

**T.C.  
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜZEYİ KAPLANMIŞ ULTRAFİLTRASYON MEMBRANLARI İLE İÇME  
SULARINDAKİ ORGANİK KİRLİTİCİLERİN ARITILABİLİRLİĞİ**

**İSMAİL HAKKI ZENGİN**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI  
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI**

**DANIŞMAN  
DOÇ. DR. MEHMET ÇAKMAKCI**

**İSTANBUL, 2014**

**T.C.**  
**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜZEYİ KAPLANMIŞ ULTRAFİLTRASYON MEMBRANLARI İLE İÇME  
SULARINDAKİ ORGANİK KİRLİTİCİLERİN ARITILABİLİRLİĞİ**

İsmail Hakkı ZENGİN tarafından hazırlanan tez çalışması 24.01.2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Tez Danışmanı**

Doç. Dr. Mehmet ÇAKMAKCI  
Yıldız Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri**

Doç. Dr. Mehmet ÇAKMAKCI  
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Neşe TÜFEKÇİ  
İstanbul Üniversitesi

Doç. Dr. Kaan YETİLMEZSOY  
Yıldız Teknik Üniversitesi

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Bu alışma, Türkiye Bilim ve Teknoloji Araştırma Kurumu'nun (TÜBİTAK) 111Y077 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

## ÖNSÖZ

---

Herşeyden önce, lisans ve yüksek lisans öğrenimim boyunca ve tezimin hazırlanması sırasında emeğini esirgemeyen, çalışmalarımda bana yol gösterip destek veren değerli danışmanım Sayın Doç. Dr. Mehmet ÇAKMAKCI'ya,

Çalışmamın her aşamasında yardımlarını, desteklerini, bilgi ve birikimlerini benden esirgemeyen değerli hocalarım Arş. Gör. Dr. Cenk DENKTAŞ'a, ve Arş. Gör. Fatma Büşra YAMAN'a,

Her zaman yanımda olan ve desteklerini hiçbir zaman eksik etmeyen sevgili arkadaşlarım; Hande TÜRKAY'a, Tuba GENÇ'e, Şenol TAHİRLER'e ve Murat GÖKTAŞ'a,

Her zaman ve her koşulda yanımda olan; destek, ilgi, anlayış ve hoşgörülerini eksik etmeyen ve bana hayatımın her alanında güç veren canım aileme,

Bana tez çalışmalarım için destek veren değerli hocalarım ve bütün çalışma arkadaşlarıma,

sonsuz teşekkürü bir borç bilir, saygılarımı sunarım.

Ocak, 2014

İsmail Hakkı ZENGİN

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
KISALTMA LİSTESİ .....	viii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ .....	xv
ÖZET .....	xix
ABSTRACT .....	xxi
<b>BÖLÜM 1</b>	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti .....	1
1.2 Tezin Amacı .....	2
1.3 Hipotez.....	2
<b>BÖLÜM 2</b>	
LİTERATÜR BİLGİLERİ.....	3
2.1 İçme Suyu Arıtımına Genel Bakış.....	3
2.2 İçme Sularının Dezenfeksiyonu .....	5
2.3 Klorla Dezenfeksiyon .....	6
2.4 Dezenfeksiyon Yan Ürünleri .....	8
2.5 Membran Prosesler .....	11
2.5.1 Membran Tarihçesi.....	11
2.5.2 Membranlar ve Sınıflandırılması .....	13
2.5.2.1 Mikrofiltrasyon (MF) .....	15
2.5.2.2 Ultrafiltrasyon (UF) .....	15
2.5.2.3 Nanofiltrasyon (NF).....	16
2.5.2.4 Ters Osmoz Membranları (RO) .....	16
2.6 Membran Kaplama Metotları.....	17
2.6.1 Daldırılmalı Kaplama (Dip Coating) Yöntemi .....	19
2.6.2 Döndürmeli Kaplama Yöntemi .....	21
2.7 Membran Kaplamada Kullanılan Adsorbentler .....	22
2.7.1 Kitosan .....	22
2.7.2 TiO <sub>2</sub> .....	23
2.7.3 Karbon Nanotüp .....	24
2.8 Membran Kaplama Çalışmaları .....	26

## BÖLÜM 3

MATERYAL VE METOT.....	32
3.1 Deney Düzenekleri .....	32
3.1.1 Membran Düzeneği .....	32
3.1.2 Daldırmalı (Dip) Kaplama Düzeneği.....	33
3.1.3 Döndürmeli (Spin) Kaplama Düzeneği.....	34
3.1.4 UV Kürleştirme Düzeneği.....	35
3.2 Analizler.....	35
3.2.1 Membran Karakterizasyonu İçin Yapılan Analizler .....	36
3.2.1.1 Temas Açısı Analizi .....	36
3.2.1.2 AFM Analizi .....	37
3.2.1.3 SEM Analizi.....	38
3.2.1.4 EDX Spektroskopisi.....	38
3.2.1.5 ATR-FTIR Spektroskopisi.....	38
3.2.2 Su Parametrelerinin Belirlenmesi İçin Yapılan Analizler .....	38
3.2.2.1 TOK ve ÇOK Analizleri.....	38
3.2.2.2 UV <sub>254</sub> Analizi .....	39
3.2.2.3 SUVA <sub>254</sub> Parametresi .....	39
3.2.2.4 THMOP ve THM Analizleri.....	39
3.2.2.5 Serbest Klor Analizi .....	43
3.2.2.6 Bulanıklık Analizi .....	43
3.2.2.7 pH, İletkenlik, Çözünmüş Oksijen (ÇO) ve Sıcaklık Analizleri .....	44
3.2.2.8 Demir ve Mangane Analizleri.....	44

## BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMA VE BULGULAR.....	45
4.1 Ham Sularının Karakteristik Özelliklerinin Belirlenmesi.....	45
4.2 Hümik Asit Çözeltisinin Hazırlanması ve Karakteristik Özelliklerinin Belirlenmesi.....	47
4.3 Kaplama Çözeltilerinin Hazırlanması .....	48
4.3.1 Kitosan Çözeltisi.....	48
4.3.2 TiO <sub>2</sub> Çözeltisi.....	48
4.3.3 Karbon Nanotüp Çözeltisi.....	49
4.4 Saf Membranların Kaplanması .....	50
4.4.1 Daldırmalı Kaplama Yöntemi .....	50
4.4.2 Döndürmeli Kaplama Yöntemi .....	51
4.4.3 UV Kürleştirme İşlemi .....	52
4.5 Ham Suların ve Hümik Asit Çözeltisinin Saf ve Kaplanmış Membranlardan Süzülmesi.....	53
4.6 Saf, Kaplanmış ve Kirli Membranların Karakteristik Özelliklerinin Belirlenmesi.....	54
4.6.1 Saf Membranların Karakteristik Özellikleri.....	55
4.6.2 Kaplanmış Membranların Karakteristik Özellikleri .....	60
4.6.2.1 Akı.....	60
4.6.2.2 Temas Açısı.....	61
4.6.2.3 AFM Mikrografları .....	62

4.6.2.4	SEM Mikrografları .....	65	
4.6.2.5	EDX Spektrumları .....	67	
4.6.2.6	ATR-FTIR Spektrumları .....	71	
4.7	Kirli Membranların Karakteristik Özellikleri .....	75	
4.7.1	Kaplanmamış Kirli Membranların Karakteristik Özellikleri.....	75	
4.7.2	Kaplanmış Kirli Membranların Karakteristik Özellikleri.....	84	
4.7.2.1	Akı.....	84	
4.7.2.2	Temas Açısı.....	86	
4.7.2.3	AFM Mikrografları .....	87	
4.7.2.4	SEM Mikrografları .....	92	
4.7.2.5	EDX Spektrumları .....	97	
4.7.2.6	ATR-FTIR Spektrumları .....	103	
4.8	Süzülen Suların Analiz Sonuçları.....	108	
4.8.1	TOK Sonuçları.....	108	
4.8.2	UV <sub>254</sub> ve SUVA <sub>254</sub> Sonuçları.....	110	
4.8.3	THMOP Sonuçları.....	111	
4.9	Sonuçların Değerlendirilmesi .....	113	
4.9.1	Membran Karakterizasyonu Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	113	
4.9.2	Su Parametrelerinin Değerlendirilmesi .....	119	
4.9.2.1	Saf Membranlardan Süzülen Suların Analiz Sonuçları .....	119	
4.9.2.2	Kaplanmış Membranlardan Süzülen Suların Analiz Sonuçları ...	119	
<b>BÖLÜM 5</b>			
<b>SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....</b>			<b>123</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>			<b>127</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>			<b>135</b>

## KISALTMA LİSTESİ

---

AAS	Atomik absorpsiyon spektrofotometresi
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
ATR-FTIR	Zayıflatılmış toplam yansıma-Fourier transform infrared spektroskopisi
CNT	Karbon nanotüp
CS	Kitosan
ÇO	Çözünmüş oksijen
ÇOK	Çözünmüş organik karbon
DOM	Doğal organik maddeler
DYÜ	Dezenfeksiyon yan ürünleri
EDX	Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi
GAC	Granüler aktif karbon
HAA	Haloasetik asit
MF	Mikrofiltrasyon
MWCO	Moleküler ağırlık ayırma sınırı
MWCNT	Çok duvarlı karbon nanotüp
MWCNT-OH	OH gruplarıyla fonksiyonelleştirilmiş çok duvarlı karbon nanotüp
NF	Nanofiltrasyon
PEG	Polietilen glikol
PES	Polietersülfon
PVDF	Polivinilidin klorür
RO	Ters osmoz
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SM	Standart metotlar
TDS	Toplam çözünmüş katı
THM	Trihalometan
TTHM	Toplam trihalometan
THMOP	Trihalometan oluşum potansiyeli
TiO <sub>2</sub>	Titanyum dioksit
UV <sub>254</sub>	254 nm dalga boyunda absorbans
UF	Ultrafiltrasyon
USEPA	Amerika Çevre Koruma Ajansı
YTÜ	Yıldız Teknik Üniversitesi



## ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1	Membran proses akış diyagramı [28]..... 12
Şekil 2.2	Daldırmalı kaplama işleminin aşamaları [40]..... 20
Şekil 2.3	Döndürmeli kaplama yönteminin adımları [47]..... 21
Şekil 3.1	Membran düzeneğinin şematik gösterimi..... 33
Şekil 3.2	Membran deney düzeneği..... 33
Şekil 3.3	Daldırmalı kaplama düzeneği..... 34
Şekil 3.4	Döndürmeli kaplama düzeneği..... 34
Şekil 3.5	UV kürleştirme cihazı..... 35
Şekil 3.6	Theta Lite optik tensiyometre cihazı..... 37
Şekil 3.7	THMOP ölçümü için hazırlanan numuneler..... 41
Şekil 3.8	Shimadzu GC-2010 Plus Gaz kromatografi cihazı..... 41
Şekil 3.9	THMOP kalibrasyonu için hazırlanan 50 µg/l'lik standart çözeltiye ait kromatogram..... 42
Şekil 4.1	Hüyük asit tozu (solda) ve çözeltisi (sağda)..... 47
Şekil 4.2	Kitosan çözeltisinin hazırlanışı: (a) Kitosan polimeri (b) %1,2 CS (w/v) çözeltisi..... 48
Şekil 4.3	TiO <sub>2</sub> çözeltisinin hazırlanışı: (a) TiO <sub>2</sub> nanotozu (b) %3 TiO <sub>2</sub> (w/v) çözeltisi..... 49
Şekil 4.4	Bandelin Sonopuls HD 2200 ultrasonik homojenizatör..... 49
Şekil 4.5	MWCNT-OH çözeltisinin hazırlanışı: (a) MWCNT-OH nanotozu (b) %0,08 MWCNT-OH/0,8 CS (w/v) çözeltisi..... 50
Şekil 4.6	Saf membranların (a) daldırmalı kaplama ve (b) döndürmeli kaplama işlemi için hazırlanması..... 50
Şekil 4.7	Daldırmalı kaplamanın yönteminin adımları..... 51
Şekil 4.8	Döndürmeli kaplama yönteminin adımları..... 52
Şekil 4.9	UV kürleştirme işlemi..... 53
Şekil 4.10	Kaplanmış membranlar: (a) kitosan ile (b) TiO <sub>2</sub> ile (c) MWCNT-OH/CS ile..... 53
Şekil 4.11	Kirli membranlar: (a) Terkos Gölü suyu süzölmüş membran (b) Melen Nehri suyu süzölmüş membran (c) hüyük asit çözeltisi süzölmüş membran..... 53
Şekil 4.12	Saf membranların temas açısı görüntüleri: (a) UP005 membranı (b) UP010 membranı (c) UP020 membranı..... 55

Şekil 4.13	Saf membranlarının AFM mikrografları: (a) UP005 membranı (b) UP010 membranı (c) UP020 membranı.....	56
Şekil 4.14	Saf membranlarının SEM mikrografları: (a) UP005 membranı (b) UP010 membranı.....	57
Şekil 4.15	Saf UP020 membranının SEM mikrografları: (a) yüzey (b) kesit.....	57
Şekil 4.16	Saf membranların ATR-FTIR spektrumları (a) UP005 membranı (b) UP010 membranı (c) UP020 membranı.....	58
Şekil 4.17	%1,2 CS (w/v) çözeltisi ile daldırmalı kaplama yöntemiyle kaplanmış UP005 membranının AFM mikrografı.....	62
Şekil 4.18	%1,2 CS (w/v) çözeltisi ile döndürmeli kaplama yöntemiyle kaplanmış UP020 membranının AFM mikrografı.....	63
Şekil 4.19	%3 TiO <sub>2</sub> (w/v) çözeltisi ile döndürmeli kaplama yöntemiyle kaplanmış UP005 membranının AFM mikrografı.....	63
Şekil 4.20	%3 TiO <sub>2</sub> (w/v) çözeltisi ile daldırmalı kaplama yöntemiyle kaplanmış UP005 membranının AFM mikrografı.....	63
Şekil 4.21	%0,08 MWCNT-OH/0,8 CS (w/v) çözeltisi ile daldırmalı kaplama yöntemi ile kaplanmış UP005 membranının AFM mikrografı.....	64
Şekil 4.22	%0,08 MWCNT-OH/0,8 CS (w/v) çözeltisi ile döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanmış UP005 membranının AFM mikrografı .....	64
Şekil 4.23	%1,2 CS (w/v) çözeltisi ile daldırmalı kaplama yöntemiyle kaplanmış UP005 membranının SEM mikrografları: (a) yüzey (b) kesit.....	65
Şekil 4.24	%1,2 CS (w/v) çözeltisi ile döndürmeli kaplama yöntemiyle kaplanmış UP020 membranının SEM mikrografları: (a) yüzey (b) kesit.....	65
Şekil 4.25	%3 TiO <sub>2</sub> (w/v) çözeltisi ile döndürmeli kaplama yöntemiyle kaplanmış UP005 membranının SEM mikrografları: (a) yüzey (b) kesit.....	66
Şekil 4.26	%3 TiO <sub>2</sub> (w/v) çözeltisi ile daldırmalı kaplama yöntemiyle kaplanmış UP005 membranının SEM mikrografları: (a) yüzey (b) kesit.....	66
Şekil 4.27	%0,08 MWCNT-OH/0,8 CS (w/v) çözeltisi ile daldırmalı kaplama yöntemi ile kaplanmış UP005 membranının SEM mikrografları: (a) yüzey (b) kesit.....	66
Şekil 4.28	%0,08 MWCNT-OH/0,8 CS (w/v) çözeltisi ile döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanmış UP005 membranının SEM mikrografları: (a) yüzey (b) kesit.....	67
Şekil 4.29	%1,2 CS (w/v) çözeltisi ile döndürmeli kaplama yöntemiyle kaplanmış UP020 membranının EDX spektrumu.....	68
Şekil 4.30	%3 TiO <sub>2</sub> (w/v) çözeltisi ile döndürmeli kaplama yöntemiyle kaplanmış UP005 membranının EDX spektrumu.....	68
Şekil 4.31	%0,08 MWCNT-OH/0,8 CS (w/v) çözeltisi ile daldırmalı kaplama yöntemi ile kaplanmış UP005 membranının EDX spektrumu.....	70
Şekil 4.32	%0,08 MWCNT-OH/0,8 CS (w/v) çözeltisi ile döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanmış UP005 membranının EDX spektrumu.....	70
Şekil 4.33	%1,2 CS (w/v) çözeltisi ile kaplanmış UP005 membranının ATR-FTIR spektrumları: (a) daldırmalı kaplama ile (b) döndürmeli kaplama ile (c) saf UP005 membranı.....	71
Şekil 4.34	%1,2 CS (w/v) çözeltisi ile kaplanmış UP010 membranının ATR-FTIR spektrumları: (a) daldırmalı kaplama ile (b) döndürmeli kaplama ile (c) saf UP010 membranı.....	71

Şekil 4.35	%1,2 CS (w/v) çözeltisi ile kaplanmış UP020 membranının ATR-FTIR spektrumları: (a) daldırmalı kaplama ile (b) döndürmeli kaplama ile (c) saf UP020 membranı.....	72
Şekil 4.36	%3 TiO <sub>2</sub> (w/v) çözeltisi ile kaplanmış UP005 membranının ATR-FTIR spektrumları: (a) daldırmalı kaplama ile (b) döndürmeli kaplama ile (c) saf UP005 membranı.....	72
Şekil 4.37	%3 TiO <sub>2</sub> (w/v) çözeltisi ile kaplanmış UP010 membranının ATR-FTIR spektrumları: (a) daldırmalı kaplama ile (b) döndürmeli kaplama ile (c) saf UP010 membranı.....	73
Şekil 4.38	%3 TiO <sub>2</sub> (w/v) çözeltisi ile kaplanmış UP020 membranının ATR-FTIR spektrumları: (a) daldırmalı kaplama ile (b) döndürmeli kaplama ile (c) saf UP020 membranı.....	73
Şekil 4.39	%0,08 MWCNT-OH/0,8 CS (w/v) çözeltisi ile kaplanmış UP005 membranının ATR-FTIR spektrumları: (a) daldırmalı kaplama ile (b) döndürmeli kaplama ile (c) saf UP005 membranı.....	74
Şekil 4.40	%0,08 MWCNT-OH/0,8 CS (w/v) çözeltisi ile kaplanmış UP010 membranının ATR-FTIR spektrumları: (a) daldırmalı kaplama ile (b) döndürmeli kaplama ile (c) saf UP010 membranı.....	74
Şekil 4.41	%0,08 MWCNT-OH/0,8 CS (w/v) çözeltisi ile kaplanmış UP020 membranının ATR-FTIR spektrumları: (a) daldırmalı kaplama ile (b) döndürmeli kaplama ile (c) saf UP020 membranı.....	75
Şekil 4.42	Terkos Gölü suyu süzölmüş saf UP005 membranının AFM mikrografı...	77
Şekil 4.43	Terkos Gölü suyu süzölmüş saf UP020 membranının AFM mikrografı.....	77
Şekil 4.44	Melen Nehri suyu süzölmüş saf UP005 membranının AFM mikrografı..	77
Şekil 4.45	Melen Nehri suyu süzölmüş saf UP020 membranının AFM mikrografı..	78
Şekil 4.46	Hümik asit çözeltisi süzölmüş saf UP005 membranının AFM mikrografı.....	78
Şekil 4.47	Terkos Gölü suyu süzölmüş saf UP005 membranının SEM mikrografıları: (a) yüzey (b) kesit.....	78
Şekil 4.48	Terkos Gölü suyu süzölmüş saf UP020 membranının SEM mikrografıları: (a) yüzey (b) kesit.....	79
Şekil 4.49	Melen Nehri suyu süzölmüş saf UP005 membranının SEM mikrografıları: (a) yüzey (b) kesit.....	79
Şekil 4.50	Melen Nehri suyu süzölmüş saf UP020 membranının SEM mikrografıları: (a) yüzey (b) kesit.....	79
Şekil 4.51	Hümik asit çözeltisi süzölmüş saf UP005 membranının SEM mikrografıları: (a) yüzey (b) kesit.....	80
Şekil 4.52	Terkos Gölü suyu süzölmüş saf UP005 membranının EDX spektrumu....	81
Şekil 4.53	Melen Nehri suyu süzölmüş saf UP005 membranının EDX spektrumu...	81
Şekil 4.54	Terkos Gölü suyu süzölmüş saf membranların ATR-FTIR spektrumları: (a) UP005 membranı (b) UP010 membranı (c) UP020 membranı.....	83
Şekil 4.55	Melen Nehri suyu süzölmüş saf membranların ATR-FTIR spektrumları: (a) UP005 membranı (b) UP010 membranı (c) UP020 membranı.....	83

Şekil 4.56	Hüyük asit çözeltisi süzölmüş saf membranların ATR-FTIR spektrumları: (a) UP005 membranı (b) UP010 membranı (c) UP020 membranı.....	84
Şekil 4.57	%1,2 CS (w/v) çözeltisi ile döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanıp Terkos Gölü suyu süzölmüş UP020 membranının AFM mikrografı.....	88
Şekil 4.58	%1,2 CS (w/v) çözeltisi ile daldırmalı kaplama yöntemi ile kaplanıp Melen Nehri suyu süzölmüş UP005 membranının AFM mikrografı.....	88
Şekil 4.59	%1,2 CS (w/v) çözeltisi ile döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanıp Melen Nehri suyu süzölmüş UP020 membranının AFM mikrografı.....	88
Şekil 4.60	%1,2 CS (w/v) çözeltisi ile daldırmalı kaplama yöntemi ile kaplanıp Melen Nehri suyu süzölmüş UP020 membranının AFM mikrografı.....	89
Şekil 4.61	%1,2 CS (w/v) çözeltisi ile döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanıp hüyük asit çözeltisi süzölmüş UP005 membranının AFM mikrografı.....	89
Şekil 4.62	%3 TiO <sub>2</sub> (w/v) çözeltisi ile döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanıp Terkos Gölü suyu süzölmüş UP005 membranının AFM mikrografı.....	89
Şekil 4.63	%3 TiO <sub>2</sub> (w/v) çözeltisi ile daldırmalı kaplama yöntemi ile kaplanıp Terkos Gölü suyu süzölmüş UP005 membranının AFM mikrografı.....	90
Şekil 4.64	%3 TiO <sub>2</sub> (w/v) çözeltisi ile döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanıp Melen Nehri suyu süzölmüş UP005 membranının AFM mikrografı.....	90
Şekil 4.65	%3 TiO <sub>2</sub> (w/v) çözeltisi ile daldırmalı kaplama yöntemi ile kaplanıp Melen Nehri suyu süzölmüş UP005 membranının AFM mikrografı.....	90
Şekil 4.66	%0,08 MWCNT-OH/0,8 CS (w/v) çözeltisi ile döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanıp Terkos Gölü suyu süzölmüş UP005 membranının AFM mikrografı.....	91
Şekil 4.67	%0,08 MWCNT-OH/0,8 CS (w/v) çözeltisi ile daldırmalı kaplama yöntemi ile kaplanıp Terkos Gölü suyu süzölmüş UP005 membranının AFM mikrografı.....	91
Şekil 4.68	%0,08 MWCNT-OH/0,8 CS (w/v) çözeltisi ile döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanıp Melen Nehri suyu süzölmüş UP005 membranının AFM mikrografı.....	91
Şekil 4.69	%0,08 MWCNT-OH/0,8 CS (w/v) çözeltisi ile daldırmalı kaplama yöntemi ile kaplanıp Melen Nehri suyu süzölmüş UP005 membranının AFM mikrografı.....	92
Şekil 4.70	%1,2 CS (w/v) çözeltisi ile döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanıp Terkos Gölü suyu süzölmüş UP020 membranının SEM mikrografları: (a) yüzey (b) kesit.....	93
Şekil 4.71	%1,2 CS (w/v) çözeltisi ile daldırmalı kaplama yöntemi ile kaplanıp Melen Nehri suyu süzölmüş UP005 membranının SEM mikrografları: (a) yüzey (b) kesit.....	93
Şekil 4.72	%1,2 CS (w/v) çözeltisi ile döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanıp Melen Nehri suyu süzölmüş UP020 membranının SEM mikrografları: (a) yüzey (b) kesit.....	93
Şekil 4.73	%1,2 CS (w/v) çözeltisi ile daldırmalı kaplama yöntemi ile kaplanıp Melen Nehri suyu süzölmüş UP020 membranının SEM mikrografları: (a) yüzey (b) kesit.....	94

Şekil 4.74	%1,2 CS (w/v) çözeltisi ile döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanıp hümik asit çözeltisi süzölmüş UP005 membranının SEM mikrografları: (a) yüzey (b) kesit.....	94
Şekil 4.75	%3 TiO <sub>2</sub> (w/v) çözeltisi ile döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanıp Terkos Gölü suyu süzölmüş UP005 membranının SEM mikrografları: (a) yüzey (b) kesit.....	94
Şekil 4.76	%3 TiO <sub>2</sub> (w/v) çözeltisi ile daldırmalı kaplama yöntemi ile kaplanıp Terkos Gölü suyu süzölmüş UP005 membranının SEM mikrografları: (a) yüzey (b) kesit.....	95
Şekil 4.77	%3 TiO <sub>2</sub> (w/v) çözeltisi ile döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanıp Melen Nehri suyu süzölmüş UP005 membranının SEM mikrografları: (a) yüzey (b) kesit.....	95
Şekil 4.78	%3 TiO <sub>2</sub> (w/v) çözeltisi ile daldırmalı kaplama yöntemi ile kaplanıp Melen Nehri suyu süzölmüş UP005 membranının SEM mikrografları: (a) yüzey (b) kesit.....	95
Şekil 4.79	%0,08 MWCNT-OH/0,8 CS (w/v) çözeltisi ile döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanıp Terkos Gölü suyu süzölmüş UP005 membranının SEM mikrografları: (a) yüzey (b) kesit.....	96
Şekil 4.80	%0,08 MWCNT-OH/0,8 CS (w/v) çözeltisi ile daldırmalı kaplama yöntemi ile kaplanıp Terkos Gölü suyu süzölmüş UP005 membranının SEM mikrografları: (a) yüzey (b) kesit.....	96
Şekil 4.81	%0,08 MWCNT-OH/0,8 CS (w/v) çözeltisi ile döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanıp Melen Nehri suyu süzölmüş UP005 membranının SEM mikrografları: (a) yüzey (b) kesit.....	97
Şekil 4.82	%0,08 MWCNT-OH/0,8 CS (w/v) çözeltisi ile daldırmalı kaplama yöntemi ile kaplanıp Melen Nehri suyu süzölmüş UP005 membranının SEM mikrografları: (a) yüzey (b) kesit.....	97
Şekil 4.83	%1,2 CS (w/v) çözeltisi ile döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanıp Terkos Gölü suyu süzölmüş UP020 membranının EDX spektrumu.....	98
Şekil 4.84	%1,2 CS (w/v) çözeltisi ile daldırmalı kaplama yöntemi ile kaplanıp Melen Nehri suyu süzölmüş UP005 membranının EDX spektrumu.....	98
Şekil 4.85	%1,2 CS (w/v) çözeltisi ile döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanıp hümik asit çözeltisi süzölmüş UP005 membranının EDX spektrumu.....	100
Şekil 4.86	%3 TiO <sub>2</sub> (w/v) çözeltisi ile döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanıp Terkos Gölü suyu süzölmüş UP005 membranının EDX spektrumu.....	100
Şekil 4.87	Terkos Gölü suyu süzölmüş saf UP020 membranının ve %1,2 CS (w/v) çözeltisi ile kaplanmış UP020 membranının ATR-FTIR spektrumları: (a) saf UP020 membranı (b) daldırmalı kaplama yöntemi ile kaplanmış UP020 membranı (c) döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanmış UP020 membranı.....	104
Şekil 4.88	Melen Nehri suyu süzölmüş saf UP005 membranının ve %1,2 CS (w/v) çözeltisi ile kaplanmış UP005 membranının ATR-FTIR spektrumları: (a) saf UP005 membranı (b) daldırmalı kaplama yöntemi ile kaplanmış UP005 membranı (c) döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanmış UP005 membranı.....	104

Şekil 4.89	Melen Nehri suyu süzölmüş saf UP020 membranının ve %1,2 CS (w/v) çöztisi ile kaplanmış UP020 membranının ATR-FTIR spektrumları: (a) saf UP020 membranı (b) daldırmalı kaplama yöntemi ile kaplanmış UP020 membranı (c) döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanmış UP020 membranı.....	105
Şekil 4.90	Hümik asit çöztisi süzölmüş saf UP005 membranının ve %1,2 CS (w/v) çöztisi ile kaplanmış UP005 membranının ATR-FTIR spektrumları: (a) saf UP005 membranı (b) daldırmalı kaplama yöntemi ile kaplanmış UP005 membranı (c) döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanmış UP005 membranı.....	105
Şekil 4.91	Terkos Gölü suyu süzölmüş saf UP005 membranının ve %3 TiO <sub>2</sub> (w/v) çöztisi ile kaplanmış UP005 membranının ATR-FTIR spektrumları: (a) saf UP005 membranı (b) daldırmalı kaplama yöntemi ile kaplanmış UP005 membranı (c) döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanmış UP005 membranı.....	106
Şekil 4.92	Melen Nehri suyu süzölmüş saf UP005 membranının ve %3 TiO <sub>2</sub> (w/v) çöztisi ile kaplanmış UP005 membranının ATR-FTIR spektrumları: (a) saf UP005 membranı (b) daldırmalı kaplama yöntemi ile kaplanmış UP005 membranı (c) döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanmış UP005 membranı.....	106
Şekil 4.93	Terkos Gölü suyu süzölmüş saf UP005 membranının ve %0,08 MWCNT-OH/0,8 CS (w/v) çöztisi ile kaplanmış UP005 membranının ATR-FTIR spektrumları: (a) saf UP005 membranı (b) daldırmalı kaplama yöntemi ile kaplanmış UP005 membranı (c) döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanmış UP005 membranı.....	107
Şekil 4.94	Melen Nehri suyu süzölmüş saf UP005 membranının ve %0,08 MWCNT-OH/0,8 CS (w/v) çöztisi ile kaplanmış UP005 membranının ATR-FTIR spektrumları: (a) saf UP005 membranı (b) daldırmalı kaplama yöntemi ile kaplanmış UP005 membranı (c) döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanmış UP005 membranı.....	107

## ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 İçme ve kullanma sularının dezenfeksiyonunda klorun kullanımı ile ilgili başlıca gelişmeler [9].....	7
Çizelge 2.2 Klorlamanın üstünlükleri ve zayıf yönleri [12].....	8
Çizelge 2.3 Dezenfeksiyon sonunda meydana gelen bazı DYÜ'ler [16].....	10
Çizelge 2.4 Membran proseslerin tarihsel gelişimi [27], [30].....	13
Çizelge 2.5 Membranların sürücü kuvvetlerine göre sınıflandırılması [27].....	15
Çizelge 3.1 Ham suların karakterizasyon için ölçülen parametreler.....	36
Çizelge 3.2 GC-2010 cihazının teknik özellikleri.....	42
Çizelge 4.1 Terkos Gölü ham sularının moleküler ağırlık dağılım analizi sonuçları....	46
Çizelge 4.2 Melen Nehri ham sularının moleküler ağırlık dağılım analizi sonuçları..	46
Çizelge 4.3 Hümik asit çözeltisinin karakteristik özellikleri.....	47
Çizelge 4.4 Saf membranların 4 bar basınçtaki saf su akıları.....	55
Çizelge 4.5 Saf membranların temas açıları.....	55
Çizelge 4.6 Saf membranların EDX analizinin sayısal sonuçları: (a) UP005 membranı (b) UP010 membranı (c) UP020 membranı.....	58
Çizelge 4.7 ATR-FTIR spektrumunda elde edilen spesifik bantlar .....	59
Çizelge 4.8 %1,2 CS (w/v) çözeltisi ile kaplanmış membranların 4 bar basınçtaki saf su akıları.....	60
Çizelge 4.9 %3 TiO <sub>2</sub> (w/v) çözeltisi ile kaplanmış membranların 4 bar basınçtaki saf su akıları.....	60
Çizelge 4.10 %0,08 MWCNT-OH/0,8 CS (w/v) çözeltisi ile kaplanmış membranların 4 bar basınçtaki saf su akıları.....	60
Çizelge 4.11 %1,2 CS (w/v) çözeltisi ile kaplanmış membranların temas açıları.....	61
Çizelge 4.12 %3 TiO <sub>2</sub> (w/v) çözeltisi ile kaplanmış membranların temas açıları.....	61
Çizelge 4.13 %0,08 MWCNT-OH/0,8 CS (w/v) çözeltisi ile kaplanmış membranların temas açıları.....	61
Çizelge 4.14 %1,2 CS (w/v) çözeltisi ile daldırmalı kaplama yöntemiyle kaplanmış UP005 membranının EDX analizinin sayısal sonuçları.....	67
Çizelge 4.15 %1,2 CS (w/v) çözeltisi ile döndürmeli kaplama yöntemiyle kaplanmış UP020 membranının EDX analizinin sayısal sonuçları.....	68
Çizelge 4.16 %3 TiO <sub>2</sub> (w/v) çözeltisi ile döndürmeli kaplama yöntemiyle kaplanmış UP005 membranının EDX analizinin sayısal sonuçları.....	69
Çizelge 4.17 %3 TiO <sub>2</sub> (w/v) çözeltisi ile daldırmalı kaplama yöntemiyle kaplanmış UP005 membranının EDX analizinin sayısal sonuçları.....	69

Çizelge 4.18 %0,08 MWCNT-OH/0,8 CS (w/v) çözeltisi ile daldırmalı kaplama yöntemi ile kaplanmış UP005 membranının EDX analizinin sayısal sonuçları.....	69
Çizelge 4.19 %0,08 MWCNT-OH/0,8 CS (w/v) çözeltisi ile döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanmış UP005 membranının EDX analizinin sayısal sonuçları.....	70
Çizelge 4.20 Yüzeyi kaplanmamış kirli membranların 4 bar basınçtaki süzüntü akıları.....	76
Çizelge 4.21 Yüzeyi kaplanmamış kirli membranların temas açıları.....	76
Çizelge 4.22 Terkos Gölü suyu süzölmüş saf UP005 membranının EDX analizinin sayısal sonuçları.....	81
Çizelge 4.23 Melen Nehri suyu süzölmüş saf UP005 membranının EDX analizinin sayısal sonuçları.....	82
Çizelge 4.24 Terkos Gölü suyu süzölmüş saf UP020 membranının EDX analizinin sayısal sonuçları.....	82
Çizelge 4.25 Melen Nehri suyu süzölmüş saf UP020 membranının EDX analizinin sayısal sonuçları.....	82
Çizelge 4.26 Hümik asit çözeltisi süzölmüş saf UP005 membranının EDX analizinin sayısal sonuçları.....	82
Çizelge 4.27 %1,2 CS (w/v) çözeltisi ile kaplanmış kirli membranların 4 bar basınçtaki süzüntü akıları.....	85
Çizelge 4.28 %3 TiO <sub>2</sub> (w/v) çözeltisi ile kaplanmış kirli membranların 4 bar basınçtaki süzüntü akıları.....	85
Çizelge 4.29 %0,08 MWCNT-OH/0,8 CS (w/v) çözeltisi ile kaplanmış kirli membranların 4 bar basınçtaki süzüntü akıları .....	86
Çizelge 4.30 %1,2 CS (w/v) çözeltisi ile kaplanmış kirli membranların temas açıları...	86
Çizelge 4.31 %3 TiO <sub>2</sub> (w/v) çözeltisi ile kaplanmış kirli membranların temas açıları...	87
Çizelge 4.32 %0,08 MWCNT-OH/0,8 CS (w/v) çözeltisi ile kaplanmış kirli membranların temas açıları.....	87
Çizelge 4.33 %1,2 CS (w/v) çözeltisi ile döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanıp Terkos Gölü suyu süzölmüş UP020 membranının EDX analizinin sayısal sonuçları.....	99
Çizelge 4.34 %1,2 CS (w/v) çözeltisi ile daldırmalı kaplama yöntemi ile kaplanıp Melen Nehri suyu süzölmüş UP005 membranının EDX analizinin sayısal sonuçları.....	99
Çizelge 4.35 %1,2 CS (w/v) çözeltisi ile döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanıp Melen Nehri suyu süzölmüş UP020 membranının EDX analizinin sayısal sonuçları.....	99
Çizelge 4.36 %1,2 CS (w/v) çözeltisi ile döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanıp hümik asit çözeltisi süzölmüş UP005 membranının EDX analizinin sayısal sonuçları.....	100
Çizelge 4.37 %1,2 CS (w/v) çözeltisi ile daldırmalı kaplama yöntemi ile kaplanıp Melen Nehri suyu süzölmüş UP020 membranının EDX analizinin sayısal sonuçları.....	101
Çizelge 4.38 %3 TiO <sub>2</sub> (w/v) çözeltisi ile döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanıp Terkos Gölü suyu süzölmüş UP005 membranının EDX analizinin sayısal sonuçları.....	101



Çizelge 4.39 %3 TiO <sub>2</sub> (w/v) çözeltisi ile daldırmalı kaplama yöntemi ile kaplanıp Terkos Gölü suyu süzölmüş UP005 membranının EDX analizinin sayısal sonuçları.....	101
Çizelge 4.40 %3 TiO <sub>2</sub> (w/v) çözeltisi ile döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanıp Melen Nehri suyu süzölmüş UP005 membranının EDX analizinin sayısal sonuçları.....	102
Çizelge 4.41 %3 TiO <sub>2</sub> (w/v) çözeltisi ile daldırmalı kaplama yöntemi ile kaplanıp Melen Nehri suyu süzölmüş UP005 membranının EDX analizinin sayısal sonuçları.....	102
Çizelge 4.42 %0,08 MWCNT-OH/0,8 CS (w/v) çözeltisi ile döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanıp Terkos Gölü suyu süzölmüş UP005 membranının EDX analizinin sayısal sonuçları.....	102
Çizelge 4.43 %0,08 MWCNT-OH/0,8 CS (w/v) çözeltisi ile daldırmalı kaplama yöntemi ile kaplanıp Terkos Gölü suyu süzölmüş UP005 membranının EDX analizinin sayısal sonuçları.....	103
Çizelge 4.44 %0,08 MWCNT-OH/0,8 CS (w/v) çözeltisi ile döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanıp Melen Nehri suyu süzölmüş UP005 membranının EDX analizinin sayısal sonuçları.....	103
Çizelge 4.45 %0,08 MWCNT-OH/0,8 CS (w/v) çözeltisi ile daldırmalı kaplama yöntemi ile kaplanıp Melen Nehri suyu süzölmüş UP005 membranının EDX analizinin sayısal sonuçları.....	103
Çizelge 4.46 Saf membranlardan süzülen suların TOK sonuçları.....	108
Çizelge 4.47 %1,2 CS (w/v) çözeltisi ile kaplanmış membranlardan süzülen suların TOK sonuçları.....	108
Çizelge 4.48 %3 TiO <sub>2</sub> (w/v) çözeltisi ile kaplanmış membranlardan süzülen suların TOK sonuçları.....	109
Çizelge 4.49 %0,08 MWCNT-OH/0,8 CS (w/v) çözeltisi ile kaplanmış membranlardan süzülen suların TOK sonuçları.....	109
Çizelge 4.50 Saf membranlardan süzülen suların UV <sub>254</sub> ve SUVA <sub>254</sub> sonuçları.....	110
Çizelge 4.51 %1,2 CS (w/v) çözeltisi ile kaplanmış membranlardan süzülen suların UV <sub>254</sub> ve SUVA <sub>254</sub> sonuçları.....	110
Çizelge 4.52 %3 TiO <sub>2</sub> (w/v) çözeltisi ile kaplanmış membranlardan süzülen suların UV <sub>254</sub> ve SUVA <sub>254</sub> sonuçları.....	111
Çizelge 4.53 %0,08 MWCNT-OH/0,8 CS (w/v) çözeltisi ile kaplanmış membranlardan süzülen suların UV <sub>254</sub> ve SUVA <sub>254</sub> sonuçları.....	111
Çizelge 4.54 Saf membranlardan süzülen suların THMOP sonuçları.....	112
Çizelge 4.55 %1,2 CS (w/v) çözeltisi ile kaplanmış membranlardan süzülen suların THMOP sonuçları.....	112
Çizelge 4.56 %3 TiO <sub>2</sub> (w/v) çözeltisi ile kaplanmış membranlardan süzülen suların THMOP sonuçları.....	112
Çizelge 4.57 %0,08 MWCNT-OH/0,8 CS (w/v) çözeltisi ile kaplanmış membranlardan süzülen suların THMOP sonuçları.....	113
Çizelge 4.58 Saf, kaplanmış ve kirli membranların temas açıları.....	114
Çizelge 4.59 Saf, kaplanmış ve kirli membranların saf su ve süzöntü akıları.....	118
Çizelge 4.60 Saf membranlardan süzülen suların analiz sonuçları.....	119

Çizelge 4.61 %1,2 CS (w/v) çözeltisi ile kaplanmış membranlardan süzölen suların analiz sonuçları.....	120
Çizelge 4.62 %3 TiO <sub>2</sub> (w/v) çözeltisi ile kaplanmış membranlardan süzölen suların analiz sonuçları.....	121
Çizelge 4.63 %0,08 MWCNT-OH/0,8 CS (w/v) çözeltisi ile kaplanmış membranlardan süzölen suların analiz sonuçları.....	122

## YÜZEYİ KAPLANMIŞ ULTRAFİLTASYON MEMBRANLARI İLE İÇME SULARINDAKİ ORGANİK KİRLETİCİLERİN ARITILABİLİRLİĞİ

İsmail Hakkı ZENGİN

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mehmet ÇAKMAKCI

5, 10 ve 20 kDa moleküler ağırlık ayırma sınırına (MWCO'ya) sahip ultrafiltrasyon membranları; kitosan, titanyum dioksit ve çok duvarlı karbon nanotüp ile kaplanmıştır. Membranların kaplama öncesi, sonrası ve filtrasyon sonrası yüzey özellikleri atomik kuvvet mikroskobu (AFM), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılımlı X-ışını (EDX) spektroskopisi, mikroyapı ve yapı özellikleri Zayıflatılmış Toplam Yansıma-Fourier Transform Infrared (ATR-FTIR) spektroskopisi ve hidrofobik ve hidrofilik özellikleri temas açısı analizleri ile belirlenmiştir. Kaplama ile membranların yüzey ile mikro yapı özelliklerinin değiştiği hidrofilik özelliklerinin arttığı görülmüştür.

Kaplanmış membranlarla İstanbul'un önemli su kaynaklarından olan Melen Nehri ve Terkos Gölü sularındaki doğal organik maddeler ile sentetik hümik asitin arıtılabilirliği bu çalışmada araştırılmıştır. Kaplanmış membranlarla organik madde ve dezenfeksiyon yan ürünü (DYÜ) giderme veriminin belirlenebilmesi için toplam organik karbon (TOK),  $UV_{254}$ ,  $SUVA_{254}$  ve trihalometan oluşturma potansiyeli (THMOP) parametreleri analiz edilmiştir. Özellikle TOK ile THMOP giderme verimleri birbirlerine yakın oranlarda gerçekleşmiştir. Kitosanla kaplanmış membranlarda Terkos Gölü suyunda %25, Melen Nehri suyunda %60 TOK giderim verimi elde edilmiştir.  $TiO_2$  ile kaplanmış membranlarda Terkos Gölü suyunda %22, Melen Nehri suyunda %59 TOK giderim verimi elde edilmiştir. Çok duvarlı karbon nanotüp ile kaplanmış membranlarda Terkos Gölü suyunda % 37 ve Melen Nehri suyunda %62 oranında en yüksek TOK giderim

verimleri elde edilmiştir. Sentetik hümik asit çözeltisinde en yüksek TOK ve THMOP'nin giderme verimi yaklaşık %91 ile kitosanla kaplanmış membranlarla elde edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Ultrafiltrasyon, Doğal organik madde, Dezenfeksiyon yan ürünleri, Membran kaplama, Polietersülfon membran, Toplam organik karbon, Trihalometan oluşum potansiyeli, Daldırmalı kaplama, Döndürmeli kaplama, Kitosan, Titanyum dioksit, Çok duvarlı karbon nanotüp, Trihalometan, Hümik asit.

**TREATABILITY OF ORGANIC MATTERS FROM DRINKING WATER SOURCES  
USING SURFACE COATED ULTRAFILTRATION MEMBRANES**

Ismail Hakkı ZENGİN

Department of Environmental Engineering

MSc. Thesis

Adviser: Assoc. Prof. Dr. Mehmet Çakmakçı

Surface of ultrafiltration membranes with 5, 10 and 20 kDa molecular weight cut-off (MWCO) were coated using chitosan, titanium dioxide and multiwalled carbon nanotubes (MWCNT). Surface morphologies of raw and coated membranes before and after filtration were observed by atomic force microscope (AFM), scanning electron microscope (SEM) and Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX). Effect of coating on microstructural characteristics of membrane was monitored by Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infra-Red (ATR-FTIR) spectroscopy analyses while contact angle values were used to determine the hydrophobicity and hydrophilicity of membranes. The analyses indicated that coating changed structure and microstructure characteristics and increased hydrophilic properties of membranes.

Coated membranes were applied for the removal of natural organic matters from Melen River and Terkos Lake in Istanbul. Additionally, performance of coated membrane for humic acids removal was tested on synthetic solution. Analyses of total organic carbon (TOC),  $UV_{254}$ ,  $SUVA_{254}$  and trihalomethane formation potential (THMOP) were performed to determine the performance of coated membranes for the removal of organic matter and disinfection by-products. In particular, decrease in TOC and THMOP values was closer each other. Chitosan coated membranes have TOC removal efficiencies with %25 from Terkos Lake and %60 from Melen River.  $TiO_2$  coated membranes have TOC removal efficiencies with %22 from Terkos Lake and %59 from Melen River. Multiwalled carbon nanotube coated membranes have the highest TOC

removal efficiencies with 37% from Terkos Lake and 65% from Melen River. However, chitosan coated membranes performed the highest TOC and THMOP removal as 91% from synthetic humic acid solution.

**Keywords:** Ultrafiltration, Natural organic matter, Disinfection by-products, Membrane coating, Polyethersulfone membrane, Total organic carbon, Trihalomethane formation potential, Dip coating, Spin coating, Chitosan, TiO<sub>2</sub>, Multiwalled carbon nanotube, Trihalometane, Humic acid.

#### 1.1 Literatür Özeti

Tüm yüzeysel ve yeraltı sularında bulunabilen doğal organik maddeler (DOM) bazı kompleks biyotik ve abiyotik reaksiyonlar sonucu meydana gelmektedir [1]. İçme suyu kaynaklarında bulunan DOM'ların yaklaşık olarak %50'sini hümik bileşikler oluşturmaktadır. Diğer %50'lik kısımda ise proteinler, amino asitler, karbonhidratlar ve karboksilik asitler bulunmaktadır. Sudaki organik maddeler renk, koku tat gibi sorunlara neden olduklarından su ihtiyacını karşılamada problem oluştururlar. Bu suların içinde barındırdıkları mikroorganizmaların dezenfekte edilmesi ve bu organik maddelerin yükseltgenmesi amacıyla klorlama yapılmaktadır. Klorlama sonucunda ise klorun suda bulunan organik maddelerle ve özellikle de hümik asitle reaksiyona girmesi sonucu potansiyel mutajenik ve kanserojenik dezenfeksiyon yan ürünleri (DYÜ) oluşmaktadır [2], [3].

Klor günümüzde içme suyu arıtımında en yaygın olarak kullanılan dezenfektandır. Klorun dünya çapında geniş kullanımının en önemli sebebi ucuz ve etkili olmasıdır. Aynı zamanda klor diğer dezenfektanlarla kıyaslandığında daha yüksek oksitleme potansiyeli ve şebeke hatlarında meydana gelen mikrobiyal kirlenmeye karşı uzun süreli koruma gibi özelliklere sahip olduğundan kullanımı en yaygın dezenfektandır [4].

Ülkemizde DYÜ'lerle ilgili Sağlık Bakanlığı tarafından düzenlenen ve 17 Şubat 2005 tarihinde yürürlüğe giren "İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik" ile standart getirilmiş ve 31 Aralık 2012 tarihinden itibaren TTHM konsantrasyonu 100 µg/L olarak belirlenmiştir [5].

Ultrafiltrasyon membran prosesi 1-100 nm arasındaki partikülleri tutmak amacıyla kullanılır. ultrafiltrasyon membranları ile genellikle koloidal maddeler, askıda katı maddeler, yüksek molekül ağırlıklı maddeler ve bakteriler giderilebilmektedir [6]. İçme sularında bulunan DOM'lar askıda ve çözünmüş halde bulunmaktadır. ultrafiltrasyon membranları ile askıda bulunan DOM'lar giderilebilirken çözünmüş halde bulunan DOM'lar giderilememektedir.

Membranların yüzeylerinin kaplama suretiyle modifikasyonu ile membranların performanslarında ve yüzey özelliklerinde artış sağlanabilmektedir. En yaygın kimyasal kaplama metodu olan sol-jel yönteminin iki alt grubu olan daldırmalı ve döndürmeli kaplama yöntemleri ile membranlar kaplanabilmektedir. Bu iki yöntemin kendine göre avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Membranlar kitosan, TiO<sub>2</sub> ve karbon nanotüp (CNT) gibi polimerlerle kaplanabilmektedir. Literatürde membranların kaplanması ve yüzey özelliklerinin incelenmesi ile ilgili çeşitli çalışmalar yapılmıştır.

## **1.2 Tezin Amacı**

İçme suyu kaynaklarında bulunan organik maddelerle klorun reaksiyonu sonucu potansiyel mutajenik ve kanserojenik halojenleşmiş dezenfeksiyon yan ürünleri (DYÜ) oluşabilmektedir. Bu çalışmada birçok arıtma tesisinde nihai dezenfektan olarak kullanılan klor ünitesi öncesinde organik maddelerin giderilmesi ve sonuçta muhtemel DYÜ oluşumunun engellenmesi hedeflenmektedir. Bu tezin amacı, klasik arıtma sistemleri ile giderilmesi güç olan DOM'ların kitosan, titanyum dioksit ve çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) ile yüzeyi kaplanmış ultrafiltrasyon membranları ile artırılabilirliğinin araştırılmasıdır.

## **1.3 Hipotez**

Ultrafiltrasyon membranları ile içme sularında bulunan askıda DOM'lar giderebilirken çözünmüş halde bulunan DOM'ların giderilmesinde ultrafiltrasyon membranları yetersiz kalmaktadır. Yüzeyi kaplanmış ultrafiltrasyon membranları ile içme suyu kaynaklarında bulunan çözünmüş haldeki DOM'ların giderilmeye çalışılması bu tezin hipotezini oluşturmaktadır.



### LİTERATÜR BİLGİLERİ

#### 2.1 İçme Suyu Arıtımına Genel Bakış

Eski medeniyetler su kaynaklarının çevresinde kurulmuşlardır. İlk zamanlarda içme suyunun kalitesi hakkında bilgi sahibi olunmadığından yerleşim yerlerinin tercihinde yeterli suyun varlığı önem arz etmiştir. Tarihi kayıtlarda suyun tadı, kokusu vb. gibi estetik problemlerinden bahsedilmesine rağmen suyun kalitesinin belirlenmesinde duyuların yetersiz kaldığının anlaşılması binlerce yıl sonra olmuştur [7].

İlk zamanlarda su arıtımında tat ve koku gibi estetik parametrelerin geliştirilmesi üzerine odaklanılmıştır. Bu parametrelerin iyileştirilmesi için geliştirilen yöntemler M.Ö. 4000'li yıllara dayanmaktadır. Eski Sanskrit ve Yunan yazıtlarında kömürle filtrasyon, güneş ışığına maruz bırakma, kaynatma ve süzme gibi su arıtma yöntemleri önerilmiştir. Tat ve görüntüye etki eden partiküller nedeniyle oluşan bulanıklık, içme amacıyla kullanılan suların arıtılmasını zorunlu hale getirmiştir. M.Ö. 1500'lü yıllarda Mısırlı'lar tarafından suda bulunan partikülleri uzaklaştırmak amacı ile alüm kullanılmış ve partiküller çöktürülmüştür. 1700'lü yıllarda partikülleri gidermek için filtrasyon etkili bir yöntem olarak kullanılmasına rağmen arıtma sonrasında su kalitesi bu dönemde ölçülemediği. 1800'lü yılların başında yavaş kum filtreleri Avrupa'da yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır [7].

1800'lü yılların ortalarında bilim adamları içme sularında çıplak gözle görülmeyen kirleticilerin olduğunu anlamışlardır. 1855 yılında, epidemiyolojist Dr. John Snow Londra'da meydana gelen kolera salgınının kanalizasyon sularının kuyu sularına bulaşmasından kaynaklandığını kanıtlamıştır. 1880 yıllarının sonunda, Louis Pasteur

hastalığa neden olan mikroskobik mikroorganizmaların su gibi taşıyıcılar ile nasıl taşındığını “germ teorisi” ile göstermiştir [7].

19. yüzyılın sonları ve 20. yüzyılın başlarında, içme suyu kaynaklarında bulunan ve hastalıklara sebep olan (patojen) mikroorganizmalar üzerine odaklanılmıştır. Bu yıllarda bilim adamları bulanıklığın sadece estetik bir problem olmadığını, fekal maddeler ve patojenlerin de bulanıklığa sebep olduklarını keşfetmişlerdir. Bunun sonucunda 1900’lü yıllarda ABD’de bulanıklığın ve aynı zamanda tifo, dizanteri ve koleraya sebep olan mikroorganizmaların giderilmesi amacıyla içme suyu arıtma tesisleri inşa edilmiştir. Bulanıklığın giderilmesi amacıyla Philadelphia gibi bazı yerleşim yerlerinde yavaş kum filtreleri inşa edilmiştir [7].

Filtrasyon, bulanıklığı gidermek için oldukça etkili bir arıtma yöntemi olmasına rağmen, 1900’lerin başlarında su kaynaklı hastalık salgınlarının azaltılmasında klor gibi dezenfektanların kullanılması büyük rol oynamıştır. New Jersey’nin Jersey şehrinde klor ilk kez ön dezenfektan olarak içme suyu arıtımında kullanılmıştır. Aynı yıllarda, ozon gibi diğer dezenfektanların kullanımı Avrupa’da başlamıştır [7].

1914 yılında ABD Halk Sağlığı Servisi tarafından belirlenen içme suyundaki bakteriyolojik parametrelerle ilgili standartlar sonucunda içme sularının kalitesiyle ilgili yasal düzenlemeler getirilmiştir. Halk sağlığı servisi bu standartları 1925, 1946 ve 1962 yıllarında güncellemiş ve genişletmiştir. 1974 yılında kabul edilen Güvenli İçme Suyu Yasası ABD’de 50 eyalette uygulamaya girmiştir [7].

1960’ların sonlarında ABD’de Halk Sağlığı Servisi tarafından belirlenen estetik problemlerin, patojenlerin ve kimyasalların dışında da içme suyu kalitesi açısından önemli olan parametreler ortaya çıkmıştır. Endüstriyel ve tarımsal gelişmeler ile insan yapımı yeni kimyasalların üretilmesinin de çevre ve halk sağlığı üzerinde olumsuz etkileri olmuştur. Bu yeni kimyasalların çoğu fabrikaların uygun arıtma yapmadan deşarjları ile su kaynaklarına ulaşmıştır. Bu yıllarda; havalandırma, çökeltme ve granüler aktif karbon adsorpsiyonu (organik kirleticilerin uzaklaştırılması amacıyla) gibi arıtma yöntemleri bilinmesine rağmen, bu proseslerin bazı kirleticileri gidermede etkili olmadığı belirlenmiştir [7].

ABD’de federal hükümet tarafından, sağlık endişeleri sebebiyle içme suyu temini ve arıtımı üzerinde çalışmalar yaptırılmıştır. 1969 yılında ABD Halk Sağlığı Servisi tarafından yapılan araştırmada mevcut sistemlerin sadece %60’ının standartları sağladığı belirlenmiştir. Araştırmada arıtma tesislerinin yarısından fazlasında dezenfeksiyon, çöktürme veya dağıtım sistemlerinde basınç (arıtma tesislerinden evlere su taşıyan borularda) eksikliğinin olduğu görülmüştür. Özellikle 500’den az kullanıcısı olan yerleşim birimlerinde bu eksikliklerin daha da fazla olduğu belirlenmiştir. 1972 yılında Louisiana’da Mississippi Nehri sularını arıtan bir arıtma tesisinin çıkış sularında 36 kimyasalın varlığı belirlenmiştir. 1973 yılında yapılan çalışmaların bir sonucu olarak, güvenli içme suyu hukuku için yeni yasal öneriler sunulmuş ve Kongre’de tartışılmıştır. 1970’lerin başında su kaynaklarının kimyasal kirlenmesi ABD Kongresinde ilgi gören çevre ve halk sağlığı konularından biri olmuştur. Artan farkındalık sonunda 1974 Güvenli İçme Suyu Yasası yürürlüğe girmiştir [7].

Zararlı mikroorganizmaların bertarafı için günümüzde filtrasyon ve klorlama yaygın olarak kullanılmaktadır. 1970’li ve 1980’li yıllarda ters ozmoz filtrasyonu gibi membran prosesler ve ozonlama gibi diğer arıtma yöntemlerinin kullanımı başlamıştır. Bu yeni arıtma yöntemleri hepatit, gastroenterit, Legionnaire hastalığı ve cryptosporidiosis gibi klora dirençli patojenlerin giderilmesinde de etkili olmuştur. Arıtma alanındaki gelişmeler neticesinde su kaynaklarında bulunan çok sayıda kimyasalın giderilmesi sağlanmıştır [7].

Günümüzde çok sayıda arıtma yöntemi/prosesi, içme suyu üretmek amacıyla kullanılmaktadır. Bununla birlikte, ters osmoz ve aktif karbon gibi ileri arıtma prosesleri de bazı içme suyu arıtma tesislerinde kullanılmaya başlanmıştır.

## **2.2 İçme Sularının Dezenfeksiyonu**

İçme sularında bulunan patojen mikroorganizmaların etkisiz hale getirilerek, suyun güvenle içilebilecek hale getirilmesi işlemi dezenfeksiyon olarak tanımlanmaktadır. İçme suyu kaynaklarında bulunan *Cryptosporidium* sp., *Giardia* sp., *Escherichia coli* ve diğer hastalık yapıcı patojen organizmaları etkisiz hale getirmek ve su yoluyla bulaşan tifo ve kolera gibi hastalıkları önlemek amacıyla dezenfeksiyon yapılmaktadır [8].

Suların güvenle içilebilmesi için başlıca iki tür mikroorganizmanın giderilmesi gerekmektedir [9]. Bunlar (1) bulaşıcı hastalıkların yayılmasına neden olan patojen mikroorganizmalar ve (2) suya renk, koku veren ve suyun estetiğini bozan organizmalardır.

Dezenfeksiyon fiziksel, kimyasal ve radyasyon ile dezenfeksiyon olmak üzere 3 şekilde yapılmaktadır. Kimyasal dezenfektanların ucuz ve kullanımının kolay olmasından dolayı kimyasal dezenfeksiyon diğer yöntemlere göre daha yaygındır. Klor ve klor bileşikleri, brom, iyot, ozon, fenoller, alkoller, ağır metal ve bileşikleri, sabun ve deterjanlar, hidrojen peroksit, potasyum permanganat ile asit ve bazlar kullanılan başlıca kimyasal dezenfektanlardır. Kimyasal dezenfektanların arasında en yaygın olarak klor kullanılmaktadır.

Isı, ışık ve ses dalgaları fiziksel dezenfektanlar olarak kullanılmaktadır. Özellikle ısı ile dezenfeksiyon maliyetli olduğundan dolayı mecburi durumlarda uygulanmaktadır. Güneş ışınları ve ultraviyole ışınları da fiziksel dezenfeksiyon etkisine sahiptir. Askıda ve yüzen katı maddeler tarafından ışık adsorbe edilebilmektedir. Bu sebeple, ilgili kirleticilerin yüksek konsantrasyonlarda bulunduğu sularda ışıkla dezenfeksiyon etkili olmamaktadır. Bazı küçük sistemlerde ultrasonik dalgalar dezenfektan olarak kullanılmaktadır. Ayrıca elektromanyetik ve farklı ışınlama türleriyle radyasyon dezenfeksiyonu sağlanmaktadır.

### **2.3 Klorla Dezenfeksiyon**

İlk çağlardan bu yana insanlığın mücadele ettiği önemli problemlerden biri de bulaşıcı hastalıklardır. 14. yüzyılda meydana gelen veba, Avrupa nüfusunun % 25'nin ölümüne yol açmıştır. 1664-1665 yıllarında Londra'da meydana gelen epidemik salgın 70.000 kişinin ölümüyle sonuçlanmıştır. 1854 senesinde kolera Londra'da birçok ölüme sebep olmuştur. Meydana gelen bu salgınlardan sonra suların filtrasyonu önem kazanmış ve suların dezenfeksiyonu konusunda çalışmalar başlamıştır [10].

Klor gazı 1774 yılında Karl W. Scheele tarafından bulunmuştur ve Humphry Davy bu elementi klor olarak isimlendirmiştir. Scheele mangan dioksiti hidroklorik asit ile ısıtığında klor gazının açığa çıktığını ve bu gazın su içinde çözündüğünü keşfetmiştir. 1805 yılında Thmos Northmore klor gazının basınç altında sarımsı amber renkte sıvı

olduğunu ve basıncın kaldırılması ile sıvı haldeki klorun yeşil bir gaz halinde hızlıca buharlaştığını keşfetmiştir [11]. Klor 18. yüzyılın ikinci yarısından bu yana suların dezenfeksiyonunda kullanılmaktadır. Ülkemizde klor 1932 yılından itibaren kullanılmaya başlanmıştır. Klorun kullanımıyla ilgili tarihsel süreç Çizelge 2.1’de özetlenmiştir [9].

Çizelge 2.1 İçme ve kullanma sularının dezenfeksiyonunda klorun kullanımı ile ilgili başlıca gelişmeler [9]

Yıl	Gelişme
<b>1870-1880</b>	Mikroorganizmaların hastalıklara neden olabileceğinin bilimsel olarak ispatlanması
<b>1896</b>	Klor ilk olarak ABD’nde Louisville şehrinde kullanılması
<b>1897</b>	Klorun İngiltere’de içme sularının dezenfeksiyonunda kullanılması
<b>1905</b>	İngiltere’deki içme sularının düzenli olarak klorlanmaya başlanması
<b>1908</b>	Klorun ABD’nin New Jersey (Boonton) ve Chicago şehirlerinde içme sularının dezenfeksiyonunda sürekli olarak kullanılmaya başlanması
<b>1909</b>	Sıvı klorun ticari olarak üretimin başlaması
<b>1912</b>	Sıvı klorun ilk kez Niagara şelalelerinden elde edilen suyun klorlanmasında kullanılmaya başlanması
<b>1915</b>	ABD’de ilk içme suyu bakteriyel standardının yayınlanması
<b>1917</b>	Kloraminli bileşiklerin ilk olarak ABD ve Kanada’da kullanılmaya başlanması
<b>1918</b>	Klor kullanımının ABD’nin 1000’den fazla şehrinde kullanılmaya başlanması
<b>1920’ler</b>	Sıvı klorun, su dezenfeksiyonunda diğer klor formlarının yerini alması
<b>1925</b>	İçme suyu bakteriyel standartlarının netleştirilmesi ve ABD’nde yasal olarak kullanılmaya başlanması
<b>1932</b>	Ülkemizde ilk olarak Terkos içme ve kullanma suyu tesislerinin Kagıthane’deki istasyonunda kireç kaymağı ile klorlama işlemine başlanması
<b>1936</b>	Ankara’da Çubuk Barajı’ndan getirilen içme ve kullanma suyunun Ziraat Fakültesi’nin arkasındaki arıtma tesislerinde (Süzgeç) gaz klorla sistematik olarak klorlanmaya başlanması
<b>1940’lar</b>	Türkiye çapında klorlama işleminin yaygınlaşmaya başlanması
<b>1960’lar</b>	Başta gelişmiş ülkeler olmak üzere dünya genelinde klorla su dezenfeksiyonunun yaygınlaşması
<b>1970</b>	Klor dioksinin içme ve kullanma sularının dezenfeksiyonunda diğer klorlu bileşiklere göre daha yaygın olarak kullanılmaya başlanması
<b>1974</b>	Klorla su dezenfeksiyonu sonucu sularda halojenli dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluştuğunun saptanması
<b>1991</b>	Uluslararası Kanser Araştırma Kurumunun klorla bağlı gelişen halojenli bileşiklerin insanlar için karsinojen olmadığını açıklaması

Klor günümüzde içme suyu arıtımında en yaygın olarak kullanılan dezenfektandır. Klorun dünya çapında geniş kullanımının en önemli sebebi ucuz ve etkili olmasıdır. Aynı

zamanda klor diğer dezenfektanlarla kıyaslandığında daha yüksek oksitleme potansiyeli ve şebeke hatlarında meydana gelen mikrobiyal kirlenmeye karşı uzun süreli koruma gibi özelliklere sahip olduğundan kullanımı en yaygın dezenfektandır [4]. Klorun bu üstünlüklerinin yanında DYÜ oluşturması, daha uzun temas süresi gerektirmesi gibi bazı zayıf yönleri de bulunmaktadır. Klorlamanın avantaj ve dezavantajları Çizelge 2.2’de verilmiştir [12].

Çizelge 2.2 Klorlamanın üstünlükleri ve zayıf yönleri [12]

Üstünlükleri	Zayıf yönleri
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Etkili bir dezenfektandır.</li> <li>• Çok iyi bilinen bir teknolojidir.</li> <li>• Bakiye klor kullanılabilir.</li> <li>• İlk yatırımı ucuzdur.</li> <li>• Klor gazından daha emniyetli olan kalsiyum ve sodyum hipoklorit kullanılabilir.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tehlikeli bir kimyasaldır.</li> <li>• Diğer dezenfektanlara göre daha uzun temas süresi gerekir.</li> <li>• Dezenfeksiyon yan ürünü oluşur.</li> <li>• Atıksuyun TDS seviyesini bir miktar artırır.</li> <li>• Cryprosporidium üzerinde etkili değildir.</li> <li>• Düşük dozajlarda, bazı virüs, spor ve cysts türleri üzerinde etkili değildir.</li> </ul>

Günümüzde klor gazı basınçlı tüplerde sıkıştırılarak sıvı halde saklanmaktadır. Bu tüplerden alınan sıvılaştırılmış klor gazı dezenfeksiyon amacı ile kullanılmaktadır. Klor ve klorlu bileşiklerin dezenfektan etkisi daha çok organizmaların yapısındaki organik bileşiklerin oksidasyonu şeklinde olmaktadır. Genel olarak dezenfektanların organizmaları tahribi ve etkisiz hale getirmeleri; sırasıyla hücre duvarlarının tahribi, hücre zarının geçirgenliğinin bozulması, hücre plazmasının yapısının değiştirilmesi ve enzimlerin inhibisyonu şeklinde meydana gelmektedir [13].

#### 2.4 Dezenfeksiyon Yan Ürünleri

Tüm yüzeysel ve yer altı sularında bulunabilen DOM’lar bazı kompleks biyotik ve abiyotik reaksiyonlar sonucu meydana gelmektedir. DOM’ların karakteristik özellikleri mevsim ve bulunduğu içme suyu açısından çok çeşitlilik gösterebilmektedir. DOM’ların doğal sularda en çok bulunan bileşeni 0,45 µm filtreden geçebilen çözünmüş ve kolloidal kısımdır [1].

İçme suyu kaynaklarında bulunan DOM'ların yaklaşık olarak %50'sini hümik bileşikler oluşturmaktadır. Diğer %50 lik kısımda ise proteinler, amino asitler, karbonhidratlar ve karboksilik asitler bulunmaktadır. Sudaki organik maddeler renk, koku tat gibi sorunlara neden olduklarından su ihtiyacını karşılamada problem oluştururlar. Bu suların içinde barındırdıkları mikroorganizmaların dezenfekte edilmesi ve bu organik maddelerin yükseltgenmesi amacıyla klorlama yapılmaktadır. Klorlama sonucunda ise klorun suda bulunan organik maddelerle ve özellikle de hümik asitle reaksiyona girmesi sonucu DYÜ'ler oluşmaktadır [2], [3].

1970'li yıllarda kütle spektrometresiyle bağlantılı gaz kromatografisi gibi analitik cihazların geliştirilmesiyle suda bulunan organik maddelerin ölçülmesi mümkün olmuştur. Ayrıca suda bulunan bu organik maddelerin bir kısmının dezenfeksiyon için kullanılan klorla reaksiyona girerek DYÜ'leri oluşturduğu da bu cihazlarla analiz edilmiştir. Ren Nehrinin arıtılmış suyunun klorla dezenfeksiyonu yapılmış ve içme suyunda DYÜ'lerinden biri olarak tanımlanan kloroform ilk olarak bu çalışma ile tespit edilmiştir [14]. Yapılan bir çalışmada, dezenfeksiyon ünitesinde klor kullanılmış, o zamana kadar asıl yan ürün olarak bilinen THM türlerinden kloroforma ilaveten diklorobromometan, dibromoklorometan ve bromoform gibi yan ürünlerin de oluştuğu belirlenmiştir [14], [15].

Yapılan bir çalışmada baraj sularında bulunan doğal organik maddelerle klorun reaksiyonu sonucu oluşan DYÜ'lerin kanserojen ve toksik oldukları belirtilmiştir [14].

Uygulanan dezenfeksiyonun türüne bağlı olarak içme suyu artımında oluşan DYÜ'leri dört gruba ayrılmaktadır. Bunlar dezenfektan kalıntıları, inorganik yan ürünler, organik oksidasyon yan ürünleri ve halojenli organik yan ürünlerdir. Oluşan dezenfeksiyon yan ürünleri ve dezenfektan kalıntıları Çizelge 2.3'te verilmiştir [16].

Çizelge 2.3 Dezenfeksiyon sonunda meydana gelen bazı DYÜ'ler [16]

Dezenfektan kalıntıları	İnorganik yan ürünler	Organik oksidasyon yan ürünleri	Halojenli organik yan ürünler
<ul style="list-style-type: none"> <li>•Serbest Klor <ul style="list-style-type: none"> <li>○ Hipokloröz asidi</li> <li>○ Hipoklorit iyonu</li> </ul> </li> <li>•Kloraminler <ul style="list-style-type: none"> <li>○ Monokloramin</li> </ul> </li> <li>•Klordioksit</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Klorat iyonu</li> <li>• Klorit iyonu</li> <li>• Bromat iyonu</li> <li>• İyodat iyonu</li> <li>• Hidrojen peroksit</li> <li>• Amonyak</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aldehitler <ul style="list-style-type: none"> <li>○ Formaldehit</li> <li>○ Asetaldehit</li> <li>○ Glioksal</li> <li>○ Hegzanal</li> <li>○ Heptanal</li> </ul> </li> <li>• Karboksilik asitler <ul style="list-style-type: none"> <li>○ Hegzanoik asit</li> <li>○ Heptanoik asit</li> <li>○ Oksalik asit</li> </ul> </li> <li>• Asimile edilebilir organik karbon</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Trihalometanlar <ul style="list-style-type: none"> <li>○ Kloroform</li> <li>○ Bromodiklorometan</li> <li>○ Dibromoklorometan</li> <li>○ Bromoform</li> </ul> </li> <li>• Haloasetik asit <ul style="list-style-type: none"> <li>○ Monokloroasetik asit</li> <li>○ Dikloroasetik asit</li> <li>○ Trikloroasetik asit</li> <li>○ Monobromoasetik asit</li> <li>○ Dibromoasetik asit</li> </ul> </li> <li>• Haloasetonitril <ul style="list-style-type: none"> <li>○ Dikloroasetonitril</li> <li>○ Bromokloroasetonitril</li> <li>○ Dibromoasetonitril</li> <li>○ Trikloroasetonitril</li> </ul> </li> <li>• Haloketonlar <ul style="list-style-type: none"> <li>○ 1,1 dikloropropanon</li> <li>○ 1,1,1 trikloropropanon</li> </ul> </li> <li>• Klorofenoller <ul style="list-style-type: none"> <li>○ 2-klorofenol</li> <li>○ 2,4 diklorofenol</li> <li>○ 2,4,6 triklorofenol</li> </ul> </li> <li>• Kloropkrin</li> <li>• Kloral hidrat</li> <li>• Siyanojen klorür</li> </ul>

Günümüzde su kaynaklarının kirliliğinin artmasıyla, kullanılan klor dozunda da artış meydana gelmiştir [17]. Klorla reaksiyon sonucu oluşan DYÜ'lerde de klor dozunun artırılmasına bağlı olarak artış meydana gelmiştir. Oluşan yan ürünlerden biri olan THM'lar üzerine oldukça fazla sayıda araştırma yapılmış ve söz konusu maddelerin sağlığa etkileri daha net bir şekilde ortaya konmuştur. THM'ların sağlığa etkisi üzerine yapılan bazı çalışmalarda mesane ve bağırsak kanserine yol açtığı [18], gebelikte düşük doğum kilosu gibi olumsuz etkilere [19], üreme ve gelişmeyle ilgili olumsuz etkilere [20], ve karaciğer, böbrek ve sinir sistemi üzerinde olumsuz etkilere sahip oldukları [21] ortaya konmuştur. Klorla dezenfekte edilen sular sadece içme amaçlı kullanılmamakta ve aynı zamanda insanların günlük temizlik ile beslenme ihtiyaçları için de



kullanılmaktadır. Bu durum da insanların THM maruziyetlerinin içme suyu kullanımı ile sınırlı kalmadığını ortaya koymaktadır [22]. Teknolojik imkanlar, arıtma teknikleri ve arıtma tesislerinin modifikasyonu ile DYÜ oluşumunun kontrolü sağlanmaya çalışılmaktadır. Klorlama noktasının yerinin değiştirilmesi en yaygın uygulanan modifikasyon yöntemidir. DYÜ'leri gidermek için zenginleştirilmiş koagülasyon uygulamaları ve kloramin kullanımı da uygulanmaktadır [23]. İçme suyu arıtma tesislerinde ön klorlama yerine halojenli DYÜ oluşturmayan klor dioksit gibi farklı dezenfektanlar kullanılarak DYÜ oluşumu azaltılabilmektedir. Ayrıca, DYÜ oluşturan öncü bileşiklerin giderilmesi, suyun kaynağında kontrolü ve farklı dezenfeksiyon stratejilerinin geliştirilip seçilmesi ile de DYÜ oluşumu kontrol altına alınabilir [24].

Ham sularda DYÜ'ler hem çözünmüş ve hem de partiküler halde bulunabilmektedir. Konvansiyonel içme suyu arıtma tesislerinde çözünmüş olan DYÜ'ler, partiküler hale dönüştürülerek çöktürme ve filtrasyon üniteleri ile giderilmeye çalışılmaktadır. Koagülasyon ve çöktürme ile %50 oranında THM miktarının azaltılması mümkün olabilir [25]. DYÜ oluşturma potansiyeli olan kirleticilerin daha fazla giderilmesi için dezenfeksiyon öncesi granüler aktif karbon (GAC) ve membran filtrasyonu arıtma ünitelerinin kullanılması ile mümkün olabilir.

Klorlama sonucu oluşan DYÜ'lerin çok az bir kısmına dair yasal sınırlandırmalar getirilmiştir. Trihalometanlar (THM), Haloasetik asitler (HAA), bromat, klorit ve klorat içme suyu standartlarında yer almaktadır [8].

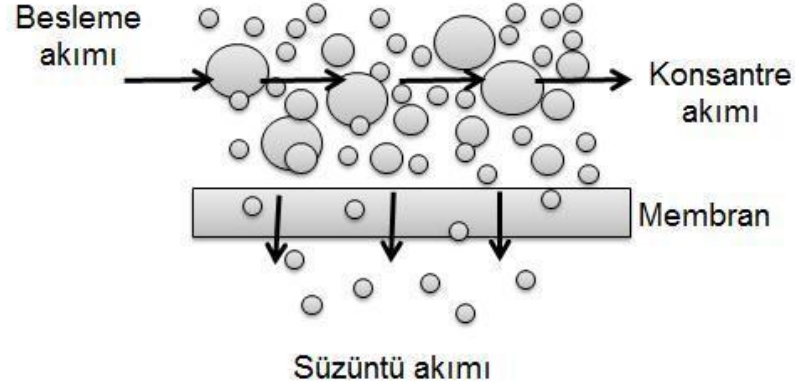
Toplam trihalometanlar (TTHM) için USEPA tarafından belirlenen maksimum kirletici konsantrasyonu 80 µg/L'dir [26]. Ülkemizde ise DYÜ'lerle ilgili Sağlık Bakanlığı tarafından düzenlenen ve 17 Şubat 2005 tarihinde yürürlüğe giren "İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik" ile standart getirilmiş ve 31 Aralık 2012 tarihinden itibaren TTHM konsantrasyonu 100 µg/L olarak belirlenmiştir [5].

## **2.5 Membran Prosesler**

### **2.5.1 Membran Tarihçesi**

Membran, iki farklı faz veya ortam arasında seçici geçirgenlik özelliği gösteren bir yapıdır (Şekil 2.1). Membranlar ile gaz ayrımı, sıvı-sıvı ayrımı ve katı-sıvı ayrımı

yapılabilmektedir. Membranlar organik veya inorganik polimer malzemelerinden üretilebilmektedir [27].



Şekil 2.1 Membran proses akış diyagramı [28]

Membranlar 18. yüzyılın ortalarında bilimsel olarak incelenmeye başlanmıştır. Fransız fizikçi Jean Antoine Nollet 1748 yılında suyun diyaframdan geçişini osmoz kelimesi ile tanımlamıştır. Bu dönemde membranların özelliklerinin anlaşılması amacıyla çeşitli çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Yarı-geçirgen seçici membranların bulunması ve gazların kinetik teorilerinin kanıtlanması bu dönemde olmuştur [27].

O dönemlerde kısıtlı imkanlar nedeniyle membran teorisinin açıklanması için doğada bulunan balık, domuz veya büyükbaş hayvanların idrar keseleri ve bağırsakları incelenmiştir [29].

Birinci Dünya Savaşı'nın ardından Avrupa'da yaşanan içme suyu sıkıntısı, ülkeleri içme sularının kalitelerini belirleme çalışmalarına yönlendirmiştir. Alman Sartorius firması tarafından laboratuvar ölçekli olarak üretilen membran filtreler membranların endüstride ilk kullanımına önyak olmuştur. Üretilen bu filtreler mikrofiltrasyonun ilk örneği sayılabilir. Millipore firmasının kuruluşu da bu döneme denk gelmektedir. Yine de endüstriyel alanda mikrofiltrasyonun kullanılabilmesi 1970'li yıllarda başlamıştır [30]. Membran proseslerinin tarihsel gelişimi Çizelge 2.4'de verilmiştir.

Çizelge 2.4 Membran proseslerin tarihsel gelişimi [27], [30]

Membran Prosesi	Ülke	Yıl	Uygulama
Mikrofiltrasyon	ABD	1920	Laboratuar kullanımı
Ultrafiltrasyon	Almanya	1930	Laboratuar kullanımı
Hemodiyaliz	Hollanda	1950	Yapay böbrek
Elektrodiyaliz	ABD	1955	Tuz giderimi
Ters Ozmos	ABD	1965	Su tuzsuzlaştırması
Ultrafiltrasyon	ABD	1971	Makromoleküllerin yoğunlaştırılması
Gaz ayrımı	ABD	1979	Hidrojen kazanımı
Pervaporasyon	Almanya, Hollanda	1982	Organik çözücülerin dehidrasyonu
Çapraz akımlı mikrofiltrasyon	Avustralya, ABD	1980	Su arıtımı
Nanofiltrasyon	ABD	1986	Su yumuşatma
Elektrodeiyonizasyon	ABD	1987	Demineralizasyon

Membranlar günümüzde endüstriyel atıksuların arıtımı ve istenilen materyallerin geri kazanımı, deniz suyunun içilebilir hale getirilmesi, gıda ve ilaç endüstrilerinde solüsyonların birbirinden ayrılması ve sağlık hizmetleri gibi pek çok alanda kullanılmaktadır [29], [31].

### 2.5.2 Membranlar ve Sınıflandırılması

Membranın seçiciliği; molekül ya da partikül boyutuna, gözenek büyüklüğüne, çözünen madde difüzyonuna ve ilgili elektrik yüküne bağlı olarak değişim göstermektedir. Bunun yanı sıra, membranların ayırma fonksiyonu; kimyasal kompozisyon, sıcaklık, basınç, besleme akımı ve membran yüzeyindeki bileşikler arasındaki çekime bağlıdır [32], [33].

Membranın kullanım amaçları [34], [35];

- ❖ Çözünmüş katı içeren sıvı veya gazdan; mikron ve mikronaltı boyutlardaki askıdaki katıların filtrasyonu,
- ❖ Sıvılardan makromolekül ve kolloidlerin giderilmesi,
- ❖ Sıvı karışımların ayrılması,
- ❖ İyonik türlerin ayrımı,
- ❖ Sudan çözünmüş ve askıdaki maddelerin uzaklaştırılması,

- ❖ İçilebilir su temini,
- ❖ Sulama suyu temini,
- ❖ Endüstrilerde tekrar su kullanımınıdır.

Koagülasyon, flokülasyon, sedimentasyon, kum filtresi, iyon değiştirme, ekstraksiyon, çöktürme ve biyolojik parçalanma gibi konvansiyonel metotlarla su ve atıksularda bulunan kirleticiler belirli bir seviyeye kadar giderilebilmektedir. Membran prosesler birçok avantajı sebebiyle konvansiyonel arıtma metotlarına alternatif olmaktadır. Membran proseslerin avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir [32], [33], [36], [37];

- ❖ Sürekli ve otomatik olarak işletilebilmesi,
- ❖ Taşınabilir olması,
- ❖ Modüler olarak kullanılabilmesi,
- ❖ Düşük alan gereksinimi,
- ❖ Nispeten düşük sermaye ve işletme maliyeti,
- ❖ Çok yüksek konsantrasyonlara uygulanabilmesi,
- ❖ İnşaat gerektirmemesi,
- ❖ Düşük sıcaklıklarda işletilebilmesi,
- ❖ Kimyasal ilavesi gerektirmemesi,
- ❖ Arıtma ünite sayısını azaltması,
- ❖ Endüstrilerde değerli ürünlerin geri kazanımı,
- ❖ Seçici ayırma özelliği,

Membran proseslerin avantajlarının yanı sıra bazı dezavantajları da vardır [38].

Bunlar;

- ❖ Konsantrasyon polarizasyonu ve membranın tıkanması,
- ❖ Düşük membran ömrü,
- ❖ Düşük akı,
- ❖ Projelendirme faktörünün daha fazla veya daha az lineer olmasıdır.

Su ve atıksu arıtımında genellikle mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve ters osmoz (RO) membranları kullanılmaktadır. Bu membranlarda sürücü güç olarak basınç kullanılmaktadır. Membranların sürücü kuvvetlerine göre sınıflandırılması Çizelge 2.5'te verilmiştir.

Çizelge 2.5 Membranların sürücü kuvvetlerine göre sınıflandırılması [27]

Membran prosesler	Faz 1	Faz 2	Hareket gücü*
Mikrofiltrasyon	Sıvı	Sıvı	$\Delta P$
Ultrafiltrasyon	Sıvı	Sıvı	$\Delta P$
Hiperfiltrasyon (HF), (RO)	Sıvı	Sıvı	$\Delta P$
Gaz seperasyonu	Gaz	Gaz	$\Delta P$
Dializ	Sıvı	Sıvı	$\Delta C$
Osmoz	Sıvı	Sıvı	$\Delta C$
Pervaporasyon	Sıvı	Gaz	$\Delta P$
Elektrodiyaliz	Sıvı	Sıvı	$\Delta E$
Termo-osmoz	Sıvı	Sıvı	$\Delta T/\Delta P$
Membran distilasyonu	Sıvı	Sıvı	$\Delta T/\Delta P$

\*Basınç farklılığı ( $\Delta P$ ), konsantrasyon farklılığı ( $\Delta C$ ), sıcaklık farklılığı ( $\Delta T$ ), elektriksel potansiyel farklılığı ( $\Delta E$ )

### 2.5.2.1 Mikrofiltrasyon (MF)

MF membran prosesi ile 0,1-10  $\mu m$  aralığındaki partikül maddeler, bakteriler, büyük koloidal maddeler, kil ve silt giderilebilmektedir. 0-2 bar aralığındaki basınçlarda işletilmektedir. MF membran prosesleri genellikle meşrubat, alkol, gıda, ilaç endüstrilerinde, saf su elde etmek için partikül uzaklaştırılmasında, metal iyonu geri kazanımında, yağlı su karışımlarının ayırımında ve atıksu arıtmada kullanılmaktadır. Ayrıca partiküllerin, koloidal maddelerin ve bulanıklığın giderilmesi amacıyla diğer membran proseslerinden önce ön arıtım prosesi olarak da kullanılmaktadır [6].

### 2.5.2.2 Ultrafiltrasyon (UF)

UF membran prosesi 1-100 nm arasındaki partikülleri tutmak amacıyla kullanılır. UF membranları ile genellikle koloidal maddeler, askıda katı maddeler, yüksek molekül ağırlıklı maddeler ve bakteriler giderilebilmektedir. 1-10 bar aralığındaki basınçlarda işletilmektedir. UF membran prosesleri genellikle gıda, süt, ilaç, tekstil, kimya (yağ-su karışımları, boya geri kazanımı), kağıt, deri endüstrilerinde kullanılmaktadır. Ayrıca RO ve NF prosesleri öncesinde ön arıtma amaçlı olarak da kullanılmaktadır [6].

### **2.5.2.3 Nanofiltrasyon (NF)**

NF membranları çapı 1 nm den büyük olan moleküllerin gideriminde kullanılmaktadır. Özellikle +2 değerlikli iyonların ve sudaki bakiye klorun organik maddelerle birleşip oluşturduğu THM bileşiklerinin sudan ayrılmasında kullanılmaktadır. Sahip oldukları membran aralık boyutları sayesinde NF üniteleri özellikle sudan sertlik giderilmesinde uygulanmaktadır. Bunun yanında sudan pestisit ve herbisitlerin giderimi, ağır metallerin ayrılması ve renk gideriminde de NF membranları kullanılmaktadır. 5-30 bar aralığındaki basınçlarda işletilmektedir. NF membranlarının endüstride; içme suyu arıtımı, tekstil ve kağıt endüstrisi atıksularından renk ve TOC giderimi, tuzlu peynir sularının arıtılması, süt endüstrisi atıksularının geri kazanılması, yüzey aktif madde içeren atıksulardaki tuzların giderimi ve şarabın alkolünün giderimi gibi uygulamaları bulunmaktadır [6].

### **2.5.2.4 Ters Osmoz Membranları (RO)**

Ters osmoz membranlarının çalışma aralığı 0,1 ile 1 nm arasında olup, RO membranları ile, membran prosesleri içerisinde en ileri ve en yüksek giderme verimlerinde iyon ve katyonları, tüm çözünmüş maddeleri ve metal iyonlarını sudan giderilebilmektedir. RO membranları bütün çözünmüş organik ve inorganik türleri ayırabilmektedir. 20-100 bar aralığındaki basınçlarda işletilmektedir. Son yıllarda membran üretiminde meydana gelen gelişmelerle birlikte düşük basınçlı ters osmoz membranları da değişik alanlarda kullanılmaya başlanmıştır. Uygulanan basınç besleme suyuna bağlı olarak 10 bara kadar düşürülmüştür. RO membranlarının içme suyu arıtımı, atıksu arıtımı, endüstriyel su üretimi, meyve suyu konsantresi (gıda endüstrisinde kullanım) gibi uygulamaları bulunmaktadır [6].

Membranlar kimyasal yapılarına göre organik ve inorganik olmak üzere iki şekilde sınıflandırılmaktadır.

Organik membranların yapısı polimer maddelerden oluşmaktadır. Polietersülfon (PES) arıtım proseslerinde kullanılan en önemli ve geniş çapta kullanıma sahip bir polimerik materyaldir. PES ve PES-tabanlı membranlar iyi mekanik özelliklerinin yanında çok iyi oksidatif, termal ve hidrolik stabiliteye sahiptir. PES membranlarının bu avantajlarının yanında bazı dezavantajları da vardır. En önemli dezavantajı membranın hidrofobik

karakterde olmasıdır. Yapılan çalışmalarda membran tıkanmasının membran hidrofobik olması ile doğrudan alakalı olduğu belirtilmiştir. Membranın tıkanması polar olmayan katıların adsorpsiyonu, hidrofobik partiküller ve bakterilerle meydana gelmektedir. Membran filtrasyonunda tıkanma ile yüksek enerji gereksinimi ortaya çıkmakta, membranın ömrü kısalmakta ve arıtım performansı düşmektedir [39].

PES membranları suda stabildir ve ayırma proseslerinde sadece bariyer görevi görmektedir. Bu nedenle ileri arıtım proseslerine uymamaktadır. Günümüzde tıkanmaya dayanıklı, biyolojik olarak daha uygun yeni materyaller geliştirilmektedir. Ancak bu alternatif materyaller stabilite açısından zayıf kalmakta ve maliyetli olmaktadır. Hidrofilik membranlar suda kabarmakta ve bu da mekanik dayanıklılığın zayıf olmasına ve akının düşmesine neden olmaktadır. PES gibi geleneksel polimerlerin tıkanmaya dayanıklı hale getirilmesi ve çeşitli spesifik özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla membran modifikasyonu iyi bir alternatif yöntem olarak ön plana çıkmaktadır [39].

## **2.6 Membran Kaplama Metotları**

İnce film kaplama yöntemleri fiziksel ve kimyasal olarak ikiye ayrılır.

Fiziksel kaplama yöntemleri buharlaştırma ve sputtering olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Kimyasal kaplama yöntemleri ise sol-jel yöntemi, anadizasyon, kimyasal buhar birikimi, elektro kaplama ve kimyasal banyo birikimi olmak üzere dört gruba ayrılmaktadır.

Sol-jel prosesi, bir sıvı faz içerisindeki katı taneciklerden oluşan kolloidal süspansiyonların (sol) ve sonrasında sürekli bir sıvı faz içerisinde üç boyutlu katı inorganik ağ yapılarının (jel) oluşması işlemidir. Kolloidal boyuttaki kristal olmayan taneciklerin kullanılarak sulu veya susuz bir ortamda, metal oksitlerin kararlı çözeltilerinin hazırlanması bu yöntemle gerçekleştirilmektedir. [40], [41], [42].

Sol-jel prosesiyle malzeme alanında cam, seramik ve nanotoz üretimi yapılabilmektedir. Sol-jel prosesiyle çok bileşenli camların hazırlanması 1950 yıllarına kadar uzanmaktadır. Çok bileşenli oksit cam kompozisyonlarının hazırlanmasındaki temel amaç, tüm bileşenlerin çözülmüş öncü bileşenlerden oluştuğu bir çözelti halinde

olması ve çözelti içerisindeki karışımın moleküler seviyede olmasından dolayı homojen ürünlerin elde edilebilmesidir [43].

Sol-jel prosesinin en geniş uygulama alanı kaplamalardır. Sol-jel prosesi ile tek veya çok bileşenli oksit kaplamalar elde edilebilir. Sol-jel prosesiyle elde edilen çeşitli kaplamalar arasında antirefleksif (düşük yansıtıcı), reflektif (yansıtıcı), fotokromik (ışıkla etkisi ile renk değiştiren), elektrokromik (elektrik etkisiyle renk değiştiren), antistatik, fotokatalitik, hidrofobik ve oleofobik kaplamalar sayılabilir.

Fiziksel buhar biriktirme ve kimyasal buhar biriktirme gibi geleneksel kaplama tekniklerine göre sol-jel prosesinin başlıca avantajları, yüksek homojeniteye veya istenilen inhomojeniteye sahip kaplamaların elde edilebilmesi, büyük veya eğimli malzemelerin basit kaplama cihazları ile kaplanabilmesi ve düşük ısı işlem sıcaklıklarının yeterli olmasıdır [44].

Sol-jel yöntemi, teknolojiye oldukça önemli bir yer tutmaktadır. Bu yöntemin en önemli avantajı ise, kaplanan filmin mikro yapısının kolayca kontrol edilebilir olmasıdır. Bu yöntem ile gözenekli yapı elde edilebilmektedir. Sol-jel yönteminin avantaj ve dezavantajları aşağıda sıralanmıştır [40].

#### **Sol-jel yönteminin avantajları;**

- ❖ Kaplanan filmin mikro yapısının kolaylıkla kontrol edilebilmesi
- ❖ Gerekli alet ve ekipman gereksiniminin az ve basit olması
- ❖ Proses ortamından kaynaklanan herhangi kirlenme oluşmaz.
- ❖ Saf kaplama yapılabilmesi
- ❖ Kaplanan malzemenin her yerinde aynı kalınlığın elde edilmesi
- ❖ Hava kirliliğinin olmaması
- ❖ Enerji tasarrufu sağlanması
- ❖ Yeni malzemelerin üretimi için uygun bir yöntem oluşu
- ❖ Her türlü geometriye sahip malzemeye uygulanabilmesi



### **Sol-jel yönteminin dezavantajları;**

- ❖ Yapının ince gözenekli olması
- ❖ Büzülme miktarının fazla olması
- ❖ İşlem süresinin uzun olması ve işleme sırasında malzeme kaybının fazla olması
- ❖ Kullanılan malzemenin sağlık açısından zararlı olabilmesi
- ❖ Üretilen tozların üretim maliyetinin yüksek olması

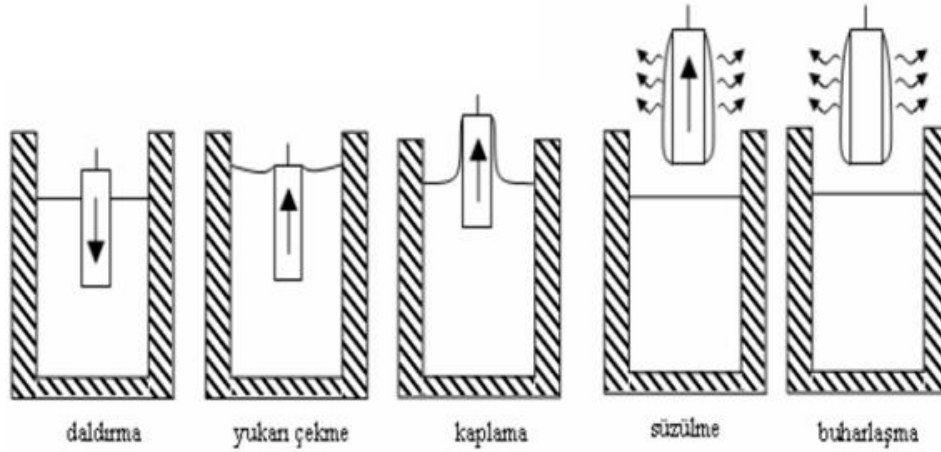
Sol-Jel yöntemi ile daldırarak kaplama (dip coating), döndürerek kaplama (spin coating), püskürterek kaplama (spray coating) ve akışkan kaplama (flow coating) ve laminar kaplama (laminar coating) teknikleri kullanılmaktadır [45], [46], [47].

#### **2.6.1 Daldırmalı Kaplama (Dip Coating) Yöntemi**

Bu yöntem sol-jel ile kaplama yöntemlerinin en önemlilerinden birisidir. Daldırarak kaplama, temel olarak bir tabakayı, solüsyon içine daldırma ve daha sonra tabakayı belirli bir hızda geri çekme ile gerçekleştirilen bir kaplama tekniğidir. Tabaka dışarı doğru çekilirken fazla solvent tabakadan ayrılır. Daha sonra solvent buharlaştırılarak ince film elde edilir. Daldırma birkaç kez tekrarlanarak daha kalın bir film elde edilebilmektedir. Tek bir daldırma ile elde edilen ideal film kalınlığı 0,1-0,45 µm arasındadır. Film bundan daha kalın olursa çözelti kurutulduğunda filmdeki yapışma kuvveti filmi taban yüzeyine paralel yönde daralmaya zorlayarak filmin kırılmasına neden olabilir. Kaplanan filmin kalınlığı yukarıya ve aşağıya hareket eden tabakaları ayıran streamline çizginin durumuyla ilişkilidir. Film kalınlığını ve streamline'ın durumu film kaplama bölgesindeki 6 kuvvet tarafından kontrol edilir [41], [47], [48]. Bunlar;

- ❖ Viskozite nedeniyle hareketli taşıyıcının yukarıya doğru çekme kuvveti,
- ❖ Yerçekimi kuvveti,
- ❖ Sıvının konkav meniskus eğrisinde yüzey gerilimi bileşke kuvveti,
- ❖ Kaplama bölgesine gelen sıvının sınır tabakasının eylemsizlik kuvveti,
- ❖ Yüzey gerilim gradyanı ve
- ❖ Ayırma ve birleştirme basıncıdır.

Daldırmalı kaplama yöntemi beş aşamada gerçekleşir. Bunlar; daldırma, çıkarma, kaplama, akıtma ve buharlaştırmadır (Şekil 2.2). Alkol gibi uçucu çözeltilerde buharlaştırma aşaması çıkarma, kaplama ve akıtma adımlarında da olmaktadır. Süzülme aşamasında süzülemeyen sol damlacıkları buharlaşarak uçar. En son olarak taşıyıcı üzerinde kalan sol, fırınlama işlemi sonucu film haline dönüşmektedir [40], [47], [48].



Şekil 2.2 Daldırmalı kaplama işleminin aşamaları [40]

Daldırmalı kaplama tekniğinin avantajları şunlardır:

- ❖ Her şekil ve boyuttaki numunelerin kaplaması yapılabilmektedir (Tüp, boru çubuk gibi farklı geometriye sahip numuneler kolaylıkla kaplanabilir).
- ❖ Düzgün kalınlık elde edilebilir ve kalınlık kontrol edilebilir.
- ❖ Katkı miktarını minimum düzeyde tutmak daha kolaydır.
- ❖ Çözücü veya çözeltinin özelliklerine çok duyarlı değildir.
- ❖ Fazla miktarda numune aynı anda ekonomik bir şekilde kaplanabilir.
- ❖ Kolay bir yöntem olduğundan maliyeti daha ucuz olabilir.

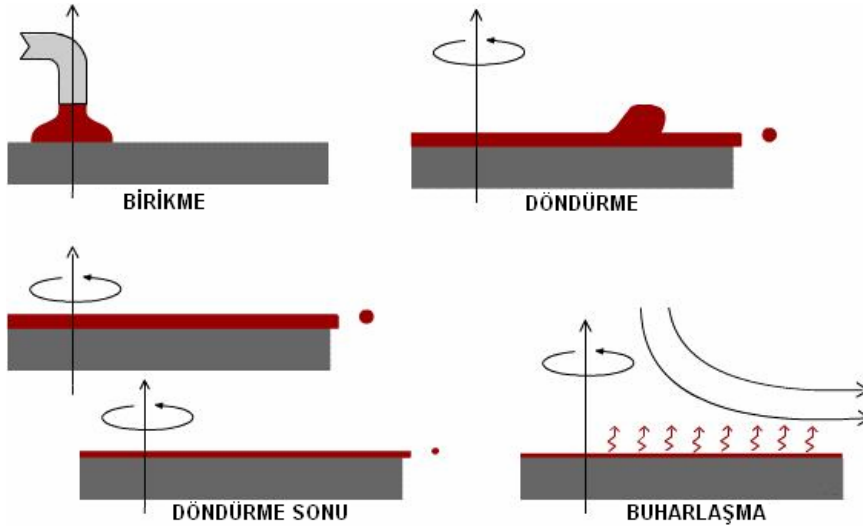
Daldırmalı kaplama tekniğinin dezavantajları şunlardır:

- ❖ Özellikle büyük taşıyıcılar için büyük miktarda çözelti gereklidir. Çözelti pahalı ise veya çözelti sabit değilse bu yöntem elverişli değildir.
- ❖ Çapraz katkısından dolayı çok katmanlı sistemler için çok iyi bir yöntem değildir.

- ❖ İşlem sırasında numunenin her iki tarafı kaplandığından sadece bir tarafa kaplama yapılmak istendiğinde diğer yüzün maskelenmesi gerekmektedir [40].

### 2.6.2 Döndürmeli Kaplama Yöntemi

Döndürerek kaplama yöntemi ince film uygulamaları için uzun yıllardır kullanılmaktadır. Bu yöntem ilk olarak 1958'de Emslie ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. Bu yöntem ile viskoz halde bulunan sıvının kaplanacak yüzeyin merkezine damlatılması ve sonra yüzeyin yüksek dönme hızlarında döndürülmesi sonucu merkezkaç kuvvetinin etkisiyle yayılması şeklinde kaplama yapılmaktadır. Bu kaplama yönteminde, malzemenin kompozisyon ve kimyasal yapısını bozan vakum, yüksek sıcaklık gibi proseslere gerek yoktur. Kaplama kalınlığı nanometre (nm) boyutundan mikrometre ( $\mu\text{m}$ ) boyutuna kadar değişiklik göstermektedir. Kaplanan malzemenin kaplama kalitesi ve özellikleri, kaplanacak sıvının reolojik parametrelerine (en önemlisi sıvının Newtonian rejimde olmasına), kuruma hızına, katı miktarına ve açısal hız ile dönme süresi gibi işlem şartlarına bağlıdır [45], [49]. Kaplama işlemi genel olarak dört adımdan oluşmaktadır (Şekil 2.3).



Şekil 2.3 Döndürmeli kaplama yönteminin adımları [47]

## 2.7 Membran Kaplamada Kullanılan Adsorbentler

### 2.7.1 Kitosan

Kitosan (CS), kitinin deasetilasyonu ile elde edilen bir polisakkarittir. Kitin, selülozdan sonra dünyada en çok bulunan ikinci doğal biyopolimerdir. Aynı zamanda doğal olarak en çok "amino şeker" içeren polisakkarittir. Kitin; kabukluların, böcek dış iskeletlerinin, mantar hücre duvarlarının, fauna veya planktonların bir bileşeni olarak da bulunabilmektedir [50], [51], [52], [53].

Kitosan, kitine göre daha reaktif olmakla birlikte toz, film, lif ve bunun gibi pek çok formda üretilmektedir. Bu yüzden ticari uygulamaların büyük çoğunluğunda kitin yerine kitosan kullanılmaktadır [50], [52].

Kitin ve kitosanın azot oranı %5-8 arasındadır ve bu nedenle ticari olarak büyük ilgi görmektedirler. Bu yüksek azot oranı kitini yararlı bir şelat ajanı yapmaktadır. Kitin, kitosan ve selüloz gibi doğal polimerlerin reaktiviteleri ve işlenebilirlikleri sınırlıdır. Kitin ve kitosan biyoyuşabilirlik, biyobozunabilirlik, toksik olmama ve adsorpsiyon gibi özellikleri sayesinde uygun fonksiyonel malzemeler olarak tavsiye edilmektedirler [50], [52].

Kitosan; biyoyuşabilirlik, antibakteriyel, antifungal ve antitumoral etki, hemostatik, ağır metal, protein ve yağ adsorpsiyonu, biyolojik bozunabilirlik gibi özellikleri sebebiyle birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu kullanım alanlarının başında kontrollü ilaç salınımı, biyosensör uygulamaları, hücre kültürü, gıda ve su arıtım sistemleri yer almaktadır [50], [52].

Su arıtım sistemlerinde en çok kitosanın ağır metal bağlama özelliğinden yararlanılmaktadır. Kitosan paladyum, altın, nikel, çinko, bakır, krom, kurşun, mangan ve gümüş gibi metalleri bağlayabilmektedir [50], [51], [52], [53].

Selüloz, dekstran, pektin, aljinik asit, agar, agaroz ve karragenan gibi pek çok doğal polisakkaritin aksine yalnız kitin ve kitosan son derece bazik yapıdadır. Nötr veya bazik pH'da, kitosan serbest amino grupları içerir ve suda çözünmez. Asidik pH'da ise, kitosan amino fonksiyonlarının protonlaşmasından dolayı suda çözünür. Çözünürlük, serbest amino ve N-asetil gruplarının dağılımına bağlıdır. Kitosan asidik pH'da doğrusal bir

elektrolittir. Kitosan asetik asit, formik asit gibi seyreltik asitlerde çözünebilmektedir [50], [52].

Geniş hidrojen bağına sahip polisakkaritlerin tipik bir davranışı olarak kitosan erimeden önce bozunmaktadır. İşlevselliklerinin korunabilmesi için kitin ve kitosanın uygun bir çözücü sisteminde çözülmesi gerekmektedir. Her çözücü sistemi için, polimer konsantrasyonu, pH, karşı-iyon konsantrasyonu ve sıcaklığın viskozite üzerindeki etkileri bilinmelidir [50], [52].

### 2.7.2 TiO<sub>2</sub>

Titanyum, 1791'de amatör jeolog ve papaz olan William Gregor tarafından bir mineralde keşfedilmiştir. Gregor, Manacan bölgesi yakınlarındaki akarsuda siyah kumlar bulmuş ve kumların miknatısla etkilendiğini farketmiştir. Gregor'dan bağımsız olarak Alman kimyager Martin Heinrich Klaproth 1795'de Macaristan'da bir rutilde oksidi yeniden keşfetmiştir. Klaproth oksidin yeni bir element içerdiğini bulmuş ve elemente titanyum ismini vermiştir [42], [54].

TiO<sub>2</sub>, kristal ve amorf yapı ile anataz, rutil ve brukit olmak üzere başlıca üç polimerik kristal yapıda bulunmaktadır. Anataz ve rutil tetragonal yapıda iken brukit ortorombik yapıya sahiptir. Hepsi oktahedral TiO<sub>6</sub> yapısını içermektedir, fakat bağ bağlanmaları farklıdır ve bu da fazların farklılığını göstermektedir [41], [42].

Rutil yapısı, 2 ile 12 lineer zincirin birleşmesiyle oluşmaktadır. Bu lineer zincirlerin köşelerindeki oksijen atomlarının birleşmesiyle tetragonal yapı oluşmaktadır. Anataz yapısında, köşelerde oksijen atomu yoktur ve 4 kenarı da tetragonaldır. Brukit kristal yapısında ise 3 kenarı oktahedron yapıdadır [41], [42].

TiO<sub>2</sub> yarı iletkenlerdir ve geniş bant aralığı ile yüksek kırma indisine sahiptir. Dalga boyu spektrumu geniş bir aralıktadır ve yüksek bir geçirgenliğe sahiptir. TiO<sub>2</sub>'yi diğer yarı iletkenlerden üstün kılan bir özelliği ise foto katalizör olarak benzersiz oluşudur [41], [42].

Rutil TiO<sub>2</sub>, yüksek dağılma etkisinden dolayı UV ışığa karşı korumaya sahip beyaz renkli pigmenttir. Rutil modifikasyonu TiO<sub>2</sub>'in en kararlı termodinamik yapısı olmaktadır [56].

Anataz formundaki  $TiO_2$ , gaz sensörü, pigment ve zararlı kimyasalların parçalanmasını sağlayan fotokatalizör olarak kullanılmaktadır. Katalizör, tepkime hızını arttırarak tepkimenin kısa zamanda dengeye gelmesini sağlayan ve tepkime sonucunda kendisi değişime uğramayan maddedir. Bu tepkimeyi ışık ile gerçekleştiren katalizörlere ise fotokatalizör denilmektedir [41], [42].

Brukit, rutil ve anataz'ın polimorfudur. Kor haline gelene kadar ısıtıldığında rutil'e dönüşmektedir.

1969'da Honda-Fujishima tarafından titanyum dioksit elektrotun suyu bileşenlerine ayırdığı keşfedilmiş ve 1977'de su içindeki siyanürün aynı yöntemle ayrıştırılabileceği belirlenmiştir. Bu çalışma ile  $TiO_2$ 'nin organik atıklardan dolayı oluşan çevre problemlerinin minimize edilmesinde önemli bir katkısının olacağı düşünülmektedir.  $TiO_2$  zararlı organik bileşikleri karbon dioksit ve su gibi bileşiklere dönüştürmektedir. Aynı zamanda foto aktivite sırasında yüzey üzerinde korozyon meydana geldiğinden özellikle otomotiv ve inşaat sektöründe aynalarda, camlarda ve benzer yapılarda kendini temizleyen yapılar olarak kullanılmaktadır [42].

$TiO_2$  ucuzdur ve verimi yüksektir, atık suların toksitesini gidermede çok etkilidir. Uygun yüzeylere uygulanabilmektedir. Kataliz işlemi çevre şartlarında meydana gelmektedir. Foto katalizlenme esnasında ara ürün yoktur. Substratların oksitlenmesi sonucu  $CO_2$  oluşmaktadır. Toz halindeki  $TiO_2$ 'in suya katılmasıyla veya bir yüzey üzerine kaplanması ile suyun kirlilik özelliklerinin iyileştirilmesi gerçekleştirilebilmektedir. Fotokatalizleme ile aynı zamanda renk, koku, tat giderme, bakteri ve virüslerin giderilmesi sağlanabilmektedir [56].

### **2.7.3 Karbon Nanotüp**

Sıcak karbon buharının yoğunlaştırılması sonucu 60 ya da daha fazla karbon atomunun birleşmesi ile futbol topu şeklindeki moleküllerin (fulleren) oluştuğu 1985 yılında keşfedilmiştir. Bu keşfin ardından çok sayıda laboratuvarlarda benzer çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Elektron mikroskobu uzmanı Sumia Iijima 1991 yılında fullerenlerin ark boşalımı sentezi sırasında katotta biriken malzemeyi incelemesi ile ilk tüp şeklindeki molekülleri bulmuştur [57]. Aynı laboratuvarında çalışan Thomas Ebbeson ve Pulickel Ajayan adlı araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalarda çeşitli ark boşalımı koşulları

altında büyük miktarlarda karbon nanotüp üretilebileceği belirlenmiştir. Bu metotla çok katmanlı karbon nanotüp üretimi gerçekleştirilebilmektedir. Tek katmanlı nanotüpler ancak 1993 yılında üretilebilmiştir. 1996 yılında Rice Üniversitesi tarafından tek katmanlı karbon nanotüplerin üretilebilmesi için daha etkin bir metot bulunmuştur ve bu metot karbon nanotüp üretim teknolojisinde öncü rol oynamıştır. Rice Üniversitesi'nde 1200 °C sıcaklığa sahip fırında lazer buharlaştırmasıyla tek katmanlı karbon nanotüp elde edilmiştir [58].

1 nm'den küçük çaplı karbon atomlarının silindirik şeklindeki tüp biçiminde şekillenmesi sonucunda karbon nanotüpler oluşmaktadır. Karbon nanotüplerin uzunlukları birkaç nanometreden birkaç mikrona kadar olabilmektedir ve sadece karbon atomlarından meydana gelmektedir. Nanotüpler silindirik eşmerkezli kabukların birleşmesiyle oluşan yapılardır [58]. Günümüzde ark boşalım, lazer buharlaşma ve kimyasal buhar birikimi yöntemleri ile karbon nanotüpler üretilmektedir.

Tek duvarlı karbon nanotüpler her iki ucu kapatılmış grafit tüpleri şeklindedir ve 1-2 nm aralığında değişen [59], gauss dağılımı gösteren çap değerlerine sahiptir [60]. Ancak, zeolit gözenekleri içerisinde sentezlenmeleri ile 0,4 nm'a kadar küçük çaplı tek duvarlı nanotüpler de üretilebilmektedir. Tek duvarlı karbon nanotüpler birbirlerine Van der Waals kuvvetleri ile tutunurlar [61] ve paketlenmiş kristalli demetler halinde bulunurlar. Tek duvarlı karbon nanotüpler bükülebilir, düzleştirilebilir veya kırılmadan küçük daireler haline getirilebilir.

Farklı çaplardaki tek duvarlı karbon nanotüplerin iç içe geçmiş hali çok duvarlı karbon nanotüpleri (MWCNT) oluşturmaktadır. Çok duvarlı karbon nanotüpler ikiden fazla grafen çepere sahiptir. İç çapları 5 nm ve dış çapları ise yaklaşık 15 nm mertebesinde-dir. Kuramsal hesaplamalarla çok duvarlı karbon nanotüpler arası mesafenin 0,339 nm olduğu tespit edilmiştir. Çok duvarlı karbon nanotüplerde komşu duvarlar arası etkileşimlerin az olduğu ve duvarların birbirlerinden bağımsız dönme ve öteleme hareketleri yapabileceği belirtilmektedir [60].

## 2.8 Membran Kaplama Çalışmaları

Membranların yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi ve performanslarının geliştirilmesi amacıyla farklı kimyasallar ve değişik kaplama yöntemleriyle membran yüzeylerinin kaplanmasıyla ilgili çalışmalar yapılmıştır.

Morfolojik özelliklerinin iyileştirilmesi ve arıtma performansının artırılması amacıyla farklı yöntemlerle poliethersülfon (PES) membranların yüzeyi kaplanmıştır.

Idris vd. [62], tarafından yapılan çalışmada PES UF membranı farklı moleküler ağırlıklardaki polietilen glikol (PEG) ile kaplanmıştır. Kaplama sırasında PES malzemesi N,N-dimetilformamit solventi içerisinde birkaç saat süreyle çözülerek hazırlanan macun 80 °C'de sürekli karıştırılırken farklı moleküler ağırlıklardaki PEG'ler ilave edilerek homojenleştirilmiştir. Macun karışımı cam şişe içerisinde bekletilmiş ve birkaç saatlik ultrason ışınımı ile çözelti içindeki hava kabarcıkları giderilmiştir. Oda sıcaklığında, macun karışımı bıçak yardımıyla temiz bir cam yüzeye yayılmıştır. Döküm sonrasında cam yüzey ve döküm oda sıcaklığında distile suya daldırılmış ve su banyosunda bekletilmiştir. PEG 200 ile elde edilen kompozit membranda membran yapısındaki makro boşlukların azaldığı fakat PEG 400 ve PEG 600 ile elde edilen kompozit membranların makro boşluklarının sayısı ve boyutlarının arttığı tespit edilmiştir. PEG'in moleküler boyutu arttıkça membran yüzeyinin pürüzlülüğünün arttığı ve bunun da akıyı arttırdığı belirtilmiştir.

Li vd. [63], tarafından yapılan çalışmada hazırlanan üç farklı poli terpolimer çözeltisi N-metil-2-pirolidon çözücüsü kullanılarak döndürmeli kaplama yöntemiyle PES membranın yüzeyine kaplanmıştır. Daha sonra bakiye solventin uzaklaştırılması için membran distile su ile yıkanmıştır. İşlem sonrasında yüzey kaplamasının kalınlığı 60-70 µm olarak tespit edilmiştir. PES membranın yüzeyinin kaplanması ile hidrofilik özelliğinin arttığı ve protein adsorpsiyonunda azalma olduğu belirtilmiştir.

Lee vd. [64], tarafından yapılan çalışmada kitosan %2'lik asetik çözeltisinde çözülerek PES'ten imal edilmiş UF membranının yüzeyi kaplanmıştır. Hazırlanan kitosan çözeltisi UF membran üzerine tailor-makine ile kaplandıktan sonra 60 °C'de 24 saat süreyle kurutulmuştur. Kurutma sonrası membran, methanol+sülfürik asit banyosuna daldırılmıştır.



Mathew vd. [65], tarafından yapılan çalışmada da PES membranın yüzeyi de kitosan ile kaplanmıştır.

Chunxiu ve Bai [66], tarafından yapılan çalışmada döndürerek kaplama yöntemiyle selüloz asetat membran üzerine kitosan kaplanmıştır. Selüloz asetat konsantrasyonunun artışıyla birlikte membranın porozite ve yüzey gözenek boyutu azalırken spesifik yüzey alanı artmıştır. Kitosan konsantrasyonunun artmasıyla birlikte porozitede önemli bir değişiklik gözlenmemiş ancak gözenek boyutunda azalma gözlenmiştir. Selülöz asetatın kitosanla kaplanması ile yüzey alanının 18,6 m<sup>2</sup>/g'dan 23,5 m<sup>2</sup>/g'a çıktığı ve bunun da sulu çözeltiden Cu ve bovin serum albumin adsorplanma verimini önemli oranda arttırdığı gözlenmiştir.

Padaki vd. [67], tarafından yapılan çalışmada tuz giderimi için kitosan ile kaplanmış membran kullanılmıştır. Membranın hazırlanmasında polipropilen destek (Cranemat KC) ve kitosan (%75 deasetilasyon) kullanılmıştır. Destek tabakası üzerinde membran üretilirken TPS (temperature induced phase separation) yöntemi kullanılmıştır. Kitosan %2'lik asetik asit çözeltisi içinde çözündürüldükten sonra karışım çözeltisi G3 kum filtresinden süzölmüş ve polipropilen destek yüzeyine yayılarak 80 °C'de 48 saat süreyle kurutulmuştur. Kurutma sonrası membranda bulunan bakiye asetik asiti nötrale etmek için % 4'lük NaOH çözeltisine membran bir saat süreyle daldırılmış ve distile suyla yıkanmıştır. Bu işlem yıkama suyunun pH'sı 7 oluncaya kadar devam etmiştir. Oda sıcaklığında 48 saat süreyle kurutulan membran 3500 mg/L NaCl içeren çözeltilerle laboratuvar deneylerine tabi tutulmuştur. Kitosan ile kaplanmış membranın SEM incelemesinde polipropilen membran üzerine dökölen kitosanın membranın boşluklarına nüfuz etmediği ve yüzey üzerindeki ikincil bir tabaka oluşturduğu belirlenmiştir. Ayrıca yapılan termal analizde iki farklı membran yüzeyinin varlığı tespit edilmiştir. Hazırlanan membranın temas açısı 77,77° olarak ölçölmüştür. Hesaplanan hidrolik geçirgenlik ve dielektrik sabitlerinin değerlerine göre hazırlanan membran nanofiltrasyon özelliğinde olduğu tespit edilmiştir. Kaplama ile membranın yapısındaki NH<sub>2</sub> düşük pH'da pozitif yüklü hale gelmiş ve membran yüzeyi hidrofilik özellik kazanmıştır. Membran yüzeyindeki pozitif yükün katyon değişimi sonrasında düşük pH'da en yüksek tuz ayırımı gerçekleşmiştir. Bazik koşullarda ise NH<sub>2</sub> serbest kaldığı için

tuz giderimi düşük seviyelerde kalmıştır. pH 5'de, membran 43 L/m<sup>2</sup> saat akı ile %45 tuz giderimi sağlarken pH 11'de 5 L/m<sup>2</sup>.saat akı ile 12 % tuz giderimi sağlamıştır.

Wang vd. [68], tarafından yapılan çalışmada membranın hidrofilik özelliğini geliştirmek ve biyolojik kirlenmesini azaltmak için ortalama gözenek çapı 0.5 µm ve ağırlığı 110 g/m<sup>2</sup> olan membran yüzeyi kaplanmıştır. İlk önce yapısal stabilitenin artması için orijinal membran ozonlanmıştır. Yüzey modifikasyon veriminin ozonlama süresi ile arttığı tespit edilmiştir. Beş dakikadan daha kısa süreli ozonlama ile membran yüzeyinde önemli bir değişiklik gözlenmez iken beşinci dakikadan sonra ise C-O-C ve >C=O oluşumları gözlenmiştir. Ayrıca ozonlama süresinin artışıyla özellikle 15. dakikadan sonra katı-sıvı ara yüzeyinde oluşan temas açısında hızla azalma gözlenmiştir. Ozonlama süresinin artışıyla birlikte daha fazla oksijen atomunun yapıya girişi gerçekleşmiş fakat aşırı ozonlama ile polipropilen membran omurgasına ozon katılımı ile membranda mekanik kırılmalar oluşmuştur. Araştırmada 15 dakikalık ozonlama optimum süre olarak belirlenmiştir. FTIR ve SEM analizleriyle kitosan kaplama ile membranın hidrofilik özelliklerinde iyileşme olduğu tespit edilmiştir. PEG kullanılarak kitosan matriks yapısında gözenekler oluşturulmuştur. Modifikasyonun sadece dış yüzeyde olduğu ve yüzey kaplama ile gözenek boyutunun küçüldüğü belirlenmiştir. Hücre boyanması ile yapılan incelemede kaplanmamış membrana kıyasla yüzeyi kaplanmış membran yüzeyinde çok daha az biyofilm oluşumu gözlenmiştir.

Zhao vd. [69], tarafından yapılan çalışmada PES-MF membranının yüzeyi kitosan ile kaplanmıştır. Kitosan %1.5'lük asetik asit çözeltisi içerisinde çözüldükten sonra G4 kum filtresinden süzölmüş ve membran kitosan çözeltisine daldırılmış ve 1 saat bekletilmiştir. 3 saat süreyle 60 °C'de kurutulduktan sonra %2'lik NaOH çözeltisine 15 dakika daldırılarak nötrale edilmiştir. Kuruma sonrası hacimce %20'lik glutaraldehit çözeltisinde 25 °C'de 5 dakika daldırılarak çapraz bağlanma gerçekleştirilmiştir. Sonra saf su ile yıkanan membran su içerisinde bir gece bekletilmiştir.

Boributh vd. [70], tarafından yapılan çalışmada 0,22 µm düz polivinilidinden florür (PVDF) membranı üç farklı yöntemle membran yüzeyine kaplanmıştır. Daldırılmalı kaplama yönteminde membran konsantrasyonu belli kitosan çözeltisi içerisinde belirli bir sürede daldırılmıştır. Akış yönteminde ise 2 bar basınç altında kitosan çözeltisi membran

modülüne beslenmiştir. Üçüncü yöntemde eşit süreli iki kademeli işlemde kombine yöntem kullanılmıştır. Birinci kademedede 2 bar basınçta kitosan membrana beslenmiş ve ikinci kademedede basınçsız ortamda kitosanın membran yüzeyine akışı sağlanmıştır. Her üç yöntem sonrasında modifiye membranlar vakumlu fırında 45 dakika süreyle 60 °C'de kurutulmuştur. Kurutma sonrasında nötralizasyon için 1 M NaOH 30 dakika süreyle filtre edilmiş ve sonra %50 etanol çözeltisi ile kalıntı NaOH çözeltisi giderilmiştir. En sonunda distile su ile 30 dakikalık yıkama sonrasında 25 °C de kurutulmuştur.

Tsai vd. [71], tarafından yapılan çalışmada polisülfon ve N-metil-2-pirolidon karıştırılarak elde edilen homojen karışım bir gece bekletildikten sonra daldırma yöntemiyle 1 atm basınç altında hollow-fiber membran üretilmiştir. Daha sonra yine daldırma yöntemiyle %2'lik asetik asit içerisinde çözülen kitosan membran dış yüzeyine kaplanmıştır.

Kaplama sonrası membran yüzeyindeki değişiklikler çeşitli analiz yöntemleriyle incelenebilmektedir.

Boributh vd. [70], tarafından yapılan çalışmada yüzeyi kaplanmış membranın FTIR analizinde kitosana özgü 6 pik belirlenmiştir. 900 ve 1150  $\text{cm}^{-1}$  pikleri –N–H ve C–O–C bağlarına, 1030 ve 1050  $\text{cm}^{-1}$  pikleri –C–O yapısına ait olduğu ayrıca 1590 ve 1650  $\text{cm}^{-1}$  piklerinin ise N–H amino grubuna ve N-asetil grubundaki C-O yapısına ait olduğu belirtilmiştir.

Lee vd. [64], tarafından yapılan çalışmada ise 1650 ve 1550  $\text{cm}^{-1}$ 'de oluşan piklerin tipik kitosan pikleri olduğu tespit edilmiştir.

Li vd. [72], tarafından yapılan çalışmada 1630–1650  $\text{cm}^{-1}$  piklerinin karbonil grubuna (–C=O) ve 1700–1730  $\text{cm}^{-1}$  piklerinin ise karboksil gruba ait olduğunu belirtilmiştir.

Liu ve Bai [73], tarafından yapılan çalışmada ise FTIR analizi ile kitosana özgü saccharide piklerinin 899 ve 1153  $\text{cm}^{-1}$ 'de, amin gruplarının 1601  $\text{cm}^{-1}$ 'de ve N-asetil pikinin ise 1655  $\text{cm}^{-1}$ 'de olduğu tespit edilmiştir.

Hu vd. [74], tarafından yapılan çalışmada katyon değiştirme membranının yüzeyi kitosan ile kaplandıktan sonra yapılan SEM analizi ile orijinaline göre kaplanmış membran yüzeyinin daha pürüzlü olduğu ve orijinal membran yüzeyindeki

gözeneklerin kitosan ile kaplandığı belirlenmiştir. Ancak kaplanmış katyon değiştirme membranı ile kaplanmamış membrana göre daha az metal giderme verimi elde edilmiştir.

Boricha ve Murthy [75], tarafından yapılan çalışmada selülöz asetat üzerine kitosan kaplama ile elde edilen modifiye membranın SEM analizinde membran yüzeyinde gözenekler olduğu ve modifiye membranın iki katmanlı asimetrik yapıda olduğu tespit edilmiştir. Kaplanmış membranın su geçirgenliği 13,62 (L/m<sup>2</sup> saat.atm) olarak hesaplanmış ve bu değer NF membrana ait olduğunu belirtilmiştir. Arıtma tesisinin dengeleme tankından alınan atıksu yüzeyi kaplanmış membran ile arıtılmıştır. Kitosan kaplama ile selülöz asetat membranın arıtma performansında artış kaydedilmiştir. Ayrıca 0,4-1 Mpa aralığında basınç artışı ile birlikte iyonların tutulmasının arttığı ve 1 Mpa ve 16 L/dk'da krom ve bakır tutulma oranlarının %83,40 ve %72,60 olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca atıksuyun pH ve sıcaklığının akı ve arıtma performansında önemli etkisi olduğu belirtilmiştir.

Razi vd. [76], tarafından yapılan çalışmada hollow-fiber PES membranın yüzeyi kaplanarak biyolojik kirlenmeye karşı daha dirençli hale getirilmiş ve yapılan analizde kaplanmış membran yüzeyinde hiç bakteri bulunmadığı belirtilmiştir.

Tsai vd. [77], tarafından yapılan çalışmada selülöz asetat hollow-fiber membranın yüzeyi kitosan kullanılarak daldırılmalı kaplama yöntemi ile kaplanmıştır. Kullanılan kitosan konsantrasyonu artıka yüzeydeki tabaka kalınlığında artış gözlenmiş ve membranın permeabilitesi azalmıştır.

Rahimpour vd. [78] tarafından yapılan çalışmada PES-UF membranının yüzeyi TiO<sub>2</sub> (25 nm) ile kaplanmıştır. Farklı konsantrasyonlarda TiO<sub>2</sub> (%2, 4 ve 6), dimetilasetamid ve PES'den oluşan karışım oda sıcaklığında 200 rpm'de karıştırılmıştır. Karışım homojenleştirildikten sonra bir bıçak yardımıyla 200 µm kalınlığında yayılmıştır ve daha sonra çökelme amacıyla %80 su ve %20 IPA'dan oluşan çözelti banyosuna daldırılmıştır. Sonra da 15 dakikalığına 160 W UV'ye maruz bırakılmıştır.

Luo vd. [79], tarafından yapılan çalışmada Ti(OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub> kimyasalının asidik şartlarda kontrollü hidrolizi ile TiO<sub>2</sub> nanopartikülleri üretilmiştir. 1,25 mL Ti(OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub> kimyasalı 25 mL saf etanol içerisinde çözüldükten sonra saf suyla 250 mL'ye

tamamlanmış ve HCl ile çözeltinin pH'ı 1,5'a ayarlanmıştır. Bir gece boyunca karıştırılan bu çözelti berrak kolloidal karışım halini aldıktan sonra 35 °C'de buharlaştırılmış ve 50 °C'de kurutulmuştur. Jel kıvamındaki toz 500 °C'de yapılan tavlama sonrasında nanoboyutlu TiO<sub>2</sub> partikülleri elde edilmiştir. 38,5 cm<sup>2</sup> alana sahip PES membran berrak TiO<sub>2</sub> kolloidal çözeltisine daldırılmış ve bir dakika süreyle karıştırılmıştır. TiO<sub>2</sub> nanopartiküllerinin yüzeyde tutunması için 1 saat süreli bekletme sonrasında distile su ile yıkanmıştır.

Karbon nanotüp polimer malzemelerin özelliklerini geliştirmek için büyük potansiyele sahiptir. Karbon nanotüp düşük yoğunluk, yüksek direnç ve yüksek katılığa sahip polimerik malzemelerle kombinasyon yapma eğilimine sahiptir.

Choi vd. [80], tarafından yapılan çalışmada PS-MF mebranı MWCNT ile kaplanmıştır. Kaplama neticesinde membranın hidrofilik özelliğinde artış, akı değerlerinde az bir artış ve tutma (rejeksiyon) hızında artış kaydedilmiştir.

Qui vd. [81], tarafından yapılan başka bir çalışmada ise PS-UF membranı MWCNT ile kapladıktan sonra ile akı değerinde artış fakat tutma kapasiteinde azalma belirlenmiştir.

Vatanpour vd. [82], tarafından yapılan çalışmada CNT 3 M HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1/3) ile modifiye edildikten sonra PES membranın yüzeyine kaplanmıştır. Orijinal ve yüzeyi kaplanmış membran ile farklı tuz bileşikler için (NaCl, MgSO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) yapılan deneylerde yüzeyi kaplı membran ile verim artışı sağlanırken kaplamada kullanılan modifiye CNT miktarı ile verim arasında ters orantılı ilişki gözlenmiştir. Ayrıca, %0,04 oranında modifiye CNT ile kaplanan membran ile en düşük yüzey pürüzlülüğü ve en az kirlenme durumu gözlenmiştir.

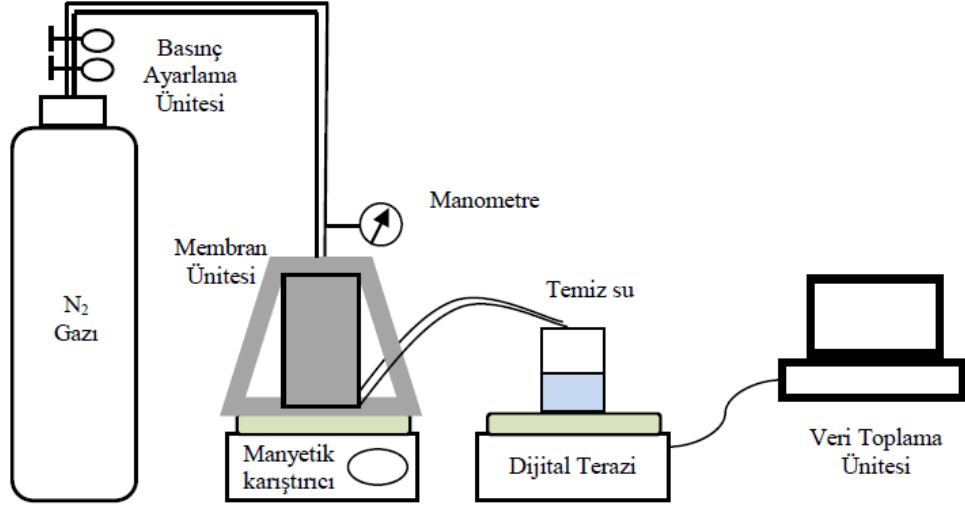
Membran yüzeyinin CNT ile kaplanması işleminde aşılması gereken birkaç nokta vardır. Membranın mekanik özelliklerinde iyileşme gerçekleştirilebilmesi için CNT'nin membranın polimer yapısında homojen dağılımı sağlanmalıdır. Ayrıca polimer ile CNT ara yüzey etkileşimi yük taşınımını etkilemekte ve kompozit membranın termal ve mekanik özelliklerinde önemli iyileştirmeler sağlanabilmektedir. CNT kaplamasının geliştirilmesiyle membranların gaz, sıvı ve iyon tutma özelliklerinde iyileşmeler beklenilmektedir [83].

### MATERYAL VE METOT

#### 3.1 Deney Düzenekleri

##### 3.1.1 Membran Düzeneği

Kaplanan membranlardan ham suların ve sentetik hümik asit çözeltisinin süzülmesi amacıyla Şekil 3.1 ve Şekil 3.2’de gösterilen Amicon 8400 membran düzeneği kullanılmıştır. Düzenekte bulunan membran hücresinin hacmi 400 mL ve çapı ise 76 mm’dir. Membran hücresinin içinde membran yüzeyine 0,5 ile 1 cm mesafede dönebilen teflon kaplı bir magnet bulunmaktadır. Sistem işletilirken membran yüzeyinde birikimin engellenmesi ve çapraz akışlı membran işletim şartlarının oluşturulması amacıyla magnet manyetik karıştırıcı ile döndürölmekte ve membran yüzeyinde dik filtrasyon sebebiyle oluşabilecek birikim engellenmektedir. Düzeneğin basıncı azot gazı ile oluşturulmaktadır. Düzenekte membran hücresinde bulunan magneti karıştıracak bir manyetik karıştırıcı, membran süzöntü akısını belirlemede yardımcı olacak 0,1 g hassasiyetli dijital terazi ve akı verilerin kayıt edileceği bilgisayar bulunmaktadır.



Şekil 3.1 Membran düzeneğinin şematik gösterimi



Şekil 3.2 Membran deney düzeneği

### 3.1.2 Daldırmalı (Dip) Kaplama Düzeneği

Daldırmalı kaplama işlemi YTÜ Çevre Mühendisliği laboratuvarında bulunan KSV NIMA marka daldırmalı kaplama cihazı ile yapılmıştır ( Şekil 3.3). Robotik daldırmalı kaplayıcı, elektronik kontrol ünitesi, örnek tutucu ve harici bilgisayar üzerinden kullanılacak yazılımdan oluşmaktadır. Cihazın örnek tutucusu dikey yönde maksimum 100 mm/dk hızında hareket edebilmektedir. Kaplama işlemi için 500 mL hacme sahip dikdörtgen şeklinde plastik kap kullanılmıştır.



Şekil 3.3 Daldırmalı kaplama düzeneği

### 3.1.3 Döndürmeli (Spin) Kaplama Düzeneği

Döndürmeli kaplama işlemi için YTÜ Çevre Mühendisliği laboratuvarında bulunan Laurell marka WS-650MZ-23 döndürmeli kaplama cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.4). Düzenekte vakum için azot gazı kullanılmıştır. Cihazda oluşturulan vakumla numunenin yüksek dönme hızlarında sabit kalması sağlanmaktadır. Kaplama işlemi membranın 1 dakika boyunca 2500 rpm hızında döndürülmesi ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.4 Döndürmeli kaplama düzeneği



### 3.1.4 UV Kürleştirme Düzeneği

Yapılan kaplamanın membran yüzeyinde kararlı bir hale gelmesi amacıyla UV kürleştirme işlemi uygulanmıştır. Kürleştirme işlemi için 2 KW ışık gücüne sahip kürleştirme cihazı kullanılmıştır (şekil 3.5). Cihazın maksimum 12 m/dk hızındaki konveyör bandı teflon malzemeden imal edilmiştir. Cihazın parlaklık gücü 10 W/cm'dir ve parlaklık mesafesi 120-190 mm arasında ayarlanabilmektedir.



şekil 3.5 UV kürleştirme cihazı

### 3.2 Analizler

Deneysel çalışmada saf, kaplanmış ve kirli membranların yüzey özelliklerinin belirlenmesi amacıyla Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) analizi, Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi ve Enerji dağımlı X-ışını (EDX) spektroskopisi; mikroyapı ve yapı özelliklerinin belirlenmesi amacıyla Zayıflatılmış Toplam Yansıma-Fourier Transform Infrared (ATR-FTIR) spektroskopisi; hidrofobik ve hidrofilik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla temas açısı ölçümleri yapılmıştır.

Terkos Gölü ve Melen Nehri ham sularının karakteristik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yapılan fraksiyon analizinde ise izelge 3.1'de verilen parametreler ölçülmüştür.

Ham suların membranlardan süzülmesiyle elde edilen süzüntülerde ise TOK, ÇOK, UV<sub>254</sub>, SUVA<sub>254</sub> ve THMOP parametreleri ölçülmüştür.

Çizelge 3.1 Ham suların karakterizasyon için ölçülen parametreler

Parametre	Yöntem	Ekipman
TOK	SM 5310 B	TOK Ölçüm Cihazı
ÇOK	SM 5310 B	TOK Ölçüm Cihazı
UV <sub>254</sub>	SM 5910	UV-visible spektrofotometresi
SUVA <sub>254</sub>	Hesap yolu ile	Hesap yolu ile belirlenecektir.
THM	EPA 551.1.	Gaz kromatograf
THMOP	SM 5710 B	Gaz kromatograf
Serbest Klor	SM 4500 Cl	Kimyasal analizle
Bulanıklık	SM 2130 B	Türbidimetre
İletkenlik	SM 2510	İletkenlik elektrodu
pH	SM 4500 H	pH elektodu
ÇO	SM 4500 G	ÇO elektrodu
Sıcaklık	SM 2550	Sıcaklık elektrodu
Demir	3111 B	Atomik absorpsiyon spektrofotometresi
Mangan	3111 B	Atomik absorpsiyon spektrofotometresi

Su kullanılan tüm analizlerde çift distile su ile çalışılmıştır. Çift distile su Meck Millipore Direct-Q 3, 5, 8 Ultrapure Water Systems cihazı ile üretilmiştir.

### 3.2.1 Membranların Karakterizasyonu İçin Yapılan Analizler

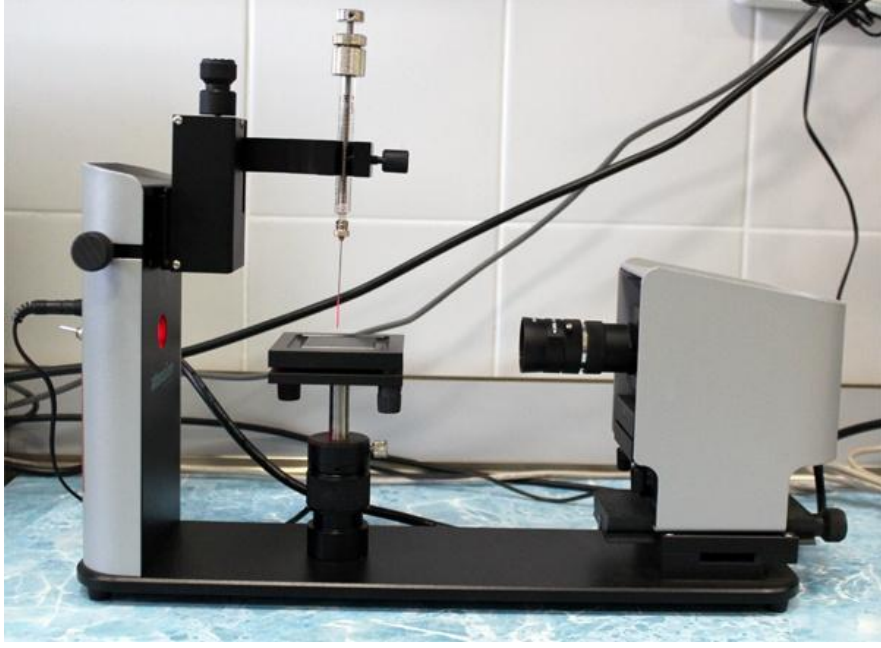
Membranın karakteristik özellikleri AFM analizi, SEM analizi, EDX spektroskopisi ve ATR-FTIR spektroskopisi analizleriyle belirlenebilmektedir [84].

#### 3.2.1.1 Temas Açısı Analizi

Temas açısı, bir katı yüzeyi ile temastaki sıvı arasında oluşan açı veya bir sıvı tarafından katının ıslatılabilirliğinin bir ölçüsü olarak da tanımlanabilmektedir.

Temiz, kaplanmış ve kirli membranların hidrofilik ve hidrofobik özelliklerinin belirlenmesi için yapılan temas açısı analizlerinde YTÜ Çevre Mühendisliği laboratuvarında bulunan Attension marka Theta Lite Optik tensiyometre cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.6). Analizde membran yüzeyine damlatılacak sıvı olarak çift distile saf su kullanılmıştır. Ölçümü yapılan membranın 5 farklı noktasından 1 cm<sup>2</sup> alana sahip kare parçalar kesilmiştir. Ölçüm yüzeyinin düz olması için kesilen parçalar ölçüm

tablasına yapıştırılmıştır. Cihazın her açılışında kullanılmadan önce kalibrasyonu yapılmıştır. Damlanın mesafesinin olması amacıyla damla oluşturucu iğne ölçüm yüzeyine belirli bir uzaklıkta sabitlenmiş ve her ölçümde damla hacmi 5 µg/L olacak şekilde ayarlanmıştır. Damlanın yüzeye damlatılmasıyla ölçüm başlamış ve yazılım tarafından 10 saniye boyunca kayda alınmıştır ve ölçüm sonucu bu 10 saniyelik süredeki tüm temas açılarının ortalaması alınarak belirlenmiştir. Her numunenin 5 farklı noktasında ölçüm yapılmış ve son ölçüm sonucu bu 5 ölçümün aritmetik ortalamasının alınmasıyla belirlenmiştir.



Şekil 3.6 Theta Lite optik tensiyometre cihazı

### 3.2.1.2 AFM Analizi

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile atomik çapta inceltilmiş bir iğne ucu kullanılarak yüzey yüksek çözünürlükte üç boyutlu görüntülenebilmektedir. Görüntüleme, iğne ucunun yüzey ile etkileşiminin incelenmesiyle elde edilmektedir. AFM ile saf, kaplanmış ve kirli membranların yüzeyleri analiz edilmiştir. Analiz neticesinde saf membranların, kaplanmış membranların ve kirli membranların yüzey pürüzlülüğü ve yüzeydeki moleküler kümelenmeleri tespit edilmiştir. AFM analizleri Fatih Üniversitesi BiyoNano Teknoloji Ar-Ge Merkezi laboratuvarında bulunan Park Systems marka XE-100 AFM cihazı ile yapılmıştır. Cihaz 100x100 µm alanında tarama ve 25 µm alanında dikey inceleme yapabilmektedir.

### **3.2.1.3 SEM Analizi**

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), seçilen küçük bir alana odaklanmış yüksek enerjiye sahip elektronlarla yüzeyin taranması prensibiyle çalışmaktadır. SEM analizi ile temiz, kaplanmış ve kirli membranların mikroyapısı, por boyutları ve partikül morfolojisi arasındaki ilişkiler tespit edilmiştir. SEM analizleri Fatih Üniversitesi BiyoNano Teknoloji Ar-Ge Merkezi laboratuvarında bulunan JEOL marka JSM-7001F SEM cihazı ile alınmıştır.

### **3.2.1.4 EDX Spektroskopisi**

Enerji dağılımlı X-ışını (EDX) spektroskopisi elektronların madde ile etkileşimi sonucunda oluşan X-ışınlarının enerji seviyelerini analiz eden bir X-ışını inceleme sistemidir. EDX analizleri Fatih Üniversitesi BiyoNano Teknoloji Ar-Ge Merkezi laboratuvarında bulunan Oxford Instruments marka INCA X-act EDX cihazı ile yapılmıştır.

### **3.2.1.5 ATR-FTIR Spektroskopisi**

Zayıflatılmış Toplam Yansıma-Fourier Transform Infrared (ATR-FTIR) spektroskopisi ile saf, kaplanmış ve kirli membranların özel kimyasal fonksiyonel bantları (grupları) tespit edilmiştir. Bu sayede kaplama ve süzme işlemi sonrasında membranların mikro yapılarındaki değişimler belirlenmiştir.

ATR-FTIR analizleri YTÜ Kimya Metalurji Fakültesinde bulunan Bruker marka Tensor 27 FTIR Spektrofotometresi ile yapılmıştır. Ölçüm için membranlar ATR hücresindeki elmas üzerine konularak  $2 \text{ cm}^{-1}$  çözünürlükte ve  $4000-200 \text{ cm}^{-1}$  bölgesinde spektrumları alınmıştır. Alınan spektrumlardan spesifik bağlar tespit edilerek saf, kaplanmış ve kirli membranların spektrumları arasında kıyaslama yapılmıştır.

## **3.2.2 Su Parametrelerinin Belirlenmesi İçin Yapılan Analizler**

### **3.2.2.1 TOK ve ÇOK Analizleri**

Toplam organik karbon (TOK) ve çözünmüş organik karbon (ÇOK) analizleri Standart Metotlarda (2005) tanımlanan SM 5310 B yöntemine göre yapılmıştır. Analizler İSKİ

Kağıthane İçme Suyu Arıtma Tesisi'nin İçme suyu laboratuvarında bulunan Sievers marka 5310C TOK analiz cihazı ile yapılmıştır. Numuneler 50 mL'lik kahverengi şişelere konularak +4 °C'de buzdolabında saklanmıştır. Numunelerin TOK ve ÇOK analizleri süzme işleminden sonra en geç 3 gün içinde yapılmıştır.

### **3.2.2.2 UV<sub>254</sub> Analizi**

UV<sub>254</sub> analizi Standart Metotlarda (2005) tanımlanan SM 5910 yöntemine göre yapılmıştır. Analizleri YTÜ Çevre Mühendisliği Laboratuvarında bulunan Shimadzu marka UV-1800 UV-Vis Spektrofotometresi ile yapılmıştır. Cihazın dalga boyu aralığı 190-1100 nm'dir. Cihaz çift ışınlı optik sisteme sahiptir. Analizlerde 254 nm dalga boyunda çalışılmıştır.

Analiz öncesi cihazın sıfırlanması için çift distile saf su 1 cm'lik kuvars hücreye doldurulup cihaza yerleştirilmiştir ve cihaz sıfırlanmıştır. Ardından ölçüm hücresi ölçümü yapılacak numune ile iki kez yıkanmıştır ve daha sonra numune ile ağzına kadar içinde hiç hava boşluğu kalmayacak şekilde doldurulup cihazın haznesine yerleştirilmiştir. Bu işlemin ardından UV<sub>254</sub> absorban değerleri ölçülüp kaydedilmiştir.

### **3.2.2.3 SUVA<sub>254</sub> Parametresi**

SUVA parametresi organik karbonun yapısında bulunan aromatik içeriklerin yarı kantitatif bir ölçümüdür. Bu aromatik içerikler klor ve diğer oksidanların etki ettiği oksijen ve azot içeren fonksiyonel grupların içerisinde yer aldığından SUVA parametresi DYÜ'leri iyi korele etmektedir [85]. SUVA parametresinin, TOK parametresi ile birlikte kolay bir şekilde ve kısa zamanda ölçülebilmesi nedeniyle THM analizlerinde temsili parametreler olarak kullanılabilmesi belirtilmiştir. SUVA<sub>254</sub> değeri hesap yoluyla belirlenmiştir (Denklem 2.1).

$$SUVA_{254} = [(UV_{254}/\text{ÇOK}) \times 100] \quad (2.1)$$

### **3.2.2.4 THMOP ve THM Analizleri**

Trihalometan oluşum potansiyeli (TMHOP) analizi Standart Metotlarda (2005) tanımlanan SM 5710 B yöntemine göre yapılmıştır.

## **Klorlama Prosedürü**

### **Klor dozlama çözeltisinin hazırlanması**

5 mg Cl<sub>2</sub>/mL'lik klor çözeltisi hazırlamak için stok hipoklorit çözeltisinden gereken miktarda alınarak 250 mL'lik balon jodede çift distile su ile 250 mL'ye tamamlanmıştır. Çözeltinin konulduğu balon joje alüminyum folyo ile sarılarak güneş ışığına maruz kalmayacak şekilde korunmuştur.

### **Fosfat tampon çözeltisinin hazırlanması**

68,1 g potasyum dihidrojen fosfat (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>), ve 11.7 g sodyum hidroksit (NaOH) çift distile suda çözülerek, çift distile su ile 1 litreye tamamlanmıştır. Hazırlanan çözelti buzdolabında saklanmıştır.

5 mL klor dozlama çözeltisi balon jodede çift distile su ile 250 mL'ye tamamlanmıştır ve kapağı kapatılarak karıştırılmıştır. Hazırlanan bu çözeltiden 100 mL alınarak 0,02 N Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile titre edilmiştir. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sarfiyatı kullanılarak başlangıç klor konsantrasyonu (C<sub>1</sub>) bulunmuştur. Bu değer 100 mg/L civarında olması beklenir. Daha sonra başka bir balon jodaye 5 mL klor dozlama çözeltisi ve 5 mL fosfat tampon çözeltisi konularak numune ile 250 mL'ye tamamlanıp karıştırılmıştır. Hazırlanan bu çözelti 25°C'de 4 saat bekletildikten sonra klor tayini yapılmıştır. Klor tayini için hazırlanan çözeltiden 100 mL alınarak 0,02 N Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile titre edilmiştir. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sarfiyatı kullanılarak 4 saat sonunda numunede kalan klor miktarı (C<sub>R</sub>) bulunmuştur. Klor ihtiyacı (D<sub>Cl</sub>) ise bu iki değer farkı alınarak bulunmuştur (Denklem 2.2).

$$D_{Cl} = C_1 - C_R \quad (2.2)$$

Daha sonra gerekli dozlama çözeltisi hacmi (V<sub>D</sub>) hesaplanmıştır (Denklem 2.3).

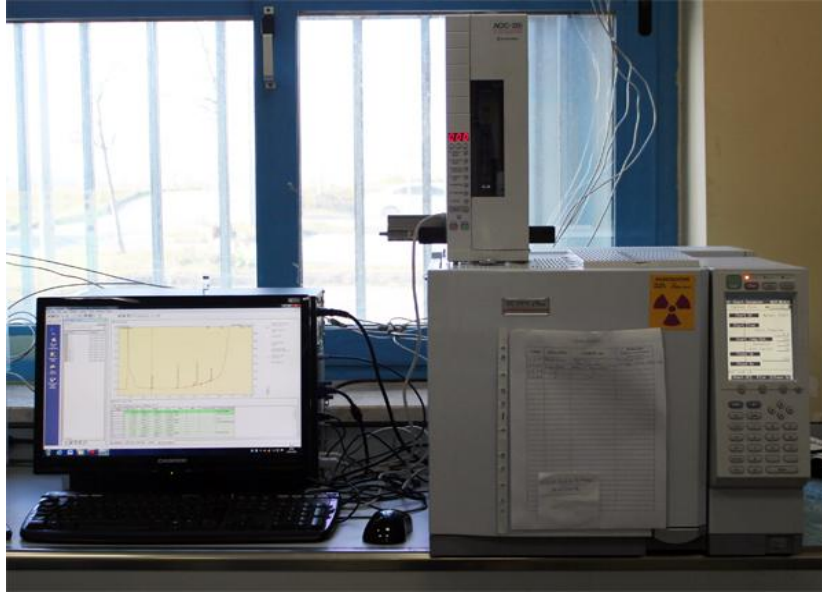
$$V_D = \frac{D_{Cl} + 3}{5} \times \frac{V_s}{1000} \quad (2.3)$$

V<sub>D</sub> hacmi bulunduktan sonra 250 mL'lik kahverengi numune şişesine 5 mL fosfat tampon çözeltisi (50 mL numuneye 1 mL tampon çözelti) ve hesaplanan V<sub>D</sub> hacminde klor dozlama çözeltisi konulup şişeler taşma seviyesine kadar hiç hava boşluğu kalmayacak şekilde numune ile doldurulmuştur. Teflon kapak sıkıca kapatılıp şişe iyice çalkalanmıştır ve 7 günlük inkübasyon için etüve (25 ± 2 °C) konulmuştur (Şekil 3.7).



Şekil 3.7 THMOP analizi için hazırlanan numuneler

Trihalometan (THM) analizleri EPA 551.1. metoduna göre yapılmıştır. 7 günün sonunda 50 mL'lik balon jojeye 25 µl internal standart (%1 (v/v) dikloropropan), 2 mL sodyum sülfid çözeltisi ve 45 mL numune konularak balon joje iyice çalkalanmıştır ve analiz için numune 2 mL'lik vialle alınmıştır. Analiz için hazırlanan vialler THM analizi için YTÜ Çevre Mühendisliği Labotatuvarında bulunan Shimadzu marka GC-2010 Plus Gaz kromatografi cihazına yerleştirilmiştir (Şekil 3.8). Cihaza ait teknik özellikler Çizelge 3.2'de verilmiştir.

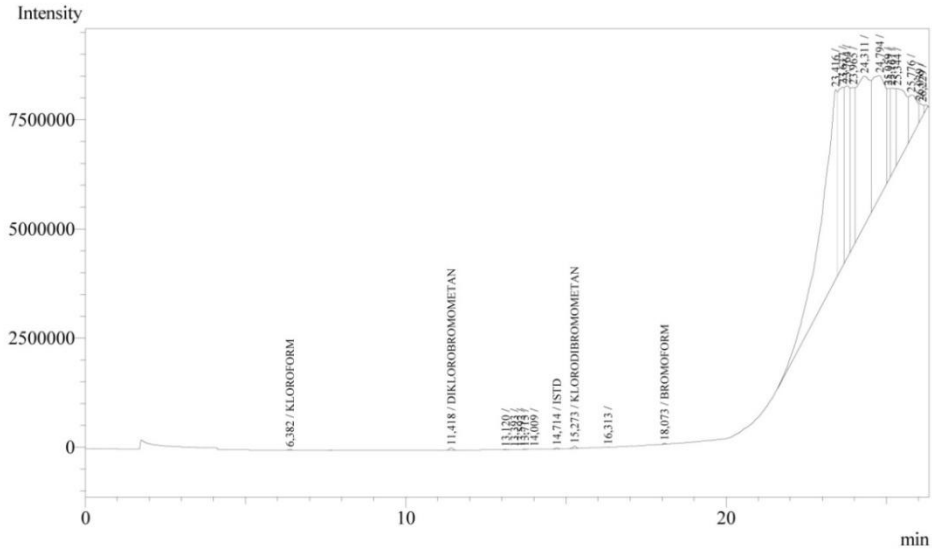


Şekil 3.8 Shimadzu GC-2010 Plus Gaz kromatografi cihazı

Analiz için hazırlanan metotta fırının sıcaklığı önce 50 °C'ye çıkarılmış ve bu sıcaklıkta 10 dakika bekletilmiştir. Daha sonra 10 °C/dk'lık artış ile 10 dakikada sıcaklık 150 °C'ye çıkarılmıştır. Bu sıcaklığa ulaşıldığında 30 °C/dk'lık artış ile sıcaklık 3 dakikada 250 °C'ye çıkarılmış ve 3 dakika bu sıcaklıkta beklenmiştir.

Çizelge 3.2 GC-2010 cihazının teknik özellikleri

Analitik Kolon	
Model	DB1
Üretici	Agilent J&W GC Columns
Tip	Erimiş Silika Kapiler
Uzunluk	30 m
İç çap	0,530 mm
Film Kalınlığı	5 µm
Enjektör	
Enjeksiyon Hacmi	1 µl
Sıcaklık	150 °C
Dedektör	
Tip	µ ECD
Sıcaklık	300 °C



Peak#	Ret.Time	Area	Height	Conc.	Unit	ID#	Cmpd Name
1	6,382	88952	11554	50,000	Mg/L	1	KLOROFORM
2	11,418	407479	48322	50,000	Mg/L	2	DIKLOROBROMOMI
3	13,120	22851	3617	0,000			
4	13,393	10082	1166	0,000			
5	13,592	5833	410	0,000			
6	13,713	7534	1234	0,000			
7	14,009	4928	657	0,000			
8	14,714	109420	19785	0,000	Mg/L	3	ISTD
9	15,273	321545	56027	50,000	Mg/L	4	KLORODIBROMOMI
10	16,313	6720	1176	0,000			
11	18,073	108302	22568	50,000	Mg/L	5	BROMOFORM
12	23,416	147659479	4347909	0,000			
13	23,637	51778489	4100116	0,000			
14	23,764	43334075	3955318	0,000			
15	23,965	35197896	3643815	0,000			
16	24,311	101948655	3425492	0,000			
17	24,794	78380546	2768340	0,000			
18	25,059	14136984	2114745	0,000			
19	25,167	20972566	1969303	0,000			
20	25,344	32601829	1716994	0,000			
21	25,776	16279508	970741	0,000			
22	26,039	3055173	423749	0,000			
23	26,229	726176	116539	0,000			
Total		547165022	29719577				

Şekil 3.9 THMOP kalibrasyonu için hazırlanan 50 µg/L'lik standart çözeltiye ait kromatogram



Kalibrasyon eğrisinin oluşturulması için 25, 50, 100, 150, 200 ve 250 µg/L internal standart içeren standart çözeltiler hazırlanmıştır ve hazırlanan çözeltilerin THM analizleri yapılarak kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. 50 µg/L'lik standart çözeltilere ait kromatogram Şekil 3.9'da verilmiştir.

### 3.2.2.5 Serbest Klor Analizi

Serbest klor analizi Standart Metotlarda (2005) tanımlanan SM 4500 Cl B. yöntemine göre yapılmıştır.

**Standart Sodyum tiyosülfat çözeltisinin (0,01 N) hazırlanışı:** 2,5 g Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O 1 litre çift distile suyla tamamlanmış ve potasyum biyodat ile ya da potasyum dikromat ile standardize edilmiştir. Hazırlanan çözelti en az 2 hafta bekletilmiştir. Bakteri büyümesinin engellenmesi amacıyla birkaç ml kloroform (CHCl<sub>3</sub>) eklenmiştir. Hazırlanan çözelti güneş görmeyen bir ortamda saklanmıştır.

0,01 N Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sarfiyatı 20 mL'den az olacak ve kullanılacak nişasta 0,2 mL'den az olmayacak şekilde numune hacmi seçilmiştir. Klor miktarı 1-10 mg/L ise 500 mL numune, 10 mg/L'den daha fazla ise orantılı olarak daha az numune kullanılmıştır.

Titrasyon öncesinde numuneye pH'yı 3-4 arasında düşürmeye yeterli miktarda asetik asit konulmuştur ve spatula ile göz kararı (yaklaşık 1 gr) KI eklenmiştir ve karıştırıcıda iyice karıştırılmıştır. 0,01 N Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile serbest kalan iyonlardan dolayı oluşan sarı renk kaybolana kadar titrasyon yapılmıştır.

Numunelerdeki toplam kalıntı kloru hesaplamak için Denklem 2.4 kullanılmıştır.

$$\text{mg Cl,Cl}_2/\text{mL cinsinden} = \frac{A \times N \times 35450}{\text{mL numune}} \quad (2.4)$$

N: Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün normalitesi

A: Numune için harcanan sarfiyat (mL)

### 3.2.2.6 Bulanıklık Analizi

Bulanıklık analizi Standart Metotlarda (2005) tanımlanan SM 2130 B yöntemine göre yapılmıştır. Analizler YTÜ Çevre Mühendisliği Laboratuvarında bulunan WTW marka Turbo 550-IR türbidimetre cihazıyla yapılmıştır.

### **3.2.2.7 pH, İletkenlik, Çözünmüş Oksijen ve Sıcaklık Analizleri**

pH analizleri Standart Metotlarda (2005) tanımlanan SM 4500 H yöntemine göre yapılmıştır. İletkenlik analizleri Standart Metotlarda (2005) tanımlanan SM 2519 yöntemine göre yapılmıştır. Çözünmüş oksijen (ÇO) analizleri Standart Metotlarda (2005) tanımlanan SM 4500 G yöntemine göre yapılmıştır. Sıcaklık ölçümleri Standart Metotlarda (2005) tanımlanan SM 2550 yöntemine göre yapılmıştır.

pH, İletkenlik, ÇO ve sıcaklık analizleri YTÜ Çevre Mühendisliği Laboratuvarında bulunan Thermo Scientific marka Orion 5-Star Plus multiparametre cihazıyla yapılmıştır.

### **3.2.2.8 Demir ve Mangane Analizleri**

Demir ve mangane analizleri Standart Metotlarda (2005) tanımlanan SM 3111 B yöntemine göre yapılmıştır. Analizler YTÜ Çevre Mühendisliği Laboratuvarında bulunan Perkin Elmer AAnalyst 400 Atomik Absorpsiyon spektrofotometre cihazı ile yapılmıştır. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS), elementel analizlerde kullanılan önemli bir araçtır. Numune de aranan elementler, o elemente has dalga boyundaki ışığı soğurması yardımıyla bulunmaktadır ve genellikle metaller için kullanılır. AAS tekniği, alev içinde bulunan bir atom türünün başka kaynaktan alev içerisine gönderilen kendine has dalga boyundaki ışın demetini kısmen absorblaması ve geride kalan karakteristik ışın demetinin azalma derecesini ölçme üzerine kurulmuştur. Analizi yapılacak numune aleve gönderilir, örneğin içinde ilgili element mevcutsa, lambadan gelen ışınımı absorblar ve böylece ışınımın şiddeti azalır. Absorplanan ışınım miktarı örneğin içinde bulunan elementin derişimiyle doğrudan bağlantılıdır.

### DENEYSEL ÇALIŞMA VE BULGULAR

Deneysel çalışma beş aşamadan oluşmuştur. Bu aşamalar sırasıyla;

- ❖ Saf membranların, ham suların ve hazırlanan sentetik hümik asit çözeltisinin karakteristik özelliklerinin belirlenmesi,
- ❖ Kaplama için çözeltilerin hazırlanması ve membranların polimerlerle (kitosan, TiO<sub>2</sub> ve MWCNT-OH) kaplanması,
- ❖ Kaplanan membranların karakteristik özelliklerinin belirlenmesi,
- ❖ Saf ve kaplanmış membranlardan Terkos Gölü ve Melen Nehri ham sularının ve hümik asit çözeltisinin süzülmesi,
- ❖ Kirli membranların karakteristik özelliklerinin belirlenmesi ve süzülen numunelerde TOK, ÇOK, UV<sub>254</sub>, SUVA<sub>254</sub> ve THMOP parametrelerinin belirlenmesidir.

#### 4.1 Ham Sularının Karakteristik Özelliklerinin Belirlenmesi

Terkos Gölü ve Melen Nehri sularında bulunan organik maddelerin moleküler ağırlık dağılımlarının belirlenmesi için 30 kDa, 10 kDa, 5 kDa, 1 kDa (Pall Co.) ve 0,5 kDa ile 0,1 kDa MWCO'ya sahip (Spectrum Laboratories Inc.) selülozdan imal edilmiş membranlar kullanılmıştır. Membran düzeneği 4 bar basınç altında işletilmiş ve süzme işlemi boyunca karıştırıcı çalıştırılmıştır. Süzme işleminden önce membranın yüzeyinde ve porlarında bulunan koruyucu kimyasalın membrandan uzaklaştırılması amacıyla her membrandan en az 1 litre olmak üzere saf su geçirilmiş ve süzütünün TOK değeri 0,1-0,15 mg/L'ye düşene kadar bu işleme devam edilmiştir. Ham su süzme işleminde her membran değişiminden sonra deney düzeneği uygun şekilde temizlenmiştir. Süzülen

numuneler +4 °C'de buzdolabında saklanmıştır. Süzüntülerin karakteristik özellikleri Çizelge 2.1'deki parametrelerin ölçülmesiyle belirlenmiştir. Terkos Gölü ve Melen Nehri sularında yapılan fraksiyon analizine ait sonuçlar Çizelge 4.1 ve 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Terkos Gölü ham sularının moleküler ağırlık dağılım analizi sonuçları

Terkos Gölü			30 kDa	10 kDa	5 kDa	1 kDa	0,5 kDa	0,1 kDa
Parametre	Birim	Değer	Değer	Değer	Değer	Değer	Değer	Değer
TOK	mg/L	4,9	4,58	4,57	4,38	3,94	1,23	0,329
ÇOK	mg/L	4,3	4,58	4,57	4,38	3,94	1,23	0,329
UV <sub>254</sub>	cm <sup>-1</sup>	0,17	0,155	0,153	0,146	0,130	0,039	0,010
SUVA <sub>254</sub>	L/mg.m	3,95	3,39	3,35	3,33	3,29	3,17	3,03
THMOP	µg/L	320,53	301,28	301,05	293,47	262,78	85,69	25,36
Serbest Klor	mg/L	0	0	0	0	0	0	0
Bulanıklık	NTU	8,8	0,25	0,23	0,20	0,13	0,12	0,1
İletkenlik	µS/cm	323	320	319	316	311	182	93,7
pH	-	8,04	8,19	8,24	8,28	8,3	7,56	8,09
ÇO	mg/L	8,62	8,62	8,64	8,64	8,64	8,64	8,64
Sıcaklık	°C	22	22	21	21	21	21	21
Demir	mg/L	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Mangan	mg/L	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02

Çizelge 4.2 Melen Nehri ham sularının moleküler ağırlık dağılım analizi sonuçları

Melen Nehri			30 kDa	10 kDa	5 kDa	1 kDa	0,5 kDa	0,1 kDa
Parametre	Birim	Değer	Değer	Değer	Değer	Değer	Değer	Değer
TOK	mg/L	2,9	2,03	2,02	2,01	1,68	0,367	0,318
ÇOK	mg/L	2,55	2,03	2,02	2,01	1,68	0,367	0,318
UV <sub>254</sub>	cm <sup>-1</sup>	0,09	0,061	0,060	0,059	0,048	0,010	0,008
SUVA <sub>254</sub>	L/mg.m	3,52	3,01	2,97	2,94	2,86	2,75	2,52
THMOP	µg/L	296,98	207,17	202,58	196,45	160,12	85,24	30,72
Serbest Klor	mg/L	0	0	0	0	0	0	0
Bulanıklık	NTU	11,1	0,55	0,51	0,47	0,35	0,25	0,25
İletkenlik	µS/cm	460	453	448	446	438	108,4	61,9
pH	-	7,73	8,13	8,45	8,58	8,68	8,39	8,17
ÇO	mg/L	8,64	8,64	8,64	8,64	8,66	8,66	8,66
Sıcaklık	°C	22	22	22	22	21	21	21
Demir	mg/L	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Mangan	mg/L	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02

Sonuçlara bakıldığında Terkos Gölü suyunda bulunan TOK'un yaklaşık %74'ü 1 kDa ile 100 Da arasında bir moleküler ağırlığa sahip iken Melen Nehri suyunda ise TOK'un yaklaşık %42'si > 1 kDa ve % 46'sı ise 1 kDa ile 100 Da arasında bir moleküler ağırlığa sahip

olduğu görülmektedir. Her iki su kaynağında da serbest klor ile demir ve mangan miktarı ölçüm alt sınırının altında bulunmuştur.

#### 4.2 Hümik Asit Çözeltisinin Hazırlanması ve Karakteristik Özelliklerinin Belirlenmesi

4 gr toz hümik asit tartılarak 1 litre saf suda çözülmüş ve çözeltinin pH'ı 10 olana kadar 0,1 M NaOH çözeltisi ilave edilmiştir ve çözelti oda şartlarında güneş görmeyecek şekilde 24 saat karıştırılmıştır. 24 saatin sonunda 0,45 µm filtreden süzülen stok çözelti buzdolabında +4 °C'de saklanmıştır [86]. Toz şeklindeki hümik asit ve hazırlanan hümik asit çözeltisi Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Deneysel çalışmada stok çözeltinin 20 kat seyreltilmesiyle elde edilen sentetik hümik asit çözeltisi kullanılmıştır.



Şekil 4.1 Hümik asit tozu (solda) ve çözeltisi (sağda)

Sentetik hümik asit çözeltisinin karakteristik özellikleri Çizelge 4.3'te verilmiştir.

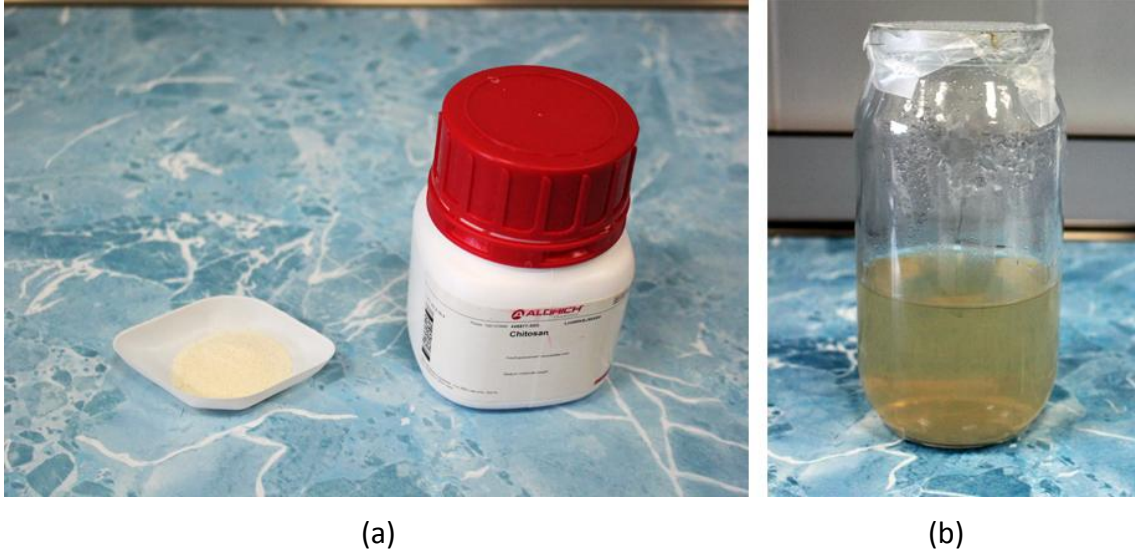
Çizelge 4.3 Hümik asit çözeltisinin karakteristik özellikleri

Hümik asit		
Parametre	Birim	Değer
TOK	mg/L	6,34
ÇOK	mg/L	6,34
UV	cm <sup>-1</sup>	0,681
SUVA	L/mg.m	10,74
THMOP	µg/L	260,88
Bulanıklık	NTU	8,9
İletkenlik	µS/cm	983
pH	-	12,5

### 4.3 Kaplama Çözeltilerinin Hazırlanması

#### 4.3.1 Kitosan Çözeltisi

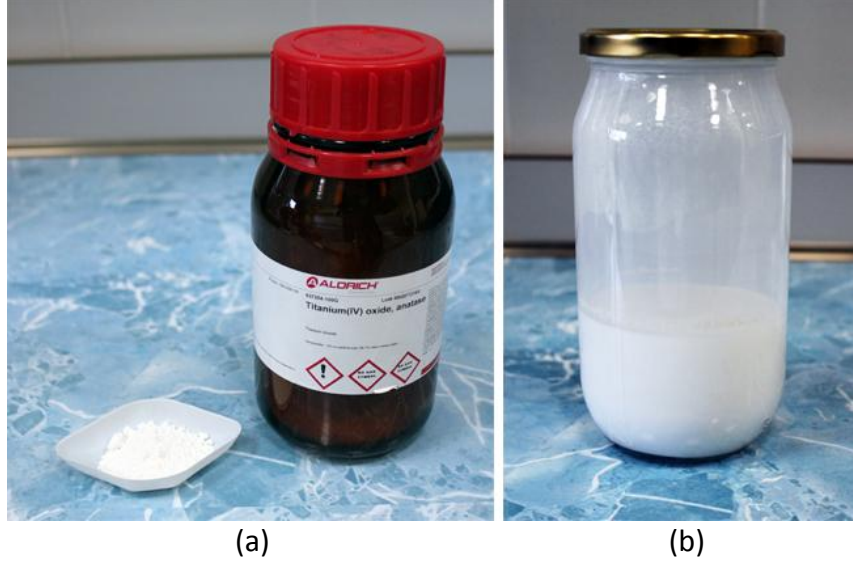
Orta moleküler ağırlıkta %85 deasetilasyon derecesindeki kitosan (CS) Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir. 1,2 gr kitosan tartılmış ve 100 mL saf suya ilave edilmiştir. Ardından çözeltiliye 2 mL asetik asit çözeltisi ilave edilmiştir (Şekil 4.2). Hazırlanan çözelti oda sıcaklığında 1500 rpm'de 4 saat boyunca karıştırılmıştır.



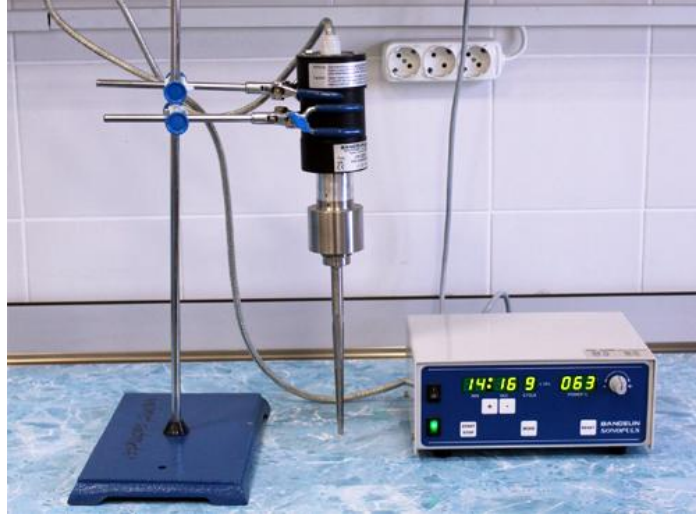
Şekil 4.2 Kitosan çözeltisinin hazırlanışı: (a) kitosan polimeri (b) %1,2 CS (w/v) çözeltisi

#### 4.3.2 TiO<sub>2</sub> Çözeltisi

25 nm'den küçük parikül boyutuna sahip toz TiO<sub>2</sub> Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir. 3 gr TiO<sub>2</sub> nanotozu tartılıp %95 saflıkta 100 mL etil alkol çözeltisine ilave edilmiştir (Şekil 4.3). Hazırlanan çözelti önce Bandelin marka Sonopuls HD 2200 ultrasonik homojenizatör ile 15 dakika homojenize edilmiş ve daha sonra 1 gün boyunca 1500 rpm'de oda sıcaklığında karıştırılmıştır (Şekil 4.4). Kaplama işleminden önce çözelti 15 dakika daha homojenize edilmiştir.



Şekil 4.3  $TiO_2$  çözeltisinin hazırlanışı: (a)  $TiO_2$  nanotozu (b) %3  $TiO_2$  (w/v) çözeltisi



Şekil 4.4 Bandelin Sonopuls HD 2200 ultrasonik homojenizatör

#### 4.3.3 Karbon Nanotüp Çözeltisi

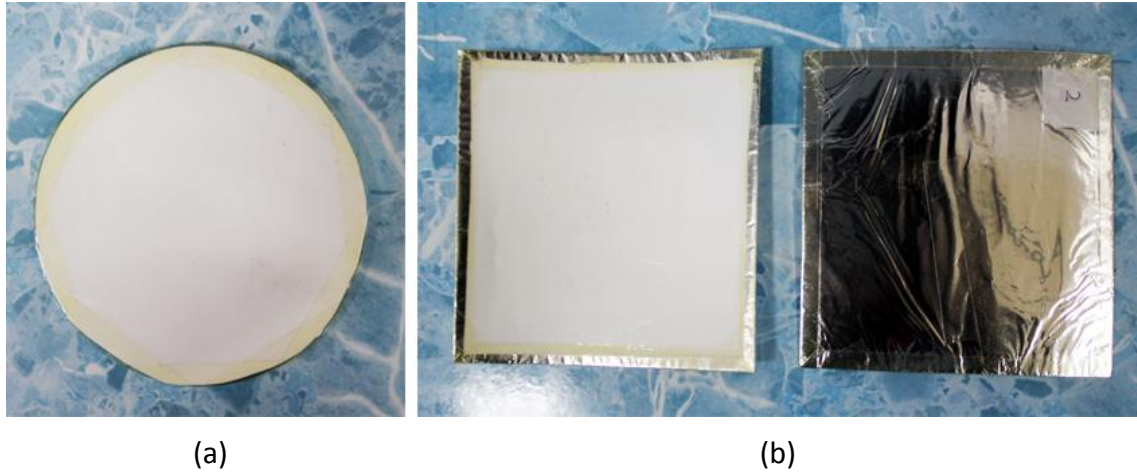
20-30 nm partikül boyutuna sahip, %95 saflıkta, OH gruplarıyla fonksiyonelleştirilmiş çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT-OH) Timesnano firmasından temin edilmiştir. MWCNT-OH'ün saf su ile hazırlanan çözeltisi membran yüzeyine kaplanmış ancak sabit bir şekilde yüzeye tutturulamamıştır. Bu nedenle 0,08 gr MWCNT-OH tartılıp %0,8 (w/v) CS çözeltisine ilave edilmiştir. Hazırlanan çözelti 15 dakika homojenize edildikten sonra 24 saat 1500 rpm'de karıştırılmıştır (Şekil 4.5). Kaplama işleminden önce çözelti 15 dakika daha homojenize edilmiştir.



Şekil 4.5 MWCNT-OH çözeltisinin hazırlanışı: (a) MWCNT-OH nanotozu (b) %0,08 MWCNT-OH/0,8 CS (w/v) çözeltisi

#### 4.4 Saf Membranların Kaplanması

Membranlar daldırmalı ve döndürmeli kaplama yöntemleriyle kaplanmıştır.



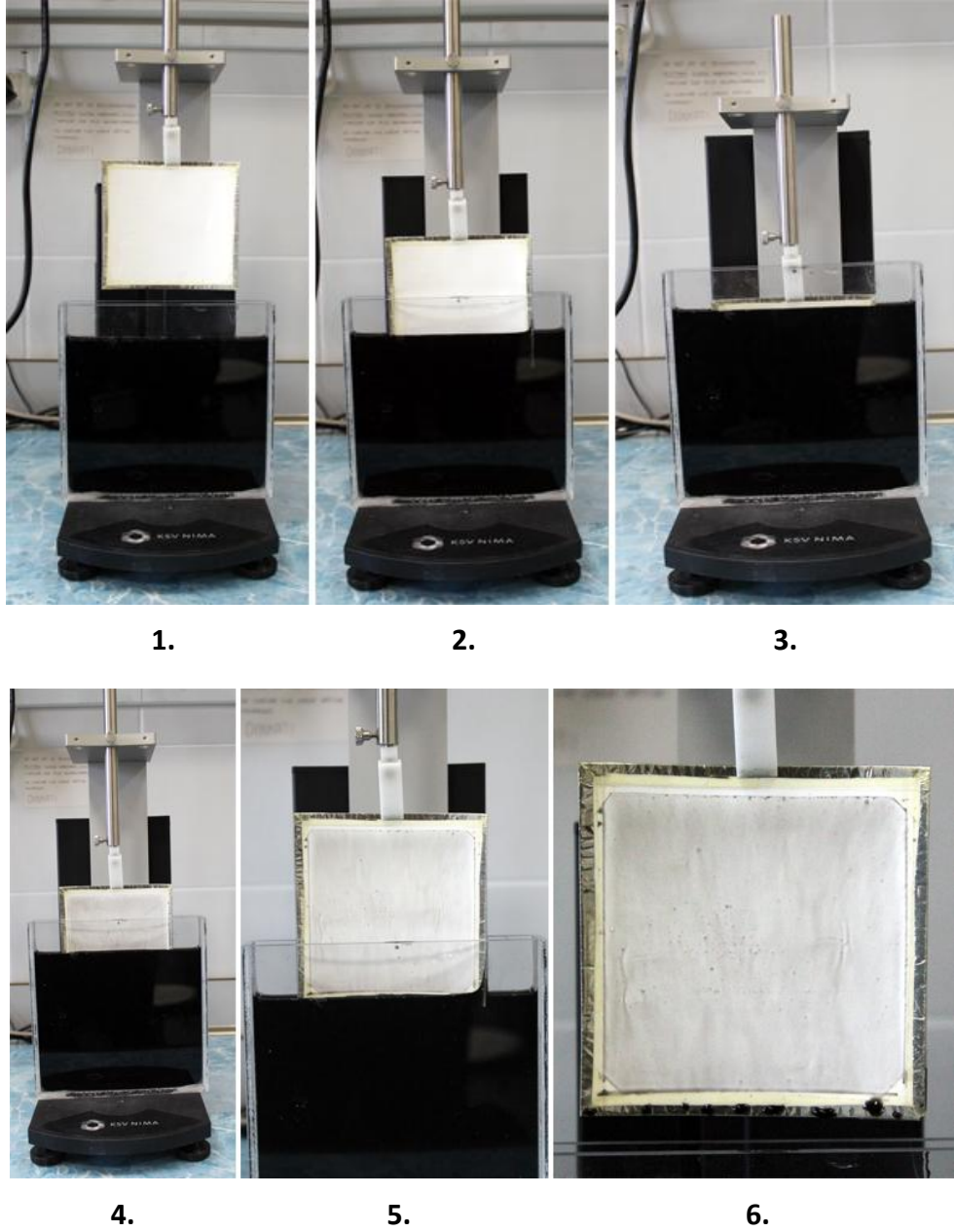
Şekil 4.6 Saf membranların (a) daldırmalı kaplama ve (b) döndürmeli kaplama işlemi için hazırlanması

##### 4.4.1 Daldırmalı Kaplama Yöntemi

Daldırmalı kaplama için membranlar 10 cm kenar uzunluğuna sahip kareler şeklinde kesilmiş ve membranın destek tabakasının kaplanmasının önlenmesi amacıyla destek tabakasının üzeri alüminyum folyo ile kapatılarak kenarları bantlanmıştır (Şekil 4.6). Bu sayede kaplama çözeltisinin sadece membran yüzeyine temas etmesi sağlanmıştır. Hazırlanan membranlar 500 mL hacimli plastik kaba konulan kaplama çözeltisi (CS, TiO<sub>2</sub>



veya MWTCNT-OH/CS) içine 100 mm/dk hızla daldırılmıştır. Çözelti içerisinde 1 dakika bekletilen membranlar yine 100 mm/dk hızla çözültiden çıkarılmıştır. Daldırma yönteminin adımları Şekil 4.7’de gösterilmiştir.



Şekil 4.7 Daldırma yönteminin adımları

#### 4.4.2 Döndürmeli Kaplama Yöntemi

Döndürmeli kaplama için 7,6 cm çapında dairesel olarak kesilen membranlar aynı çaptaki cam plakalara yerleştirilmiş ve etrafı bantlanmıştır (Şekil 4.6). Bu sayede hem döndürmeli kaplama düzeneğindeki vakum için tutma yüzeyi oluşturulmuş hem de membranın destek tabakasının kaplama çözeltisi ile temasının önüne geçilmiştir.

Hazırlanan kaplama çözeltilerinden (CS, TiO<sub>2</sub> veya MWTCNT-OH) şırınga yardımıyla 8 mL alınarak cihaza sabitlenen membranların yüzeyine dökülmüştür. Döndürme işlemi 1 dakika boyunca 2500 rpm hızında gerçekleştirilmiştir. Döndürmeli kaplama yönteminin adımları Şekil 4.8’de gösterilmiştir.



Şekil 4.8 Döndürmeli kaplama yönteminin adımları

#### 4.4.3 UV Kürleştirme İşlemi

PES-UF membranların karbon nanotüp, TiO<sub>2</sub> ve kitosan ile kaplandıktan sonra UV kürleştirme işlemi ile daha kararlı hale gelmeleri beklenmektedir.

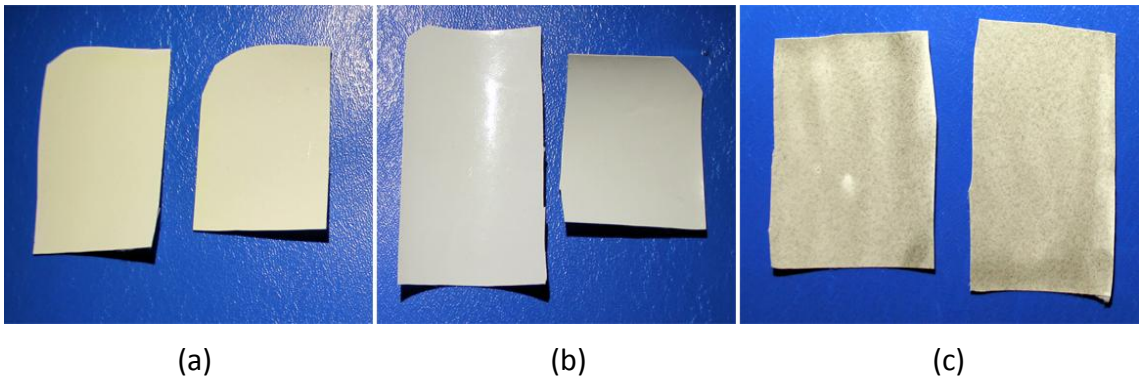
Kaplama işleminden sonra membranlara doğrudan kürleştirme işlemi uygulanmıştır. Kürleştirme işleminde farklı temas süreleri denenmiş ve optimum süre olarak 15 saniye

belirlenmiştir. 15 saniye UV ışınına maruz kalan kaplanmış membranlar daha sonra etüvde oda sıcaklığında en az 24 saat kurutulmuştur (Şekil 4.9).



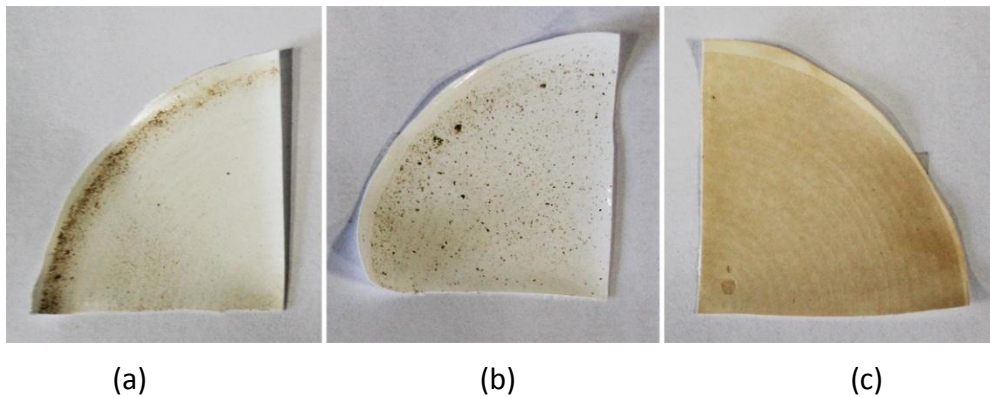
Şekil 4.9 UV kürleştirme işlemi

Kitosan,  $TiO_2$  ve MWCNT-OH ile kaplanıp UV kürleştirme işlemi uygulanan membranlar Şekil 4.10'da gösterilmiştir.



Şekil 4.10 Kaplanmış membranlar: (a) kitosan ile (b)  $TiO_2$  ile (c) MWCNT-OH/CS ile

#### 4.5 Ham Suların ve Hümik Asit Çözeltilisinin Saf ve Kaplanmış Membranlardan Süzülmesi



Şekil 4.11 Kirlenmiş membranlar: (a) Terkos Gölü suyu süzölmüş membran (b) Melen Nehri suyu süzölmüş membran (c) hümik asit çözeltilisi süzölmüş membran

Kaplama işleminden sonra membranlar en az 24 saat etüvde kurutulmuştur. Membranların yüzeyinde ve porlarında bulunan koruyucu kimyasalın giderilmesi amacıyla membranlar süzme işleminden önce 1 saat saf suda bekletilmiş ve daha sonra membranlardan 1 litre saf su süzölmüştür.

CS ve MWCNT-OH/CS çözeltileri ile kaplanan membranlar asetik asitin uzaklaştırılması ve kitosanın aktive edilmesi için 1 N NaOH-Etanol (1:1) çözeltilisinde 1 saat bekletilmiştir. Daha sonra membranlardan en az 1,5 litre saf su geçirilmiştir.

Ön hazırlık işlemlerinden sonra membranlardan Terkos Gölü ham suyu, Melen Nehri ham suyu ve sentetik hümit asit çözeltisi süzölmüştür. Her su türü için ayrı membran hazırlanıp kaplanmıştır.

Süzme işlemi membran deney düzeneğinde 4 bar basınçta gerçekleştirilmiştir. Membran hücresi her membran değışikliğinde uygun biçimde temizlenmiştir. Süzme işlemi boyunca düzenekteki manyetik karıştırıcı 150-200 rpm hızında karıştırılmıştır. Gerekli analizlerin yapılması amacıyla en az 350-400 mL numune süzölmüş ve süzöntüler ağı kapalı numune kaplarına alınarak +4 °C'de buzdolabında saklanmıştır.

Membranların karakterizasyonu için kirli membranlar süzme işleminden sonra etüvde 2 gün süreyle kurutulmuş ve membranlar hava almayacak şekilde ayrı ayrı plastik poşetlere konulmuştur. Bazı kirli membranlar Şekil 4.11'de gösterilmiştir.

#### **4.6 Saf, Kaplanmış ve Kirli Membranların Karakteristik Özelliklerinin Belirlenmesi**

Deneysel çalışmada Microdyn Nadir firmasından temin edilmiş polietersülfondan (PES) imal edilen 5, 10 ve 20 kDa MWCO'ya sahip UP005, UP010 ve UP020 membranları kullanılmıştır. Membranlar %1,2 Cs (w/v), %3 TiO<sub>2</sub> (w/v) ve 0,08 MWCNT-OH/0,8 CS (w/v) çözeltileri ile daldırmalı ve döndürmeli kaplama yöntemleriyle kaplanmıştır. Saf, kaplanmış ve kirli membranların karakteristik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla temas açısı, AFM, SEM, EDX ve ATR-FTIR analizleri yapılmıştır. Ayrıca membranların 4 bar işletme basıncında saf su için ve süzölen 3 farklı tip su (Terkos Gölü ham suyu, Melen Nehri ham suyu ve sentetik hümit asit çözeltisi) için akıları belirlenmiştir.

#### 4.6.1 Saf Membranların Karakteristik Özellikleri

Saf UP005, UP010 ve UP020 membranlarının saf su akıları Çizelge 4.4'te ve temas açıları Çizelge 4.5'te verilmiştir.

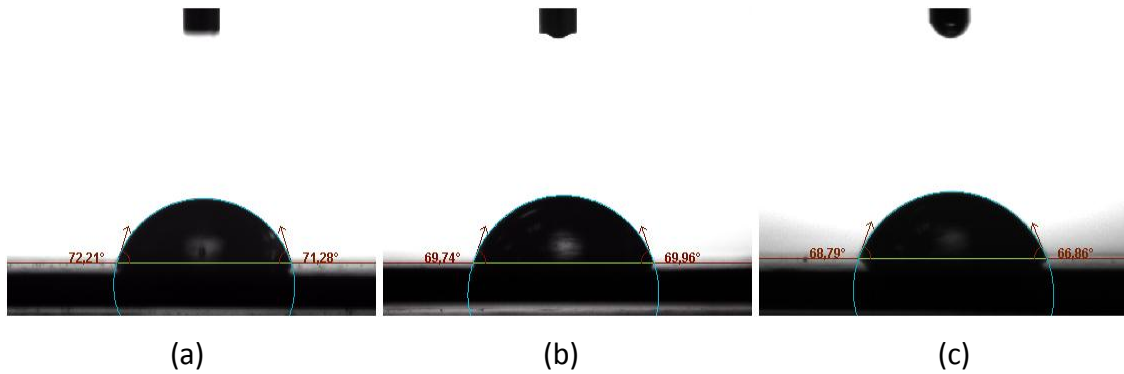
Çizelge 4.4 Saf membranların 4 bar basınçtaki saf su akıları

Membran	Akı (mL/dk)
UP005	17,5
UP010	70
UP020	57

Çizelge 4.5 Saf membranların temas açıları

Membran	Temas Açısı (°)
UP005	71,75
UP010	69,85
UP020	67,825

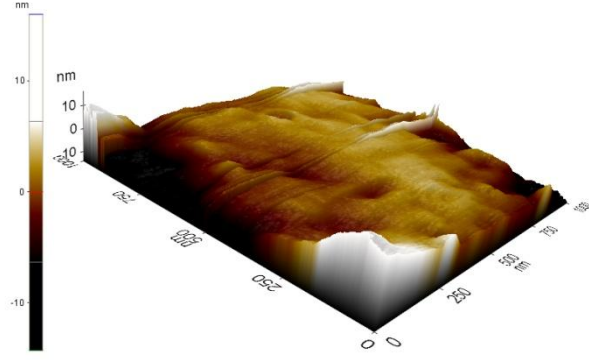
Saf membranların temas açısı ölçümü görüntüleri Şekil 4.12'de verilmiştir.



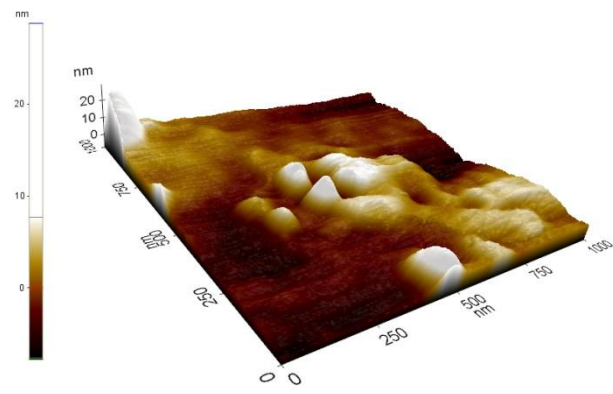
Şekil 4.12 Saf membranların temas açısı görüntüleri: (a) UP005 membranı (b) UP010 membranı (c) UP020 membranı

Temas açısı analizi membran yüzeyinin hidrofilitésinin belirlenmesi için çok önemli bir yöntemdir. Temas açısı analizi ile membran akısı ve tıkanması hakkında bilgi edinilebilmektedir [87]. Saf membranların temas açılarına bakıldığında temas açısının gözenek çapına bağlı olarak azaldığı tespit edilmiştir. Gözenek çapının artmasıyla membran daha hidrofilik bir karakterde olmaktadır.

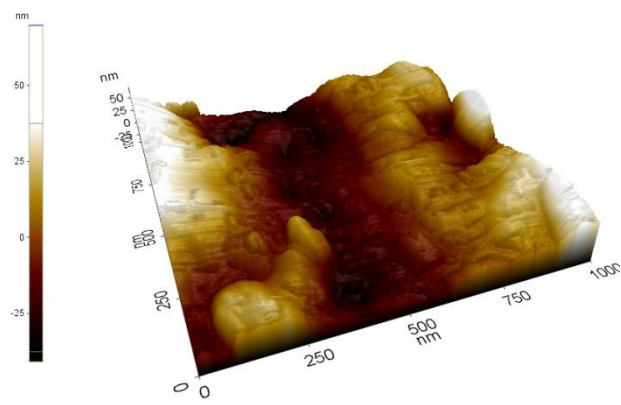
Şekil 4.13'te saf membranların AFM mikrografları verilmiştir. Membranların yüzey topoğrafyaları incelendiğinde membran yüzeylerinin temiz olduğu ve skalada koyu bölgenin 0 nm'yi ifade ettiği görülmektedir. Mikrograflardan görüldüğü üzere membran yüzeyinde herhangi bir kaplama bulunmamaktadır.



(a)



(b)

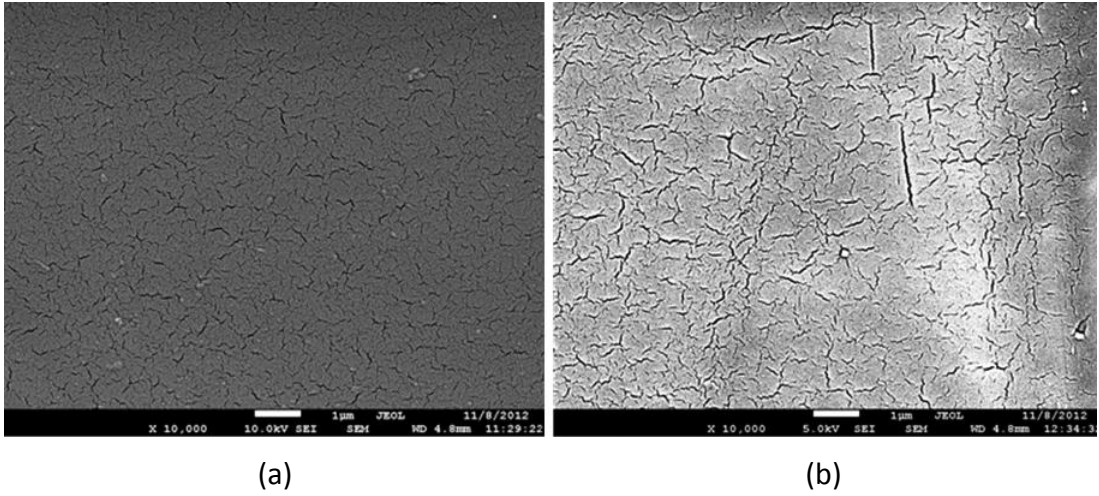


(c)

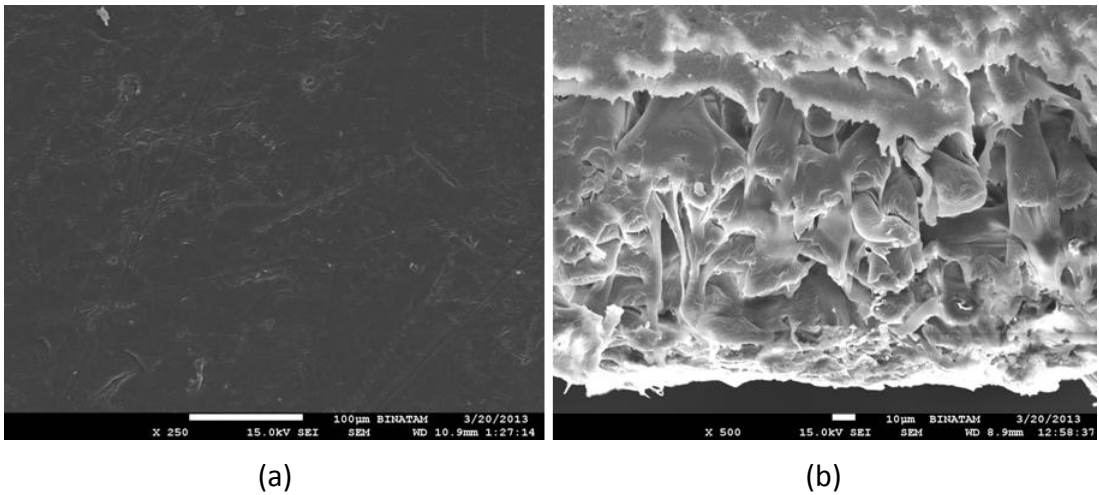
Şekil 4.13 Saf membranlarının AFM mikrografları: (a) UP005 membranı (b) UP010 membranı (c) UP020 membranı

Saf membranların SEM mikrografları Şekil 4.14 ve 4.15'te verilmiştir. Mikrograflar incelendiğinde yüzeylerin pürüzsüz olduğu, ancak UP005 ve UP010 membranlarında SEM analizi aşamasında minik çatlaklar olduğu görülmektedir. UP020 membranının

kesit görüntüsünde yoğun bir seçici tabaka (selective layer), ince parmaklı alt tabaka (sub-layer) ve mikro boşluklar görülmektedir.



Şekil 4.14 Saf membranlarının SEM mikrografları: (a) UP005 membranı (b) UP010 membranı



Şekil 4.15 Saf UP020 membranının SEM mikrografları: (a) yüzey (b) kesit

Saf membranların EDX analizine ait sayısal sonuçlar Çizelge 4.6'da verilmiştir. Analiz sonucunda saf membranlarda PES polimerini meydana getiren C, O ve S elementleri tespit edilmiştir. Sonuçlara bakıldığında C, O ve S elementlerinin membranın MWCO'suna göre farklı miktarlarda olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.6 Saf membranların EDX analizinin sayısal sonuçları: (a) UP005 membranı (b) UP010 membranı (c) UP020 membranı

Element	Şiddet	Ağırlık%	Atomik%
C K	0.7040	24.08	30.36
S K	0.9470	4.72	2.23
O		71.20	67.41
<b>Toplam</b>		<b>100.00</b>	

(a)

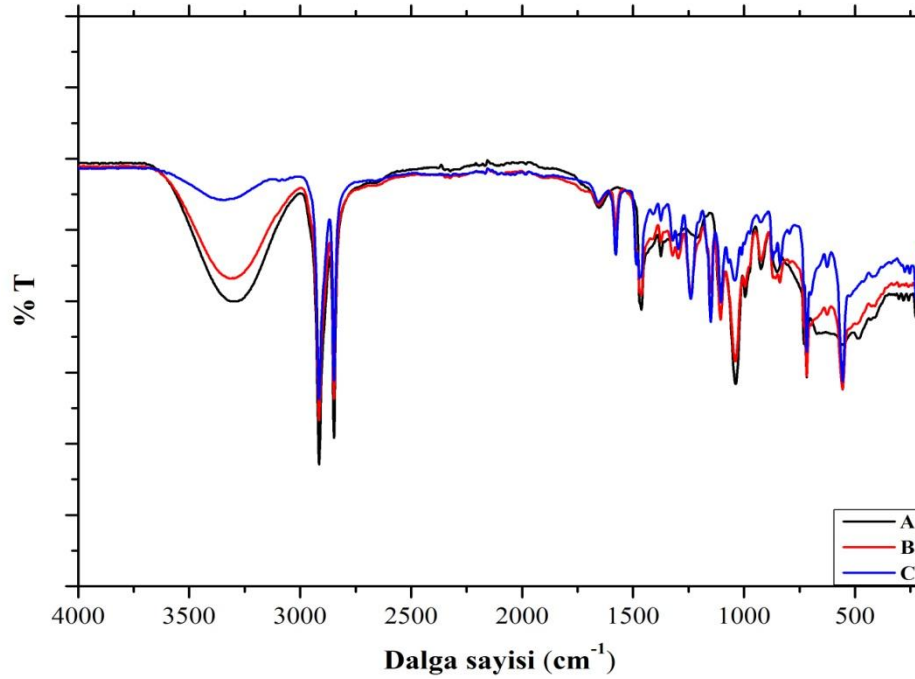
Element	Şiddet	Ağırlık%	Atomik%
C K	0.6476	22.78	29.08
F K	0.1624	2.33	1.88
S K	0.9483	5.69	2.72
O		69.20	66.32
<b>Toplam</b>		<b>100.00</b>	

(b)

Element	Şiddet	Ağırlık%	Atomik%
C K	0.6676	23.59	29.89
S K	0.9482	5.43	2.58
O		70.98	67.53
<b>Toplam</b>		<b>100.00</b>	

(c)

Saf membranların ATR-FTIR spektrumları Şekil 4.16'da verilmiştir.



Şekil 4.16 Saf membranların ATR-FTIR spektrumları (a) UP005 membranı (b) UP010 membranı (c) UP020 membranı



Spektrumlar incelendiğinde 3000 ile 3600  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki bölgede oluşan pik PES membranların yapısında bulunan sülfon gruplarının OH gerilme piki veya su moleküllerin OH gerilme piki olarak ifade edilmektedir [88], [89]. Ayrıca, 1000 ile 1100  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki bölgedeki pik de sülfon grupların gerilme titreşim pikini vermektedir [88]. Bu iki pik PES membranların temel yapısını oluşturmaktadır. 1579  $\text{cm}^{-1}$ , 1485  $\text{cm}^{-1}$  ve 1240  $\text{cm}^{-1}$  noktalarındaki pikler de sırasıyla benzen halkasını, C – C gerilme bandını ve aromatik eter bandını göstermektedir. Bu pikler PES membranın karakteristik pikleridir [90].

Membranların yapısındaki su, bağlı ve serbest halde olmak üzere iki farklı şekilde bulunmaktadır. Serbest su genellikle 3650  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde yer alır ve monomerik  $\text{H}_2\text{O}$  molekülü olarak bulunmaktadır. Fakat bağlı su özellikle porlu yapıların bünyesinde yer alır ve bağlı suyun porlardan uzaklaştırılması zordur [91]. UP005 membranının C = O Amid I bandının şiddetinin diğer iki membrana göre daha büyük olduğu görülmektedir.

Spektrumların detaylı incelenmesi sonucu elde edilen spesifik bantlar Çizelge 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.7 ATR-FTIR spektrumunda elde edilen spesifik bantlar

Dalga sayısı ( $\text{cm}^{-1}$ )	Bantlar
3310	Su molekülünün OH gerilme bandı [78]
2935	$\text{CH}_2$ asimetrik alifatik gerilme bandı [91]
2879	$\text{CH}_3$ simetrik alifatik gerilme bandı [91]
1654	C = O Amid I [90]
1577	C – C aromatik döngü
1485	C – S [92]
1321	Sülfon grubunun asimetrik gerilme titreşim bandı [92], [93]
1294	R – C – O – C – R [92]
1238	C – O – C eter gruplarının C – O titreşim bandı [94]
1149	Sülfon grubunun simetrik gerilme titreşim bandı [94]
1103	Aromatik halka bandı [94]
1037	O – S – S bandının gerilmesinden oluşan bant [94]

## 4.6.2 Kaplanmış Membranların Karakteristik Özellikleri

### 4.6.2.1 Akı

Kaplanmış membranlardan 4 bar basınçta saf süzülmesiyle elde edilen saf su akıları Çizelge 4.8-4.10'de verilmiştir.

Çizelge 4.8 %1,2 CS (w/v) çözeltisi ile kaplanmış membranların 4 bar basınçtaki saf su akıları

Kaplama türü	Membran	Akı (mL/dk)
Döndürmeli kaplama	UP005	11,29
	UP010	21,85
	UP020	14,25
Daldırmalı kaplama	UP005	9
	UP010	16,10
	UP020	13,10

Çizelge 4.9 %3 TiO<sub>2</sub> (w/v) çözeltisi ile kaplanmış membranların 4 bar basınçtaki saf su akıları

Kaplama türü	Membran	Akı (mL/dk)
Döndürmeli kaplama	UP005	13,50
	UP010	58,35
	UP020	77,78
Daldırmalı kaplama	UP005	11,10
	UP010	55,20
	UP020	47,94

Çizelge 4.10 %0,08 MWCNT-OH/0,8 CS (w/v) çözeltisi ile kaplanmış membranların 4 bar basınçtaki saf su akıları

Kaplama türü	Membran	Akı (mL/dk)
Döndürmeli kaplama	UP005	13,20
	UP010	32
	UP020	22,5
Daldırmalı kaplama	UP005	11,5
	UP010	28,5
	UP020	18,7

Kaplanmış membranların saf su akı değerleri Çizelge 4.4'te verilen saf membranların akı değerleri ile kıyaslandığında kaplama ile membran akısının azaldığı görülmektedir. Akıdaki bu azalma membran yüzeyinin kaplanması ve porların kısmen bloke olmasının sonucudur. Döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanmış membranlarda daldırmalı kaplama ile kaplanan membranlara oranla daha yüksek akılar elde edilmiştir.

Daldırmalı kaplamada membranın yüzeyinin yanı sıra porları da kaplama çözeltisi ile temas etmekte ve porlar kısmen bloke olmaktadır. TiO<sub>2</sub> ile kaplanmış membranlardan CS ve MWCNT-OH ile kaplanan membranlara oranla daha yüksek saf su akıları elde edilmiştir.

#### 4.6.2.2 Temas Açısı

Kaplanmış membranların temas açıları Çizelge 4.11-4.13'te verilmiştir.

Çizelge 4.11 %1,2 CS (w/v) çözeltisi ile kaplanmış membranların temas açıları

Kaplama türü	Membran	Temas açısı (°)
Döndürmeli kaplama	UP005	57,88
	UP010	60,13
	UP020	59,36
Daldırmalı kaplama	UP005	60,94
	UP010	58,45
	UP020	56,66

Çizelge 4.12 %3 TiO<sub>2</sub> (w/v) çözeltisi ile kaplanmış membranların temas açıları

Kaplama türü	Membran	Temas açısı (°)
Döndürmeli kaplama	UP005	55,32
	UP010	56,12
	UP020	46,6
Daldırmalı kaplama	UP005	55,73
	UP010	55,77
	UP020	50,97

Çizelge 4.13 %0,08 MWCNT-OH/0,8 CS (w/v) çözeltisi ile kaplanmış membranların temas açıları

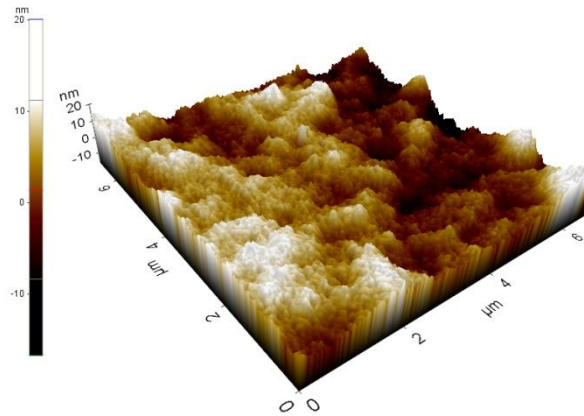
Kaplama türü	Membran	Temas açısı (°)
Döndürmeli kaplama	UP005	46,5
	UP010	56,5
	UP020	54,29
Daldırmalı kaplama	UP005	50,62
	UP010	48,61
	UP020	41,83

Kaplanmış membranların temas açıları Çizelge 4.5'te verilen saf membranların temas açıları ile kıyaslandığında kaplama ile membranların temas açılarında azalma olduğu görülmektedir. Kaplama işlemi ile temas açılarının azalması membran yüzeylerinin hidrofilitésinin arttığını göstermektedir. Saf membranların temas açıları ile

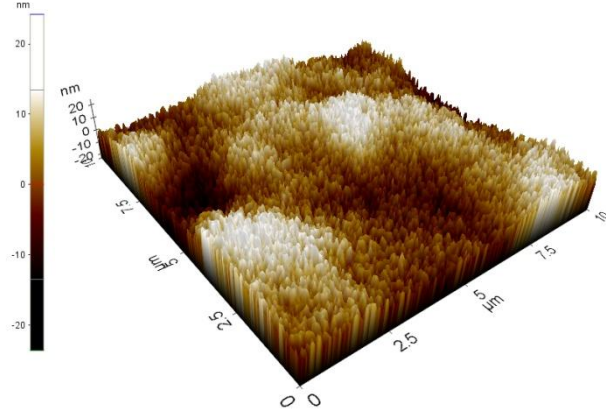
kıyaslandığında kaplanmış membranların temas açılarında kitosan ile kaplama sonucunda %12 ile %20 arasında, TiO<sub>2</sub> ile kaplama sonucunda ortalama %20 ile %32 arasında ve MWCNT-OH/CS ile kaplama sonucunda %19 ile %38 arasında azalma olmuştur. Bu sonuçlar membran yüzeylerinin başarılı bir şekilde kaplandığını göstermektedir. [70], [95], [96], [97], [98], [99].

#### 4.6.2.3 AFM Mikrorafları

Yüzeyi kitosan ile kaplanmış membranların AFM mikrorafları Şekil 4.17 ve 4.18’de verilmiştir. Saf membranların AFM mikrorafları ile kıyaslandığında membran yüzeylerinin kitosan ile kaplandığı görülmektedir. Daldırmalı kaplama yöntemiyle yapılan kaplamada kitosanın membranın tüm yüzeyine kaplandığı görülmektedir. Bu da membranın yüzeyinin yanı sıra porlarının da kısmen bloke olduğunu göstergesidir. Bu sonuç akı değerleri ile de örtüşmektedir. Döndürmeli kaplama yöntemiyle yapılan kaplamalarda genel olarak membranların saf su akıları daha fazladır.

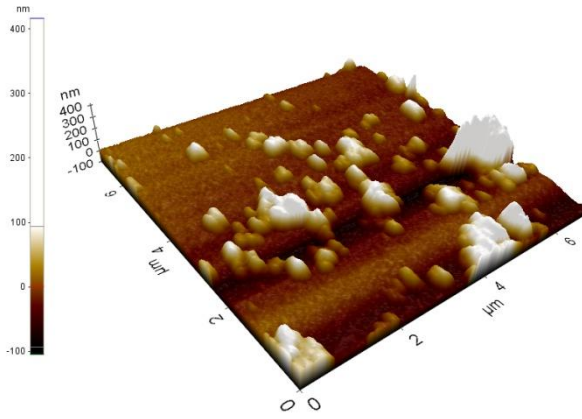


Şekil 4.17 %1,2 CS (w/v) çözeltisi ile daldırmalı kaplama yöntemiyle kaplanmış UP005 membranının AFM mikrorafları

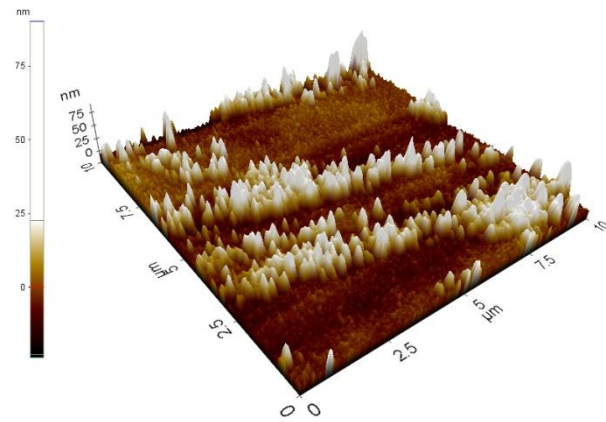


Şekil 4.18 %1,2 CS (w/v) çözeltisi ile döndürmeli kaplama yöntemiyle kaplanmış UP020 membranının AFM mikrografı

Yüzeyi  $\text{TiO}_2$  ile kaplanmış membranların AFM mikrografları Şekil 4.19 ve 4.20'de verilmiştir.



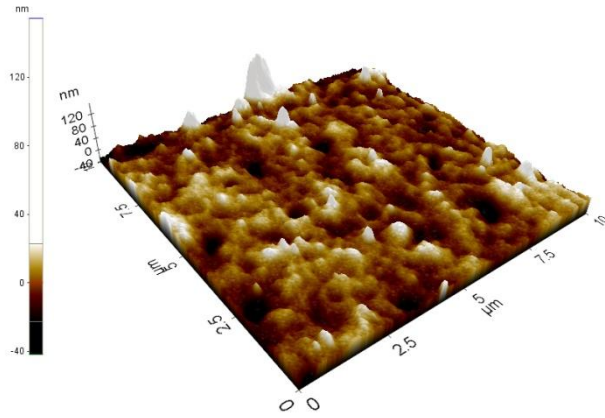
Şekil 4.19 %3  $\text{TiO}_2$  (w/v) çözeltisi ile döndürmeli kaplama yöntemiyle kaplanmış UP005 membranının AFM mikrografı



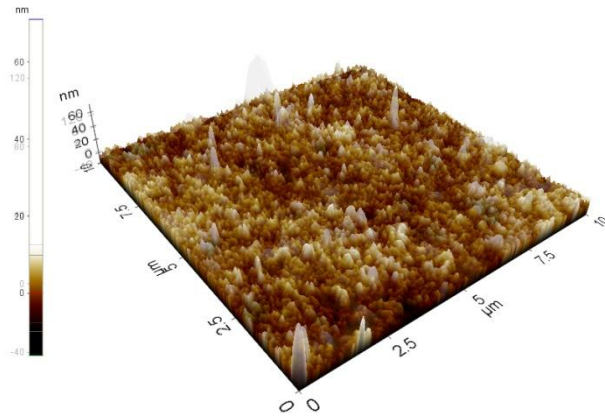
Şekil 4.20 %3  $\text{TiO}_2$  (w/v) çözeltisi ile daldırmalı kaplama yöntemiyle kaplanmış UP005 membranının AFM mikrografı

Mikrograflar incelendiğinde membran yüzeyinde TiO<sub>2</sub> nanoparçacıkları net bir şekilde görülmektedir. Daldırmalı kaplamada TiO<sub>2</sub> nanoparçacıkları daha homojen bir şekilde dağılmıştır. Daldırmalı kaplamada ise nanoparçacıklar belirli bir bölgede kümelenmiştir. Döndürmeli kaplama işleminde kaplama çözeltisi merkezkaç kuvvetinin etkisiyle yüzeye homojen bir şekilde dağılmaktadır. Mikrograflar da bunu doğrular niteliktedir.

Yüzeyi MWCNT-OH ile kaplanmış membranların AFM mikrografları Şekil 4.21 ve Şekil 4.22’de verilmiştir. Mikrograflarda MWCNT-OH nanoparçacıklarının kitosan polimeri içine gömüldüğü ve yüzeyin MWCNT-OH/CS hibrit malzemesi ile başarılı bir şekilde kaplandığı görülmektedir.



Şekil 4.21 %0,08 MWCNT-OH/0,8 CS (w/v) çözeltisi ile daldırmalı kaplama yöntemi ile kaplanmış UP005 membranının AFM mikrografı

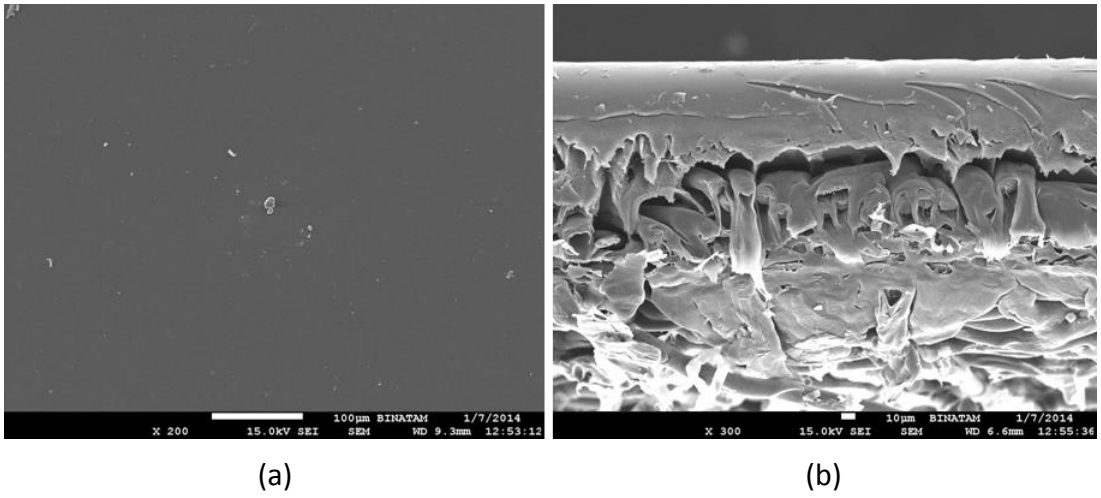


Şekil 4.22 %0,08 MWCNT-OH/0,8 CS (w/v) çözeltisi ile döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanmış UP005 membranının AFM mikrografı

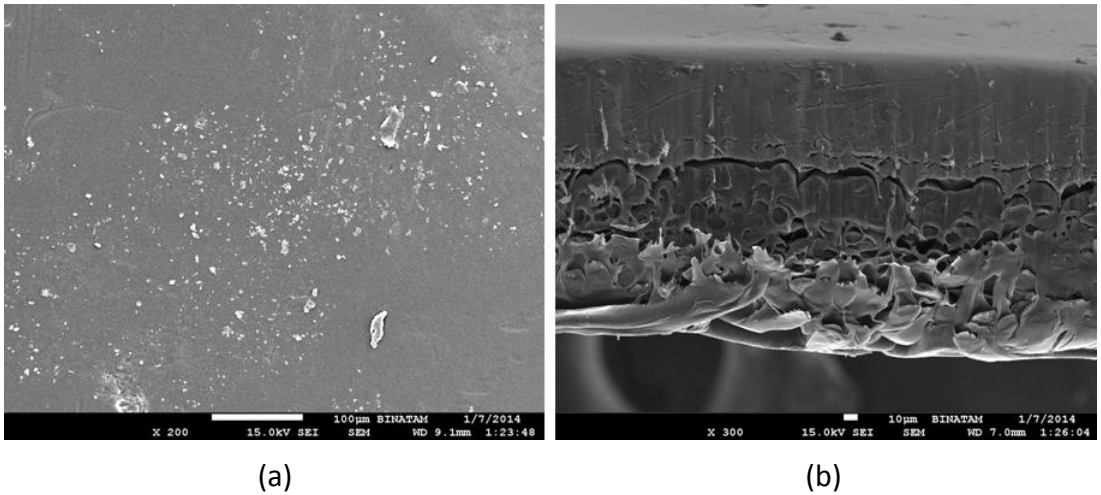
#### 4.6.2.4 SEM Mikrografları

Yüzeyi kitosanla kaplanmış membranların yüzey ve kesit mikrografları Şekil 4.23 ve 4.24'te verilmiştir. Temiz membranların SEM mikrografları ile kıyaslandığında mevcut tabakaların yapısının değiştiği ve mikro boşlukların dolduğu görülmektedir. Membran yüzeyi kitosanla başarılı bir şekilde kaplanmıştır [70], [100].

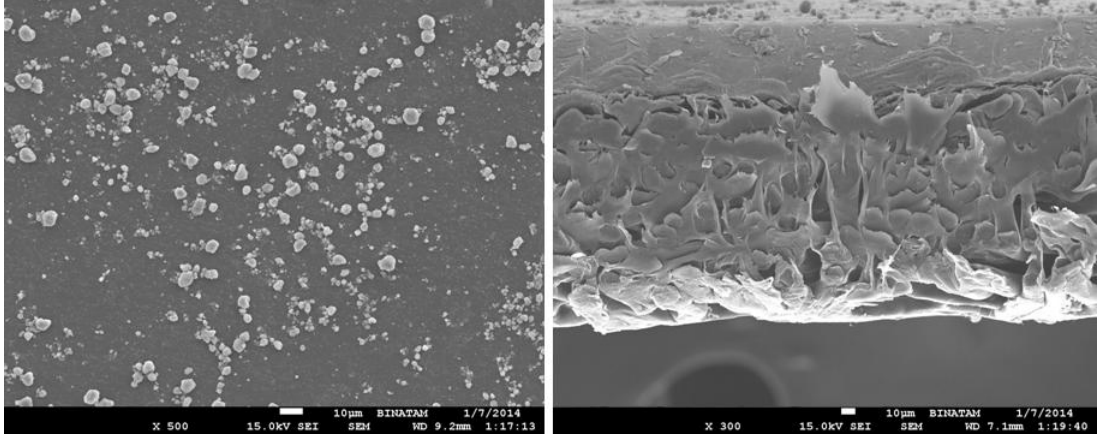
Yüzeyi  $TiO_2$  ile kaplanmış membranların yüzey ve kesit mikrografları Şekil 4.25 ve 4.26'da verilmiştir. Mikrograflar incelendiğinde yüzeylerde  $TiO_2$ 'ye bağlı granüler yapıların oluştuğu görülmektedir [97].



Şekil 4.23 %1,2 CS (w/v) çözeltisi ile daldırmalı kaplama yöntemiyle kaplanmış UP005 membranının SEM mikrografları: (a) yüzey (b) kesit



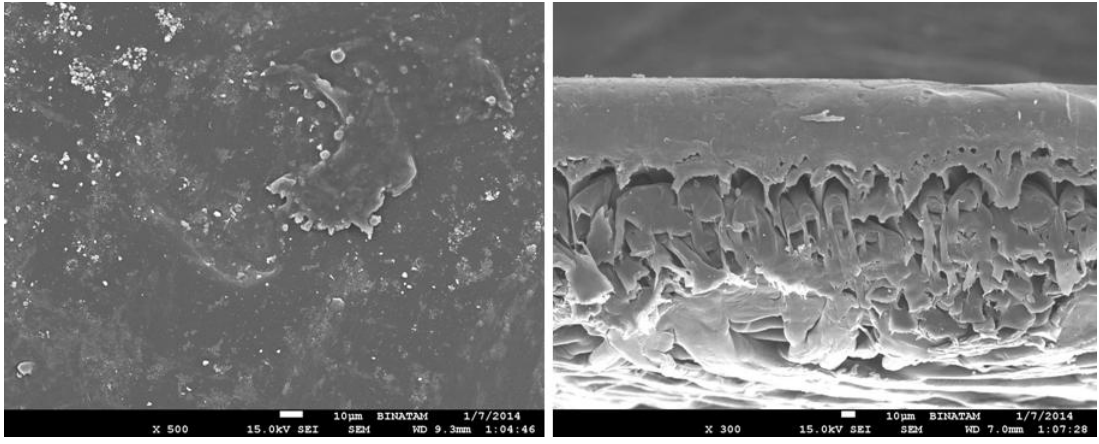
Şekil 4.24 %1,2 CS (w/v) çözeltisi ile döndürmeli kaplama yöntemiyle kaplanmış UP020 membranının SEM mikrografları: (a) yüzey (b) kesit



(a)

(b)

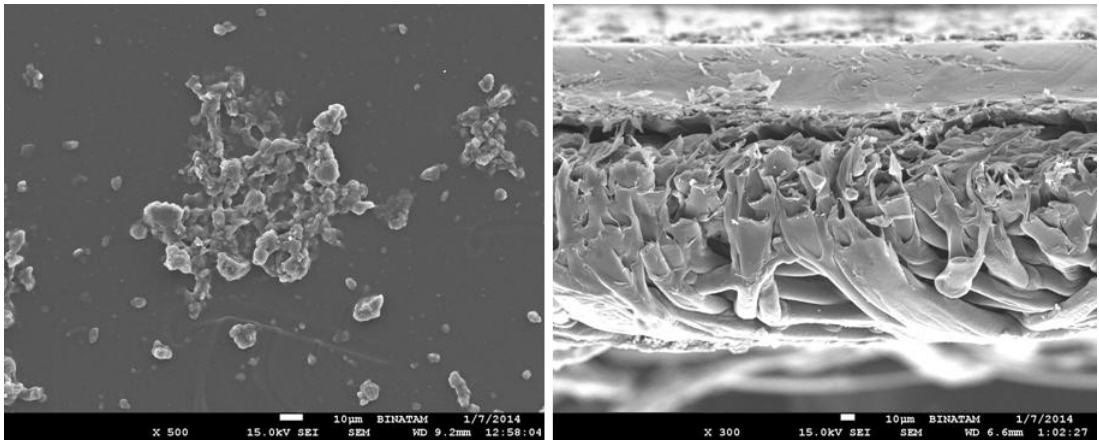
Şekil 4.25 %3 TiO<sub>2</sub> (w/v) çözeltisi ile döndürmeli kaplama yöntemiyle kaplanmış UP005 membranının SEM mikrografları: (a) yüzey (b) kesit



(a)

(b)

Şekil 4.26. %3 TiO<sub>2</sub> (w/v) çözeltisi ile daldırmalı kaplama yöntemiyle kaplanmış UP005 membranının SEM mikrografları: (a) yüzey (b) kesit

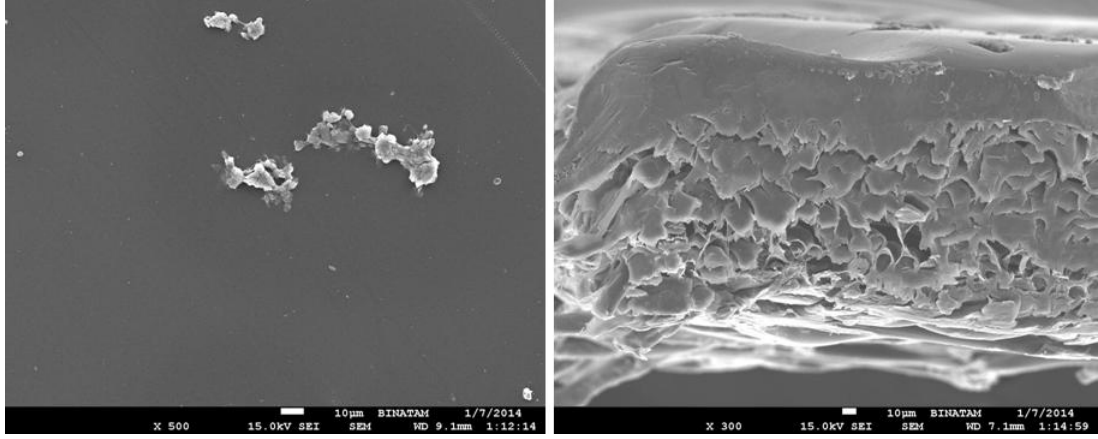


(a)

(b)

Şekil 4.27 %0,08 MWCNT-OH/0,8 CS (w/v) çözeltisi ile daldırmalı kaplama yöntemi ile kaplanmış UP005 membranının SEM mikrografları: (a) yüzey (b) kesit





(a)

(b)

Şekil 4.28 %0,08 MWCNT-OH/0,8 CS (w/v) çözeltisi ile döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanmış UP005 membranının SEM mikrografları: (a) yüzey (b) kesit

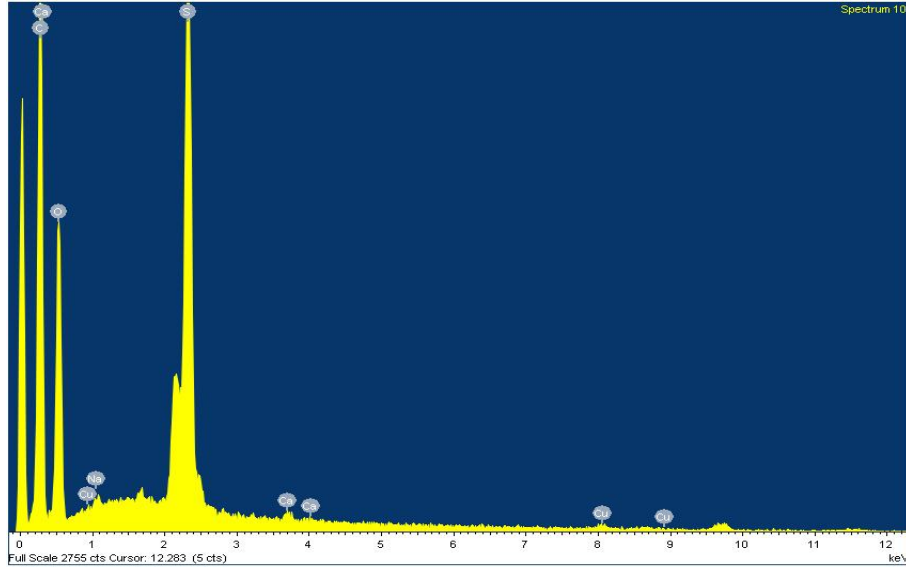
Yüzeyi MWCNT-OH ile kaplanmış membranların yüzey ve kesit mikrografları Şekil 4.27 ve 4.28’de verilmiştir. Mikrograflarda MWCNT-OH nanoparçacıklarının kitosanla bağ oluşturarak yüzeyin kaplandığı görülmektedir.

#### 4.6.2.5 EDX Spektrumları

Yüzeyi kitosan ile kaplanmış membranın EDX spektrumu Şekil 4.29’da verilmiştir. EDX analizine ait sayısal sonuçlar da Çizelge 4.14 ve 4.15’te verilmiştir. Saf membranların EDX sonuçları ile kıyaslandığında kitosanla kaplanmış membranların yüzeyinde karbon oranının arttığı görülmektedir. C oranının artışı yüzeyin kitosan ile kaplandığının göstergesidir. Çünkü, kitosan karbon, nitrojen ve oksijenden oluşturmaktadır [84].

Çizelge 4.14 %1,2 CS (w/v) çözeltisi ile daldırmalı kaplama yöntemiyle kaplanmış UP005 membranının EDX analizinin sayısal sonuçları

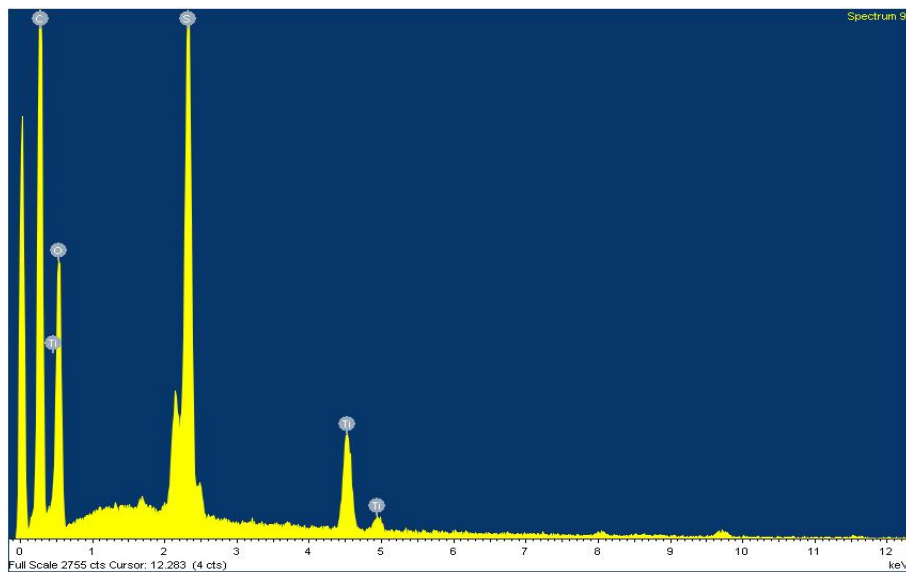
Element	Şiddet	Ağırlık%	Atomik%
C K	0.4267	38.42	63.96
O K	0.2684	28.65	35.81
Cl K	0.6954	0.17	0.09
Ca K	0.8637	0.26	0.13
<b>Toplam</b>		<b>67.50</b>	



Şekil 4.29 %1,2 CS (w/v) çözeltisi ile döndürmeli kaplama yöntemiyle kaplanmış UP020 membranının EDX spektrumu

Çizelge 4.15 %1,2 CS (w/v) çözeltisi ile döndürmeli kaplama yöntemiyle kaplanmış UP020 membranının EDX analizinin sayısal sonuçları

Element	Şiddet	Ağırlık%	Atomik%
C K	0.2388	60.74	68.63
O K	0.2345	33.29	28.24
Na K	0.6929	0.17	0.10
S K	0.7726	6.92	2.93
Ca K	0.8539	0.17	0.06
Cu L	0.2907	0.19	0.04
<b>Toplam</b>		<b>101.4</b>	



Şekil 4.30 %3 TiO<sub>2</sub> (w/v) çözeltisi ile döndürmeli kaplama yöntemiyle kaplanmış UP005 membranının EDX spektrumu

Çizelge 4.16 %3 TiO<sub>2</sub> (w/v) çözeltisi ile döndürmeli kaplama yöntemiyle kaplanmış UP005 membranının EDX analizinin sayısal sonuçları

Element	Şiddet	Ağırlık%	Atomik%
C K	0.2545	61.68	69.72
O K	0.2201	31.65	26.86
S K	0.7754	6.24	2.64
Ti K	0.7317	2.73	0.77
<b>Toplam</b>		<b>101.4</b>	

Yüzeyi TiO<sub>2</sub> ile kaplanmış membranın EDX spektrumu Şekil 4.30'da verilmiştir. EDX analizine ait sayısal sonuçlar da Çizelge 4.16 ve 4.17'de verilmiştir. Saf membranların EDX sonuçları ile karşılaştırıldığında saf membranlarda gözlenmeyen titanyum elementi gözlenmiştir. Yüzeyde titanyum elementinin varlığı membranın TiO<sub>2</sub> ile kaplandığını göstermektedir [96], [97].

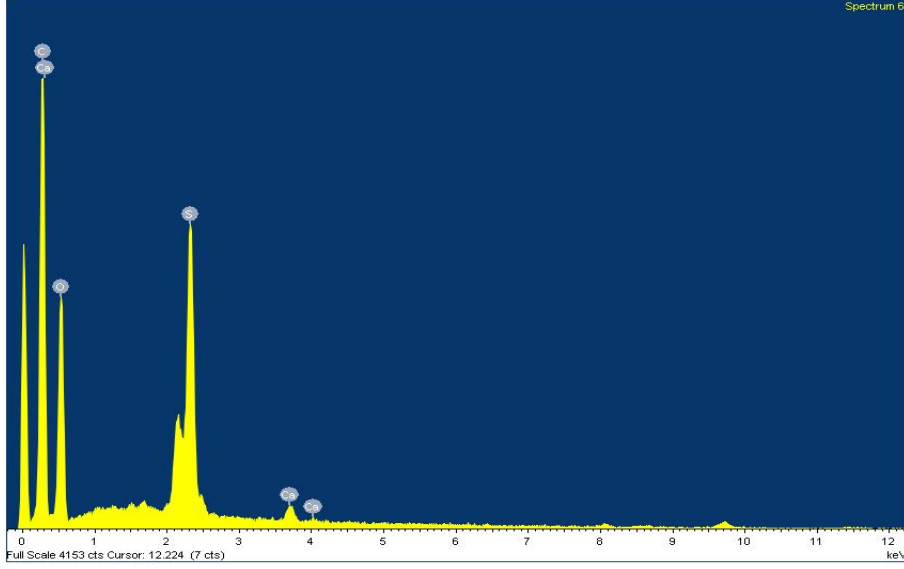
Çizelge 4.17 %3 TiO<sub>2</sub> (w/v) çözeltisi ile daldırmalı kaplama yöntemiyle kaplanmış UP005 membranının EDX analizinin sayısal sonuçları

Element	Şiddet	Ağırlık%	Atomik%
C K	0.2348	48.65	72.64
O K	0.2151	21.34	23.92
S K	0.7769	5.68	3.18
Ca K	0.8539	0.30	0.13
Ti K	0.7264	0.37	0.14
<b>Toplam</b>		<b>76.33</b>	

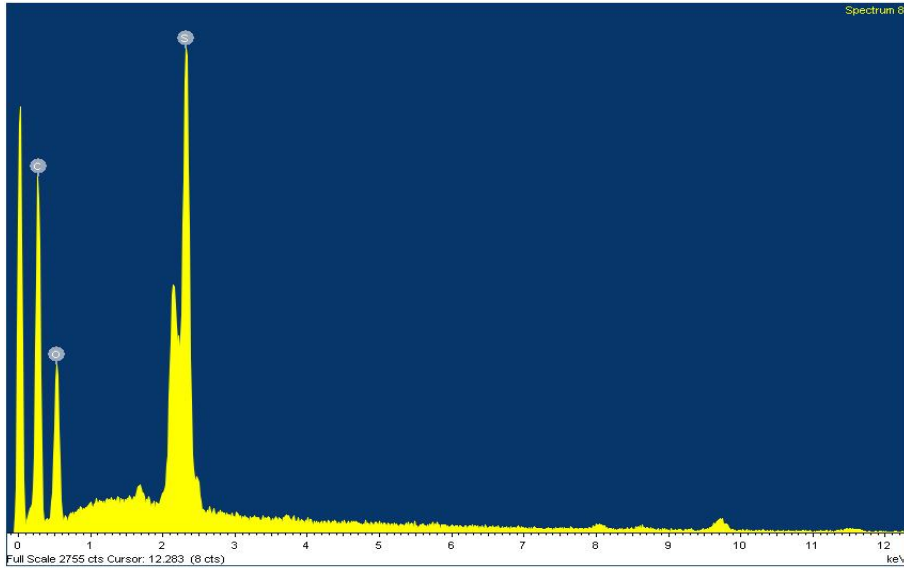
Yüzeyi MWCNT-OH/CS çözeltisi ile kaplanmış membranın EDX spektrumu Şekil 4.31 ve 4.32'de verilmiştir. EDX analizine ait sayısal sonuçlar da Çizelge 4.18 ve 4.19'da verilmiştir. Saf membranların EDX sonuçları ile karşılaştırıldığında saf membranlara göre karbon oranında artış gözlenmiştir. Bu da membran yüzeyinin MWCNT-OH ile kaplandığının göstergesidir.

Çizelge 4.18 %0,08 MWCNT-OH/0,8 CS (w/v) çözeltisi ile daldırmalı kaplama yöntemi ile kaplanmış UP005 membranının EDX analizinin sayısal sonuçları

Element	Şiddet	Ağırlık%	Atomik%
C K	0.2807	65.60	68.60
O K	0.2369	37.17	29.18
S K	0.7704	5.34	2.09
Ca K	0.8563	0.42	0.13
<b>Toplam</b>		<b>108.52</b>	



Şekil 4.31 %0,08 MWCNT-OH/0,8 CS (w/v) çözeltisi ile daldırmalı kaplama yöntemi ile kaplanmış UP005 membranının EDX spektrumu



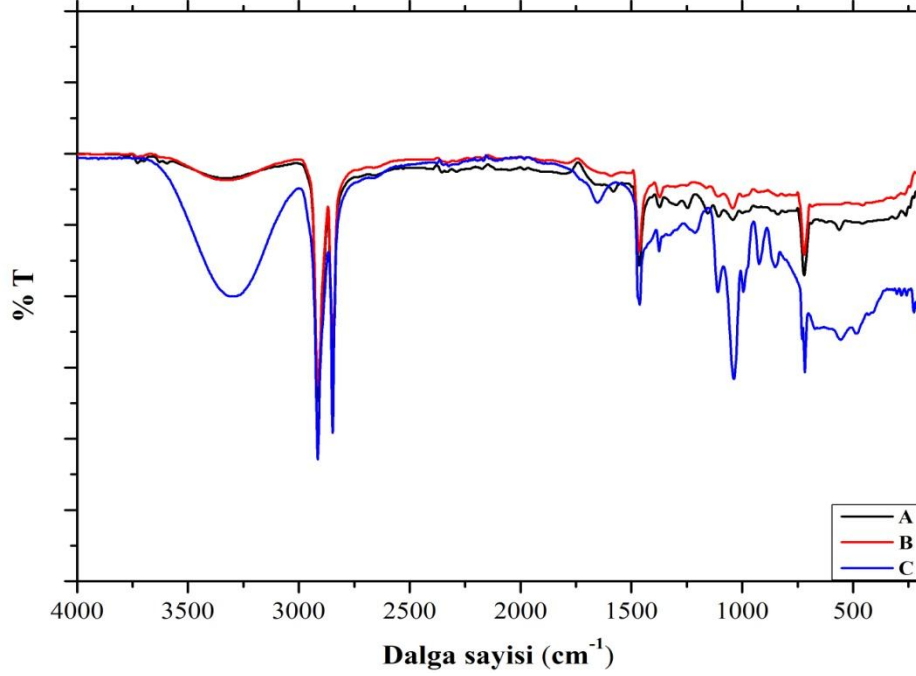
Şekil 4.32 %0,08 MWCNT-OH/0,8 CS (w/v) çözeltisi ile döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanmış UP005 membranının EDX spektrumu

Çizelge 4.19 %0,08 MWCNT-OH/0,8 CS (w/v) çözeltisi ile döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanmış UP005 membranının EDX analizinin sayısal sonuçları

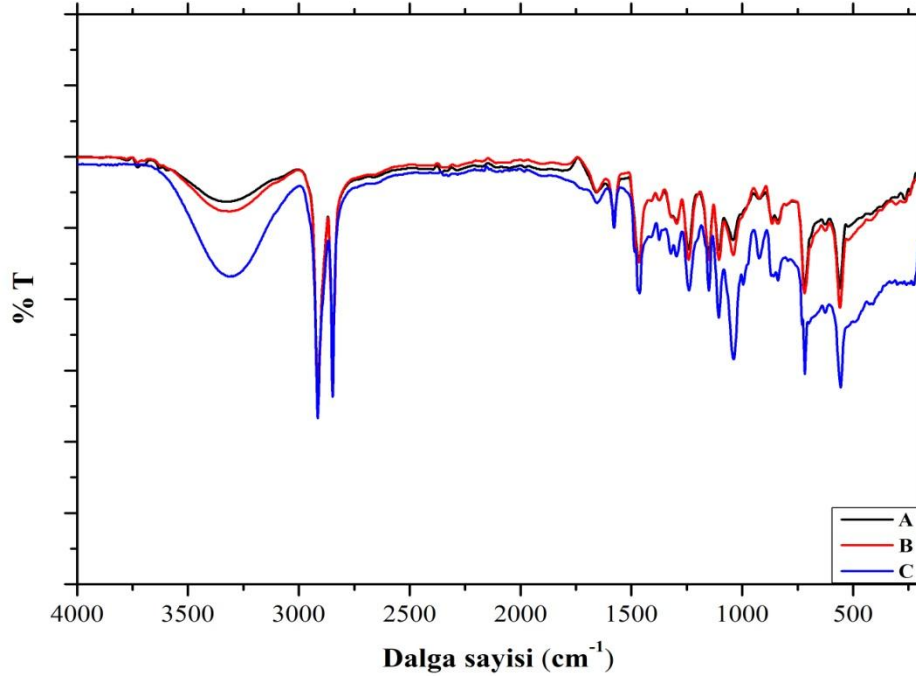
Element	Şiddet	Ağırlık%	Atomik%
C K	0.2190	41.59	72.91
O K	0.2162	17.86	23.51
S K	0.7775	5.46	3.59
<b>Toplam</b>		<b>64.91</b>	

#### 4.6.2.6 ATR-FTIR Spektrumları

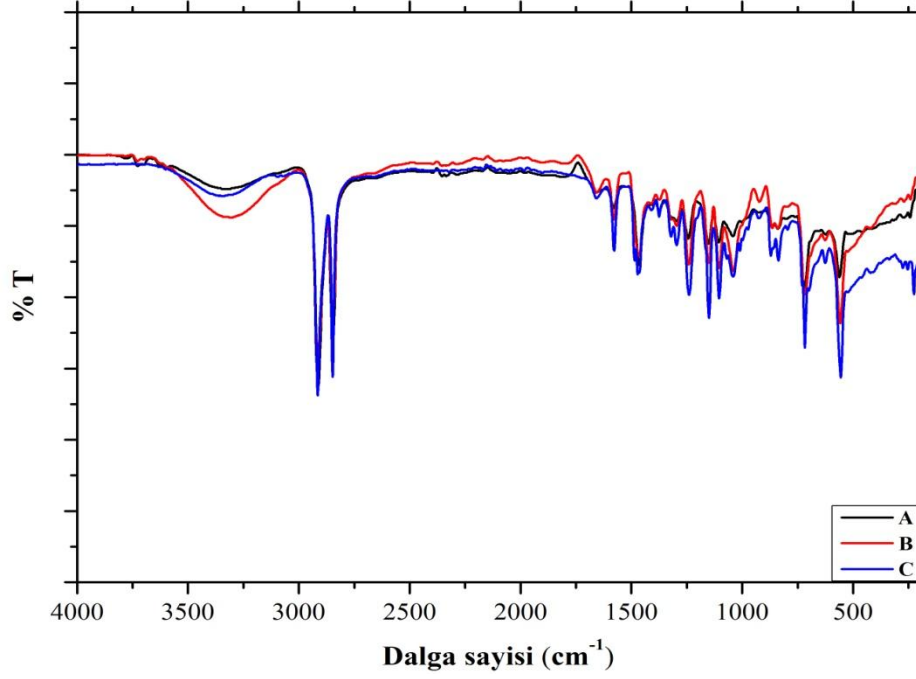
Yüzeyi kitosan ile kaplanmış UP005, UP010 ve UP020 membranlarının ATR-FTIR spektrumları Şekil 4.33-4.35'te verilmiştir.



Şekil 4.33 %1,2 CS (w/v) çözeltisi ile kaplanmış UP005 membranının ATR-FTIR spektrumları: (a) daldırmalı kaplama ile (b) döndürmeli kaplama ile (c) saf UP005 membranı

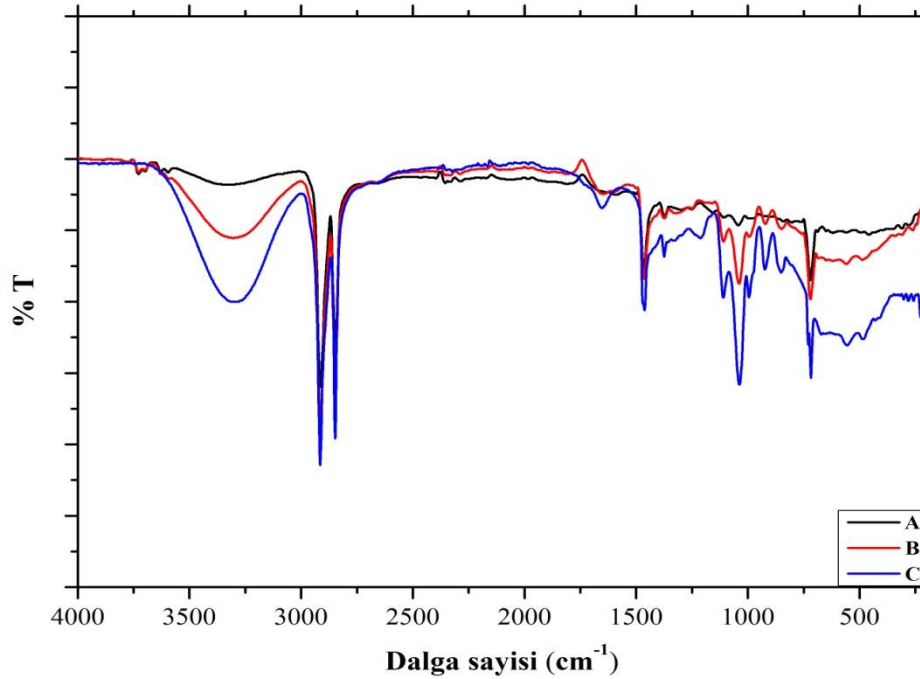


Şekil 4.34 %1,2 CS (w/v) çözeltisi ile kaplanmış UP010 membranının ATR-FTIR spektrumları: (a) daldırmalı kaplama ile (b) döndürmeli kaplama ile (c) saf UP010 membranı

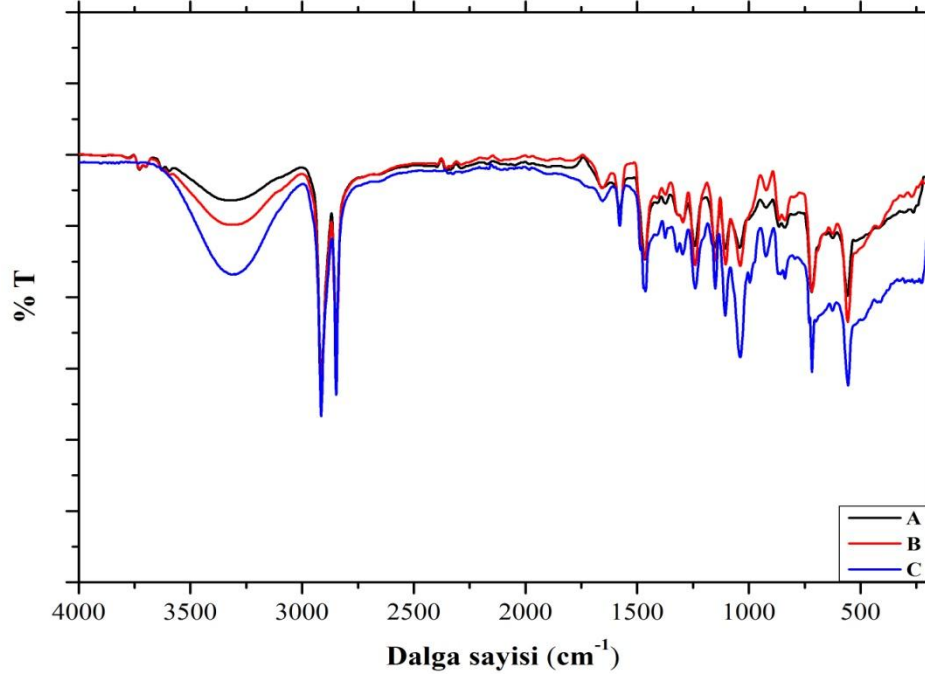


Şekil 4.35 %1,2 CS (w/v) çözeltisi ile kaplanmış UP020 membranının ATR-FTIR spektrumları: (a) daldırmalı kaplama ile (b) döndürmeli kaplama ile (c) saf UP020 membranı

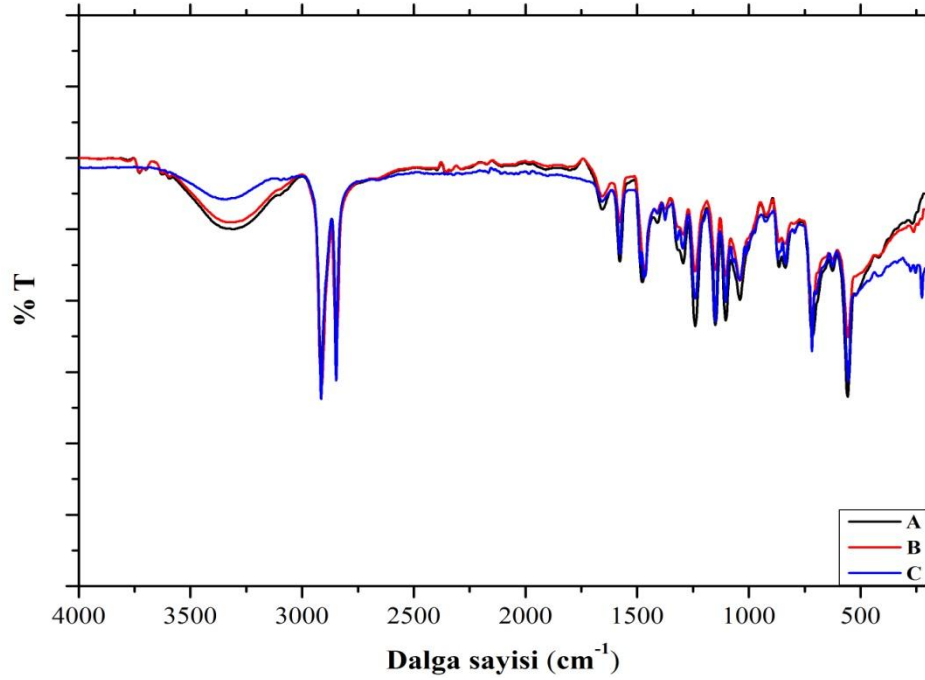
Yüzeyi  $\text{TiO}_2$  ile kaplanmış UP005, UP010 ve UP020 membranlarının ATR-FTIR spektrumları Şekil 4.36-4.38'de verilmiştir.



Şekil 4.36 %3  $\text{TiO}_2$  (w/v) çözeltisi ile kaplanmış UP005 membranının ATR-FTIR spektrumları: (a) daldırmalı kaplama ile (b) döndürmeli kaplama ile (c) saf UP005 membranı

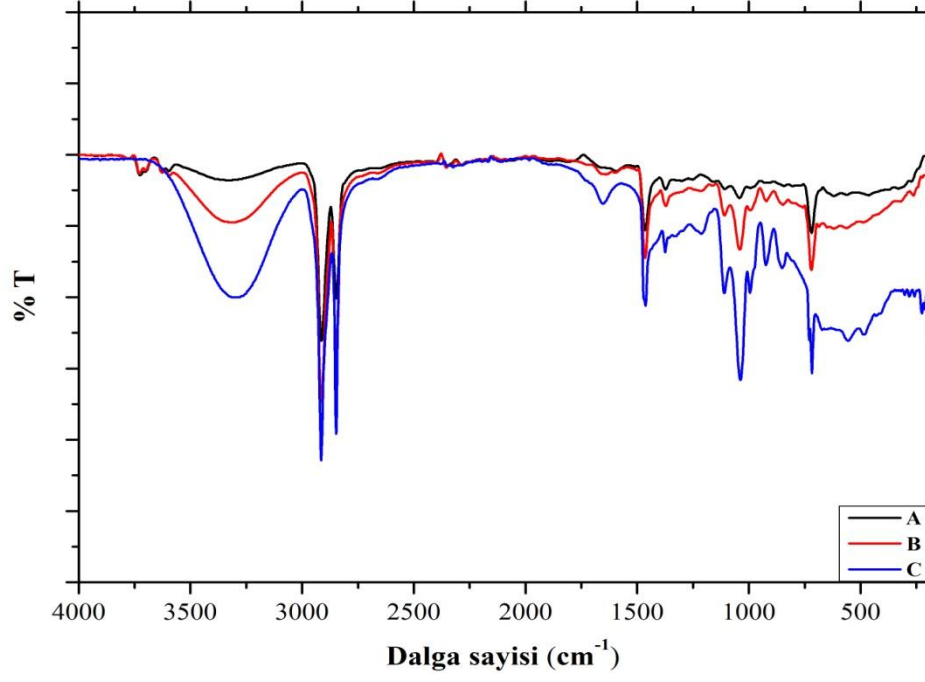


Şekil 4.37 %3 TiO<sub>2</sub> (w/v) çözeltisi ile kaplanmış UP010 membranının ATR-FTIR spektrumları: (a) daldırmalı kaplama ile (b) döndürmeli kaplama ile (c) saf UP010 membranı

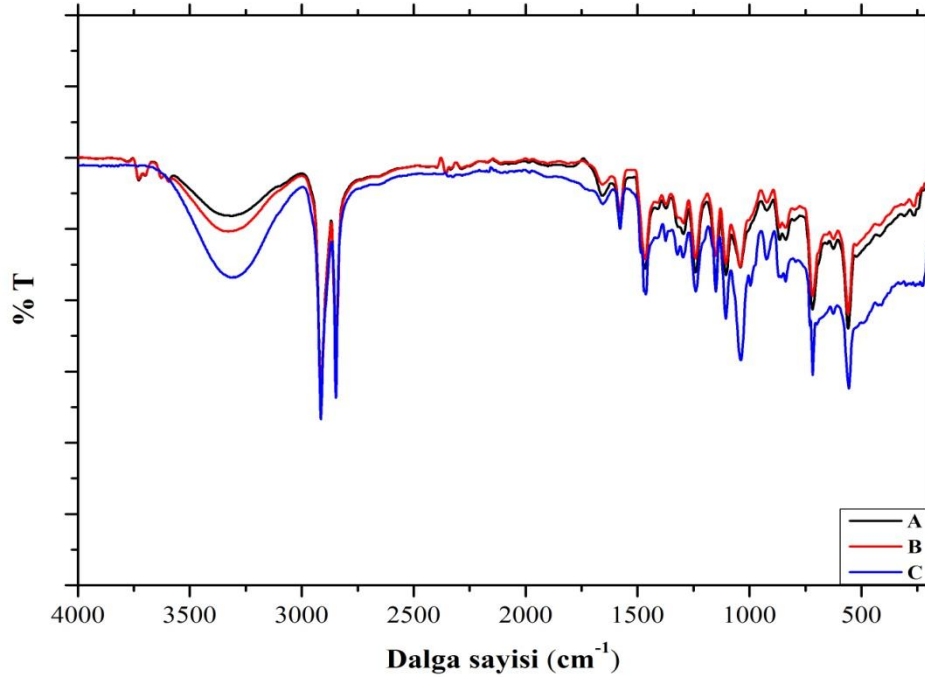


Şekil 4.38 %3 TiO<sub>2</sub> (w/v) çözeltisi ile kaplanmış UP020 membranının ATR-FTIR spektrumları: (a) daldırmalı kaplama ile (b) döndürmeli kaplama ile (c) saf UP020 membranı

Yüzeyi MWCNT-OH ile kaplanmış UP005, UP010 ve UP020 membranlarının ATR-FTIR spektrumları Şekil 4.39-4.41'de verilmiştir.

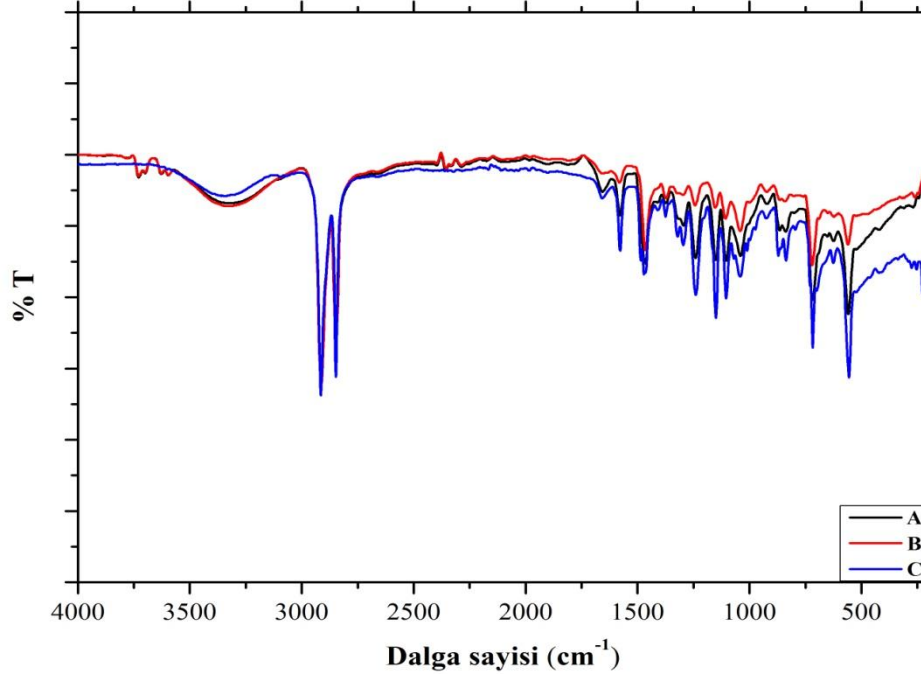


Şekil 4.39 %0,08 MWCNT-OH/0,8 CS (w/v) çözeltisi ile kaplanmış UP005 membranının ATR-FTIR spektrumları: (a) daldırmalı kaplama ile (b) döndürmeli kaplama ile (c) saf UP005 membranı



Şekil 4.40 %0,08 MWCNT-OH/0,8 CS (w/v) çözeltisi ile kaplanmış UP010 membranının ATR-FTIR spektrumları: (a) daldırmalı kaplama ile (b) döndürmeli kaplama ile (c) saf UP010 membranı





Şekil 4.41 %0,08 MWCNT-OH/0,8 CS (w/v) çözeltisi ile kaplanmış UP020 membranının ATR-FTIR spektrumları: (a) daldırmalı kaplama ile (b) döndürmeli kaplama ile (c) saf UP020 membranı

Şekil 4.33-4.41’de verilen spektrumlar incelendiğinde saf membranlara kıyasla herhangi yeni bir pikin oluşmadığı görülmektedir. Fakat bazı piklerin şiddetlerinde ciddi azalmaların olduğu tespit edilmiştir. Özellikle 3000 ile 3600  $\text{cm}^{-1}$  arasında kalan bölgedeki OH gerilme bandının şiddeti ciddi oranda azalmıştır. Kaplama işleminden sonra membranlar kürleştirme işlemine tabi tutulmuşlardır. OH gerilme bandının şiddetindeki azalmanın kürleştirme işlemi sırasında açığa çıkan ısı ile membranda bulunan serbest su moleküllerinin buharlaşması sonucu olduğu düşünülmektedir.

## 4.7 Kirli Membranların Karakteristik Özellikleri

### 4.7.1 Kaplanmamış Kirli Membranların Karakteristik Özellikleri

Saf membranlardan Terkos Gölü ham suyu, Melen Nehri ham suyu ve sentetik hümik asit çözeltisi süzölmüştür. Süzölen sulardaki membran akıları Çizelge 4.20’de ve kirli membranların temas açıları Çizelge 4.21’de verilmiştir.

Çizelge 4.20 Yüzeyi kaplanmamış kirli membranların 4 bar basınçtaki süzöntü akıları

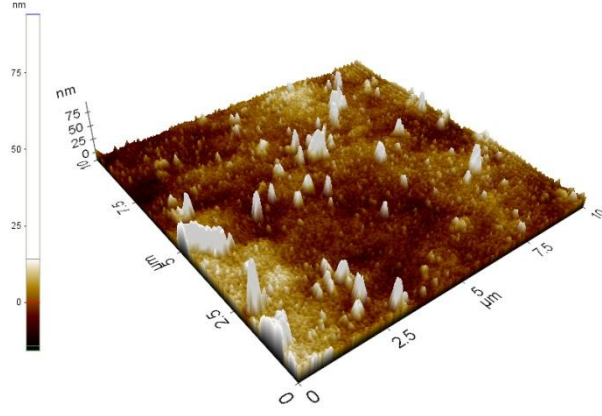
Membran	Süzülen numune	Akı (mL/dk)
UP005	Terkos	7
	Melen	8,5
	Hümkik asit	15
UP010	Terkos	33,30
	Melen	42,85
	Hümkik asit	25,00
UP020	Terkos	37,50
	Melen	49
	Hümkik asit	40

Çizelge 4.21 Yüzeyi kaplanmamış kirli membranların temas açıları

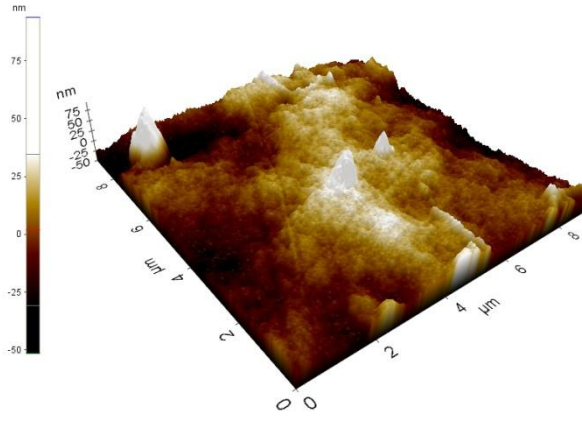
Membran	Süzülen numune	Temas Açısı (°)
UP005	Terkos	67,34
	Melen	64,04
	Hümkik asit	65,56
UP010	Terkos	68,23
	Melen	68,99
	Hümkik asit	63,66
UP020	Terkos	60,01
	Melen	60,15
	Hümkik asit	53,58

Saf membranlardan Terkos Gölü ve Melen Nehri ham suları ile hümkik asit çözeltilisinin süzülmesi işleminden sonra alınan AFM mikrografları Şekil 4.42-4.46'da verilmiştir.

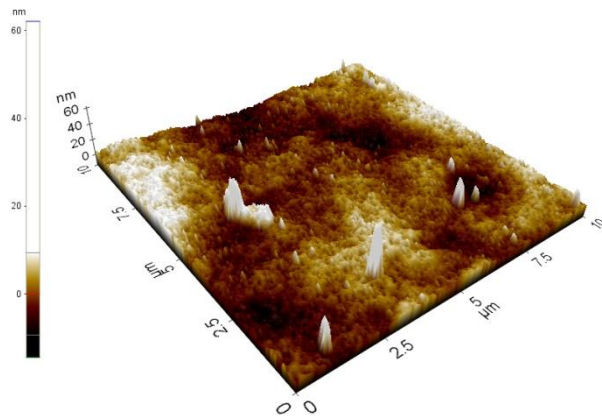
Mikrograflar incelendiğinde süzme işlemi sonrasında membran yüzeylerinde süzülen suyun türüne bağlı olarak farklı yapılarda organik madde birikimi olduğu gözlenmiştir. Ayrıca saf membranların AFM mikrografları ile kıyaslandığında membranların kalınlığında da artış gözlenmiştir.



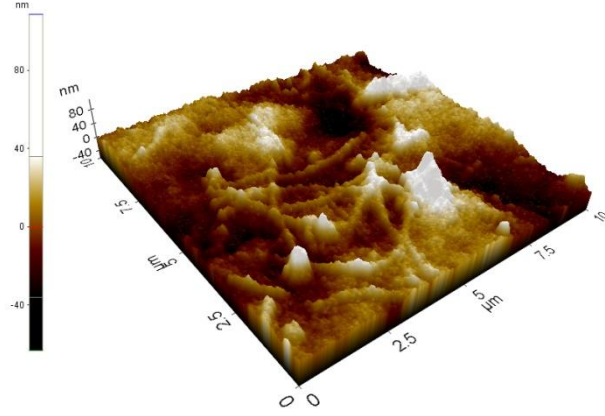
Şekil 4.42 Terkos Gölü suyu süzölmüş saf UP005 membranının AFM mikrografi



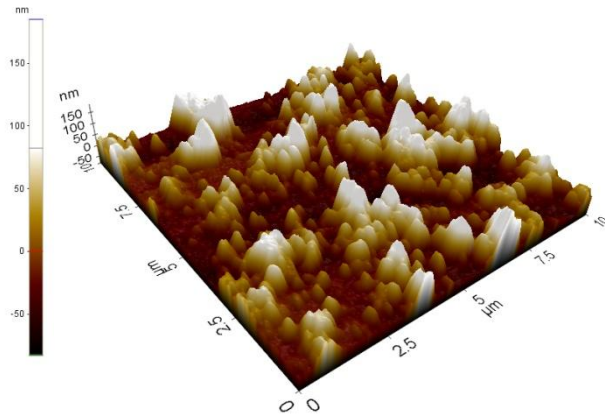
Şekil 4.43 Terkos Gölü suyu süzölmüş saf UP020 membranının AFM mikrografi



Şekil 4.44 Melen Nehri suyu süzölmüş saf UP005 membranının AFM mikrografi

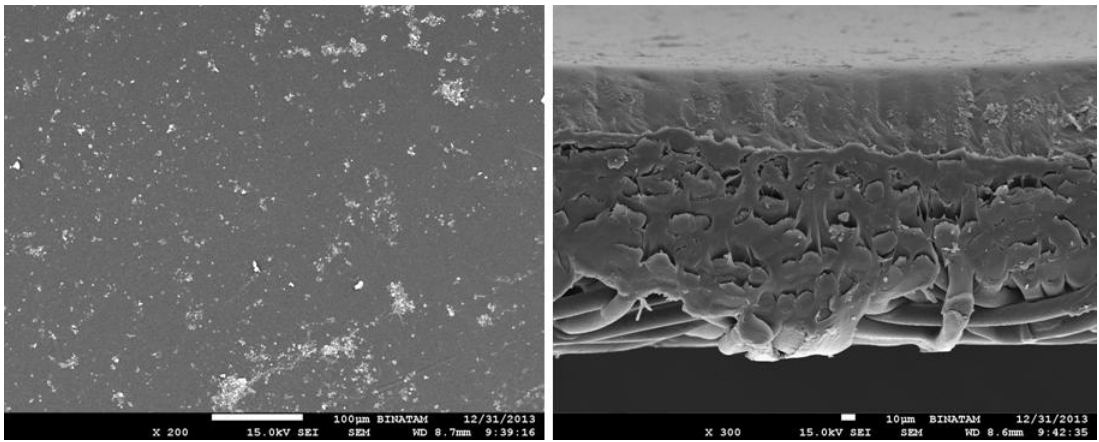


Şekil 4.45 Melen Nehri suyu süzölmüş saf UP020 membranının AFM mikrografı



Şekil 4.46 Hümik asit çözeltisi süzölmüş saf UP005 membranının AFM mikrografı

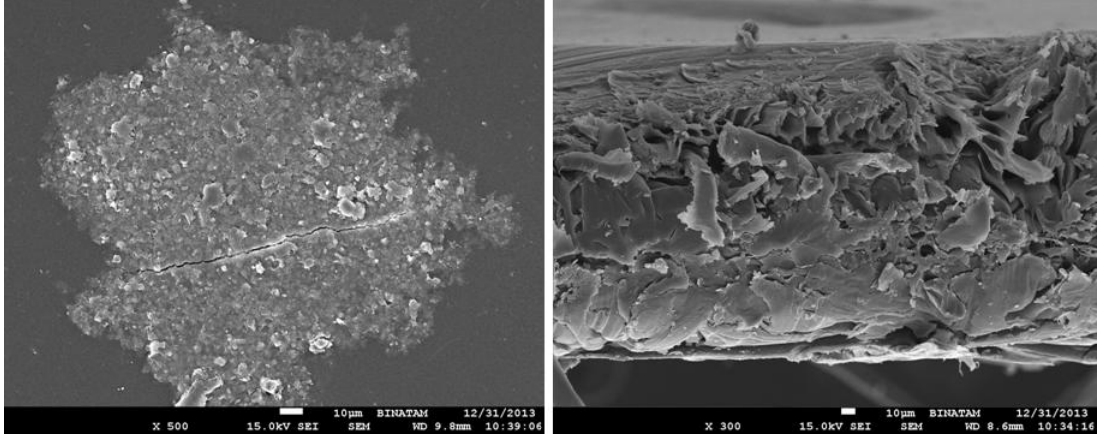
Saf membranlardan Terkos Gölü ve Melen Nehri ham suları ile hümik asit çözeltisinin süzölmelerinden sonra membranların yüzey ve kesitlerinden alınan SEM mikrografları Şekil 4.47-4.51'de verilmiştir.



(a)

(b)

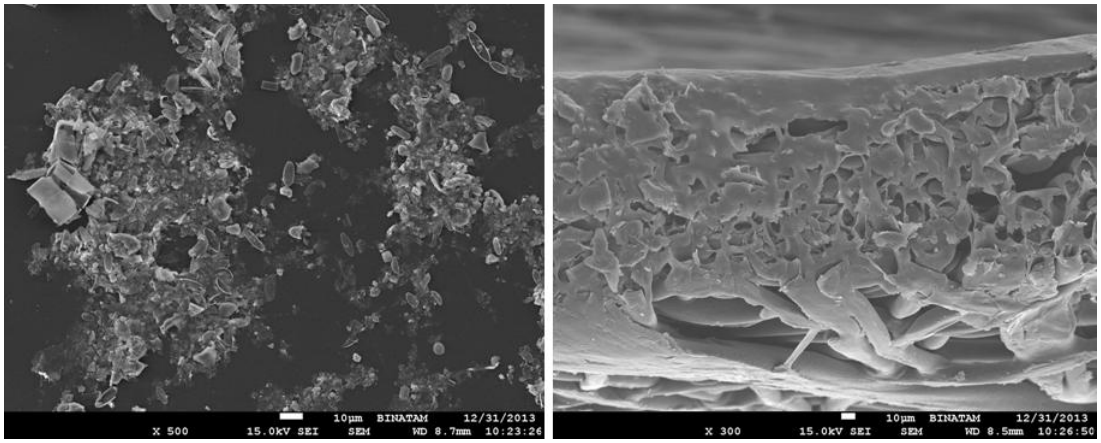
Şekil 4.47 Terkos Gölü suyu süzölmüş saf UP005 membranının SEM mikrografları: (a) yüzey (b) kesit



(a)

(b)

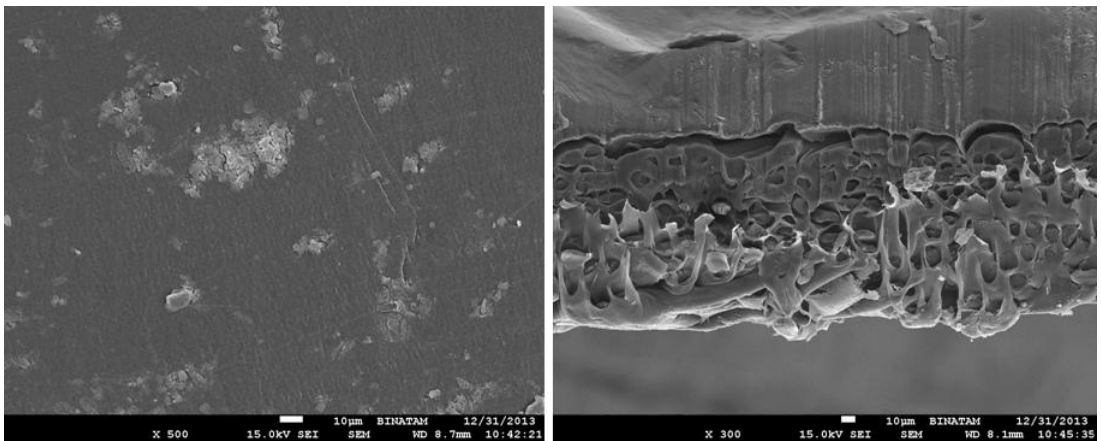
Şekil 4.48 Terkos Gölü suyu süzölmüş saf UP020 membranının SEM mikrografları: (a) yüzey (b) kesit



(a)

(b)

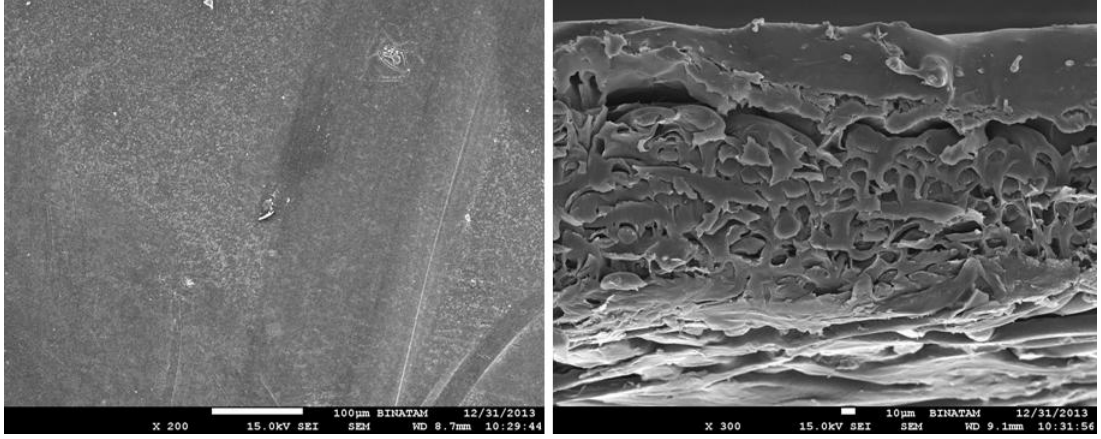
Şekil 4.49 Melen Nehri suyu süzölmüş saf UP005 membranının SEM mikrografları: (a) yüzey (b) kesit



(a)

(b)

Şekil 4.50 Melen Nehri suyu süzölmüş saf UP020 membranının SEM mikrografları: (a) yüzey (b) kesit



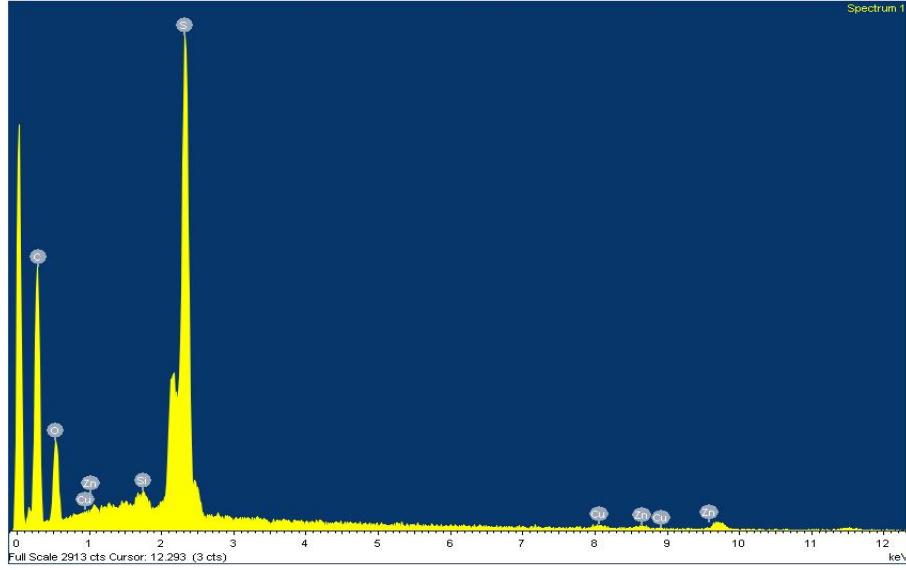
(a)

(b)

Şekil 4.51 Hümik asit çözeltisi süzölmüş saf UP005 membranının SEM mikrografları: (a) yüzey (b) kesit

Mikrograflarda membran yüzeylerinde süzölen suyun türüne bağılı olarak farklı yapılar da organik madde birikimi gözlenmiştir. Hümik asit çözeltisinin 0,45 µm filtreden geçirilmesi ile çözünmeyen partiköllerin uzaklaştırıldığı Şekil 4.51'deki SEM mikrografında görölmektedir. Melen Nehri suları süzölen membranlarda yüzeyde daha fazla birikim olduğu görölmektedir.

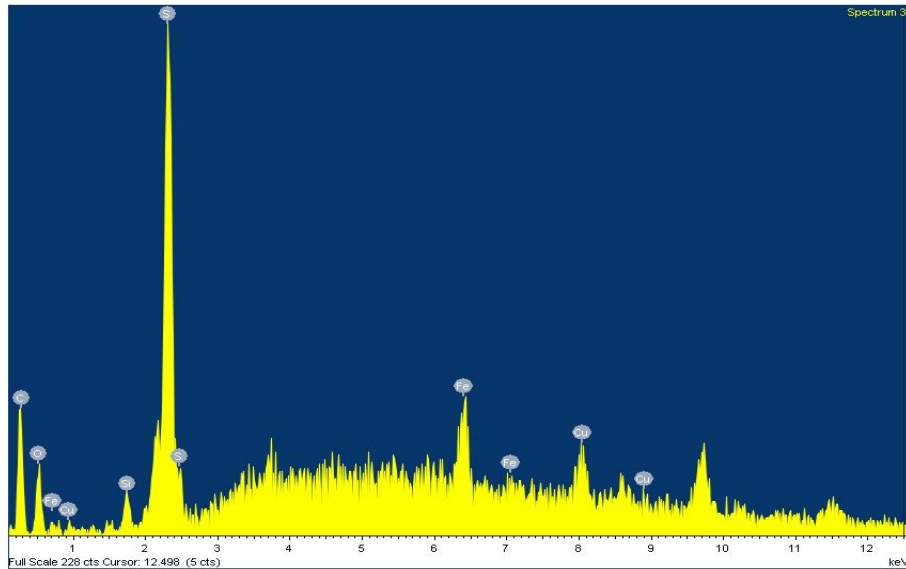
Saf membranlardan Terkos Gölü ve Melen Nehri ham suları ile hümik asit çözeltisinin süzölmesinden sonra alınan bazı EDX spektrumları Şekil 4.52 ve 4.53'te verilmiştir. EDX analizinin sayısal sonuçları da Çizelge 4.22-4.26'da verilmiştir. Saf membranların EDX sonuçları ile kıyaslandığında karbon ve sülfür oranında artma ve oksijen oranında azalma görölmektedir. Ayrıca saf membranlarda gözökmeyen farklı miktarlarda alüminyum, demir, bakır ve silisyum elementlerine rastlanmıştır. Membran yüzeylerindeki bu değışimler membranların yüzeyinin süzme işleminin sonrası kirlendiğini göstermektedir. Protein, polisakkarid ve polifenol gibi organik maddeler yapılarında karbon, oksijen, nitrojen ve sülfür gibi elementleri barındırırlar. Süzme işleminin sonra EDX verilerinde karbon, sülfür gibi elementlerin yüzdelerinin artması membranların yüzeylerinde organik madde birikimi olarak da ifade edilebilir [84].



Şekil 4.52 Terkos Gölü suyu süzölmüş saf UP005 membranının EDX spektrumu

Çizelge 4.22 Terkos Gölü suyu süzölmüş saf UP005 membranının EDX analizinin sayısal sonuçları

Element	Şiddet	Ağırlık%	Atomik%
O K	0.3974	5.63	72.04
Si K	0.9710	0.06	0.46
S K	0.9996	4.31	27.50
Cu L	0.3397	0.00	0.00
Zn L	0.3924	0.00	0.00
<b>Toplam</b>		<b>10.00</b>	



Şekil 4.53 Melen Nehri suyu süzölmüş saf UP005 membranının EDX spektrumu

Çizelge 4.23 Melen Nehri suyu süzölmüş saf UP005 membranının EDX analizinin sayısal sonuçları

Element	Şiddet	Ağırlık%	Atomik%
O K	0.4338	0.31	50.05
Si K	0.8592	0.02	2.29
S K	0.9629	0.36	29.40
Fe K	0.8696	0.36	16.95
Cu L	0.2594	0.03	1.31
<b>Totals</b>		<b>1.09</b>	

Çizelge 4.24 Terkos Gölü suyu süzölmüş saf UP020 membranının EDX analizinin sayısal sonuçları

Element	Şiddet	Ağırlık%	Atomik%
C K	0.1947	46.15	75.45
O K	0.2050	16.27	19.97
Al K	0.8157	0.15	0.11
Si K	0.8862	0.36	0.25
S K	0.7781	6.89	4.22
<b>Toplam</b>		<b>69.82</b>	

Çizelge 4.25 Melen Nehri suyu süzölmüş saf UP020 membranının EDX analizinin sayısal sonuçları

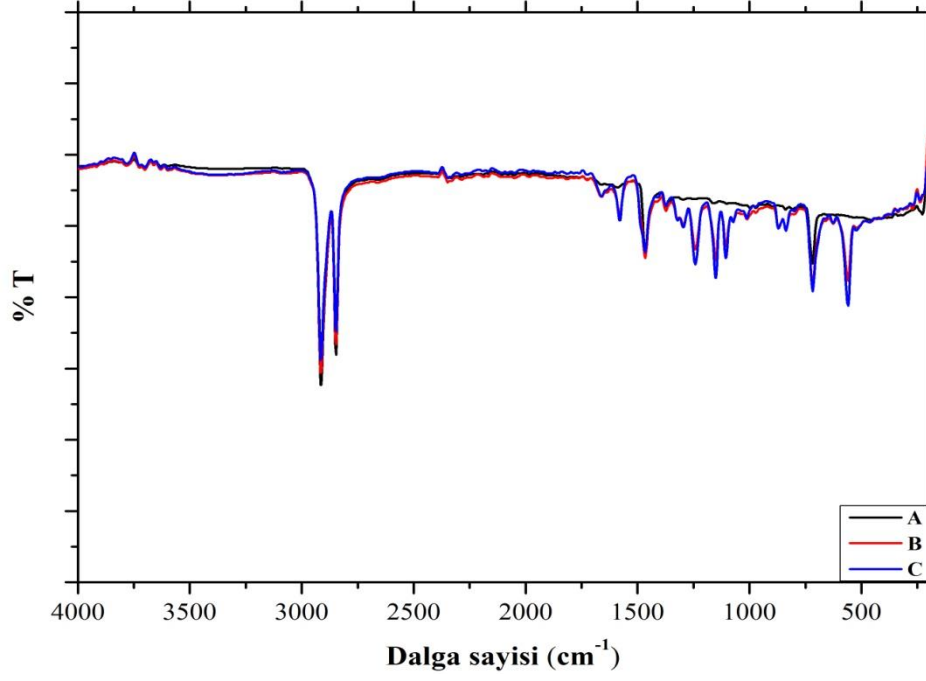
Element	Şiddet	Ağırlık%	Atomik%
C K	0.1887	44.01	74.85
O K	0.2067	15.93	20.33
Al K	0.8142	0.15	0.11
Si K	0.8853	0.37	0.27
S K	0.7780	6.91	4.40
Cu L	0.3116	0.10	0.03
<b>Toplam</b>		<b>67.47</b>	

Çizelge 4.26 Hümik asit çözeltisi süzölmüş saf UP005 membranının EDX analizinin sayısal sonuçları

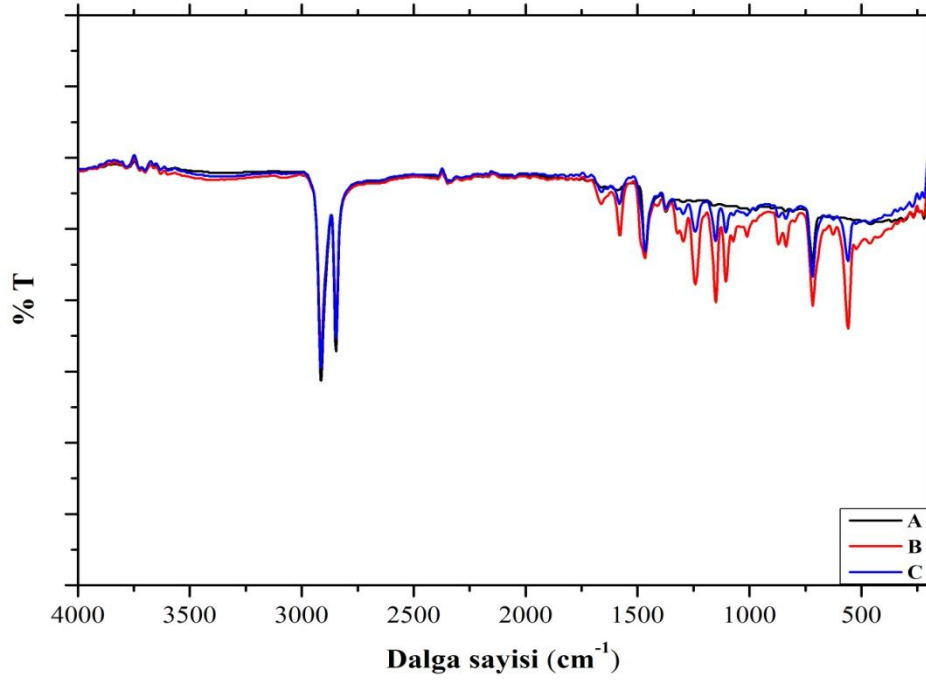
Element	Şiddet	Ağırlık%	Atomik%
O K	0.4652	7.74	73.82
Na K	0.8034	0.44	2.92
Al K	0.8482	0.31	1.76
Si K	0.9111	0.32	1.72
S K	0.9552	4.15	19.77
<b>Toplam</b>		<b>12.96</b>	

Saf membranlardan Terkos Gölü ve Melen Nehri ham suları ile hümik asit çözeltisinin süzölmesi işlemi sonrasında alınan ATR-FTIR spektrumları Şekil 4.54-4.56'da verilmiştir.

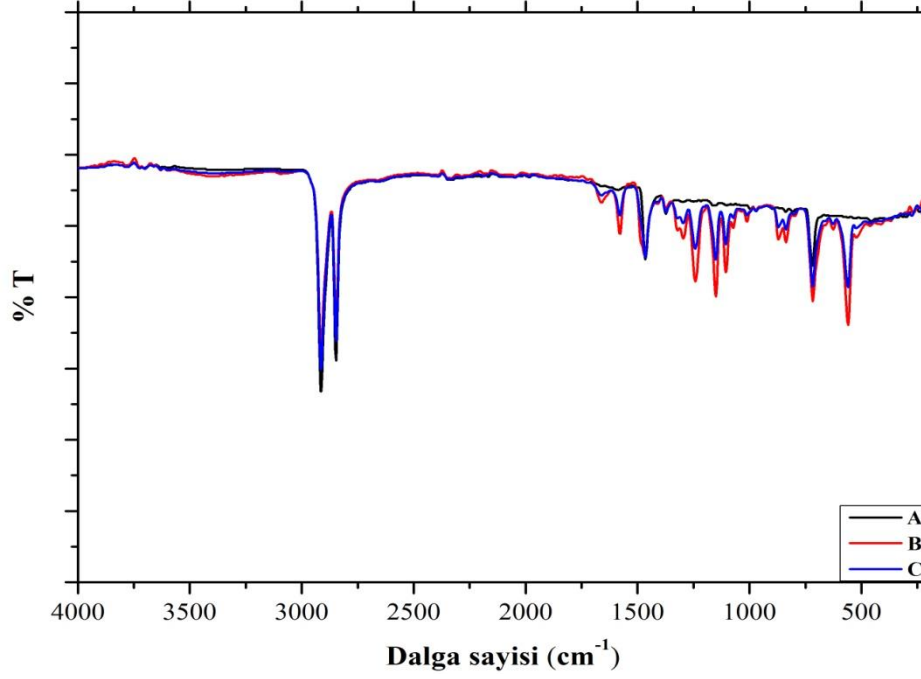




Şekil 4.54 Terkos Gölü suyu süzölmüş saf membranların ATR-FTIR spektrumları: (a) UP005 membranı (b) UP010 membranı (c) UP020 membranı



Şekil 4.55 Melen Nehri suyu süzölmüş saf membranların ATR-FTIR spektrumları: (a) UP005 membranı (b) UP010 membranı (c) UP020 membranı



Şekil 4.56 Hümik asit çözeltisi süzölmüş saf membranların ATR-FTIR spektrumları: (a) UP005 membranı (b) UP010 membranı (c) UP020 membranı

Spektrumlar ile saf membranların ATR-FTIR spektrumları kıyasladığıında tüm piklerde azalma görölmektedir. Özellikle OH gerilme bandına karşılık gelen 3100-3400  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki bölgedeki pikin neredeyse yok olduğu görölmektedir. Membranların yüzeylerinde süzme işlemleri sonrası organik madde birikimi piklerin azalmasına neden olmuştur. 1500 ile 1700  $\text{cm}^{-1}$  arasında kalan bölgede küçük pikler gözlenmiştir. Ayrıca 1500  $\text{cm}^{-1}$ 'den daha küçük frekanstaki bölgelerde de keskin pikler gözlenmiştir. Bu pikler depolanan aromatik organiklerin, hümik asit gibi bileşiklerin varlığını ifade etmektedir [101], [102].

#### 4.7.2 Kaplanmış Kirli Membranların Karakteristik Özellikleri

Yüzeyi kitosan,  $\text{TiO}_2$  ve MWCNT-OH/CS çözeltileri ile kaplanmış membranlardan Terkos Gölü ve Melen Nehri ham suları ile hümik asit çözeltisi süzölmüştür. Süzme işlemleri sonrası kirlenmiş membranların karakteristik özellikleri belirlenmiştir.

##### 4.7.2.1 Akı

Yüzeyi kitosan,  $\text{TiO}_2$  ve MWCNT-OH ile kaplanmış membranların saf su ve süzöntü akıları Çizelge 4.27-4.29'da verilmiştir. Kaplanmış membranların saf su akıları ile süzöntü akıları kıyaslandığıında süzöntü akılarında düşüş gözlenmiştir. En düşük akı

değerleri MWCO'su 5 kDa olan UP005 membranında elde edilmiştir. Döndürmeli kaplama ile kaplanan membranların süzüntü akıları daldırmalı kaplama ile kaplanan membranlara kıyasla daha yüksek olmuştur. TiO<sub>2</sub> ile kaplanan membranlarda süzüntü akıları kitosan ve MWCNT-OH ile kaplanan membranlara kıyasla daha yüksek akılar elde edilmiştir.

Çizelge 4.27 %1,2 CS (w/v) çözeltisi ile kaplanmış kirli membranların 4 bar basınçtaki süzüntü akıları

Membran	Süzülen numune	Akı (mL/dk)	
		Döndürmeli kaplama	Daldırmalı kaplama
UP005	Saf su	11,29	9,00
	Terkos	7,69	6,80
	Melen	7,70	6,50
	Hümkik asit	9,09	8,50
UP010	Saf su	21,85	16,10
	Terkos	12,50	9,20
	Melen	11,53	9,00
	Hümkik asit	8,33	8,00
UP020	Saf su	14,25	13,10
	Terkos	9,20	8,50
	Melen	9,00	9,50
	Hümkik asit	8,50	9,00

Çizelge 4.28 %3 TiO<sub>2</sub> (w/v) çözeltisi ile kaplanmış kirli membranların 4 bar basınçtaki süzüntü akıları

Membran	Süzülen numune	Akı (mL/dk)	
		Döndürmeli kaplama	Daldırmalı kaplama
UP005	Saf su	13,50	11,10
	Terkos	6,80	8,00
	Melen	7,90	7,00
	Hümkik asit	13,20	12,00
UP010	Saf su	58,35	55,20
	Terkos	39,00	34,24
	Melen	43,00	41,66
	Hümkik asit	20,00	25,00
UP020	Saf su	77,78	47,94
	Terkos	58,33	35,00
	Melen	50,00	31,81
	Hümkik asit	30,00	23,00

Çizelge 4.29 %0,08 MWCNT-OH/0,8 CS (w/v) çözeltisi ile kaplanmış kirli membranların 4 bar basınçtaki süzöntü akıları

Membran	Süzülen numune	Akı (mL/dk)	
		Döndürmeli kaplama	Daldırmalı kaplama
UP005	Saf su	13,20	11,50
	Terkos	6,90	7,00
	Melen	8,00	7,50
	Hümik asit	12,50	8,20
UP010	Saf su	32,00	28,50
	Terkos	15,10	13,20
	Melen	18,00	15,10
	Hümik asit	11,00	10,20
UP020	Saf su	22,50	18,70
	Terkos	11,40	10,60
	Melen	13,70	10,00
	Hümik asit	16,20	9,00

#### 4.7.2.2 Temas Açısı

Yüzeyi kitosan, TiO<sub>2</sub> ve MWCNT-OH ile kaplanmış membranlardan Terkos Gölü suyu, Melen Nehri suyu ve sentetik hümik asit çözeltisi süzölmüştür. Süzme işleminden sonra kirli membranların temas açıları Çizelge 4.30-4.32’de verilmiştir. Saf ve kaplanmış membranlarla kıyaslandığında süzme işlemi sonrası temas açılarında genel olarak bir azalma meydana gelmiştir.

Çizelge 4.30 %1,2 CS (w/v) çözeltisi ile kaplanmış kirli membranların temas açıları

Membran	Süzülen numune	Temas Açısı (°)	
		Döndürmeli kaplama	Daldırmalı kaplama
UP005	Terkos	43,03	62,44
	Melen	50,04	65,83
	Hümik asit	46,67	60,58
UP010	Terkos	58,05	74,77
	Melen	47,33	82,46
	Hümik asit	54,56	45,99
UP020	Terkos	58,52	63,26
	Melen	59,16	75,8
	Hümik asit	35,5	47,06

Çizelge 4.31 %3 TiO<sub>2</sub> (w/v) çözeltisi ile kaplanmış kirli membranların temas açıları

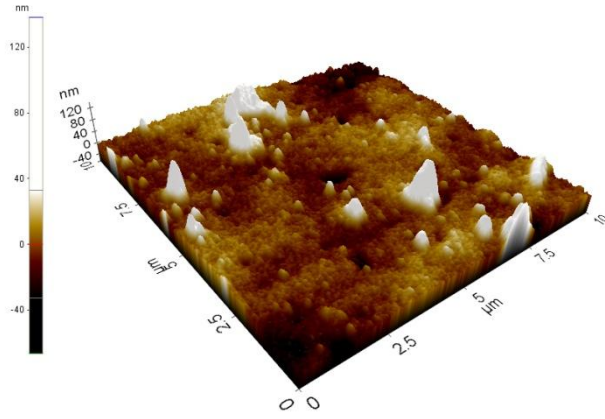
Membran	Süzülen numune	Temas Açısı (°)	
		Döndürmeli kaplama	Daldırmalı kaplama
UP005	Terkos	59,04	61,34
	Melen	57,72	57,16
	Hümik asit	47,87	58,17
UP010	Terkos	44,3	30,94
	Melen	53,97	48,01
	Hümik asit	30,58	37,99
UP020	Terkos	36,52	34,47
	Melen	36,62	34,16
	Hümik asit	41,5	28,05

Çizelge 4.32 %0,08 MWCNT-OH/0,8 CS (w/v) çözeltisi ile kaplanmış kirli membranların temas açıları

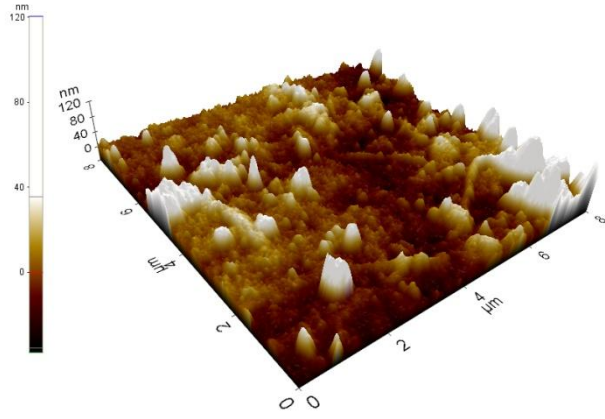
Membran	Süzülen numune	Temas Açısı (°)	
		Döndürmeli kaplama	Daldırmalı kaplama
UP005	Terkos	50,1	66,61
	Melen	56,67	60,88
	Hümik asit	55,35	64,84
UP010	Terkos	55,81	48,74
	Melen	66,8	67,16
	Hümik asit	48,49	60,82
UP020	Terkos	45,38	51,7
	Melen	58,65	62,7
	Hümik asit	41,09	60,22

#### 4.7.2.3 AFM Mikrografları

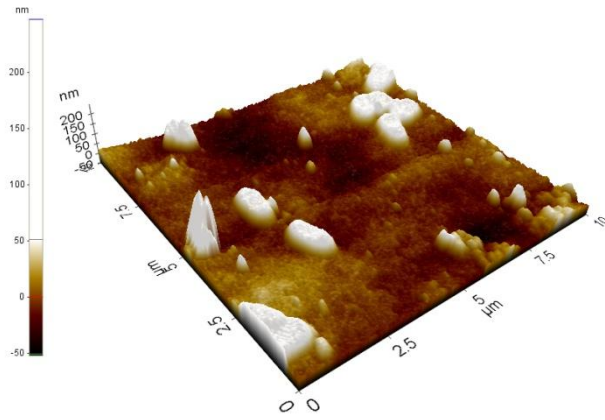
Yüzeyi kitosan, TiO<sub>2</sub> ve MWCNT-OH ile kaplanmış membranlardan Terkos Gölü suyu, Melen Nehri suyu ve sentetik hümik asit çözeltisi süzölmüştür. Süzme işlemi sonrası membran yüzeylerinin AFM mikrografları Şekil 4.57-4.69'da verilmiştir. Saf ve kaplanmış membranların mikrograflarıyla kıyaslandığında membran yüzeylerinde organik madde birikimi görölmekte ve membran kalınlıklarında artış görölmektedir. Süzölen suyun türüne göre yüzeyde organik madde birikiminde değışiklikler görölmektedir.



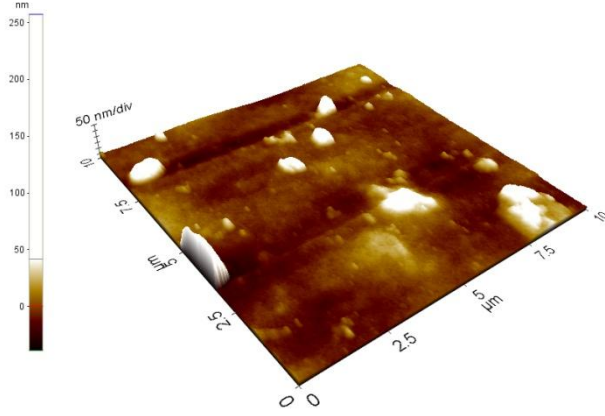
Şekil 4.57 %1,2 CS (w/v) çözeltisi ile döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanıp Terkos Gölü suyu süzölmüş UP020 membranının AFM mikrografi



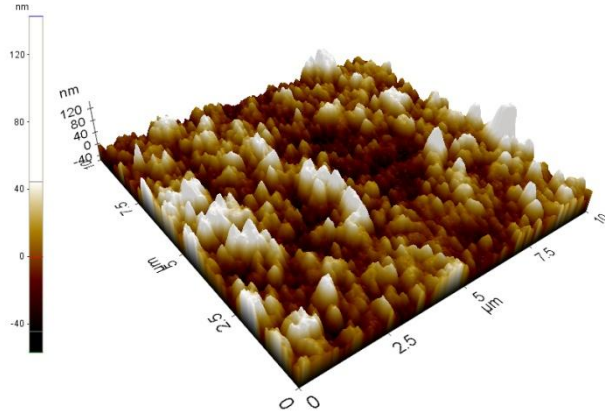
Şekil 4.58 %1,2 CS (w/v) çözeltisi ile daldırmalı kaplama yöntemi ile kaplanıp Melen Nehri suyu süzölmüş UP005 membranının AFM mikrografi



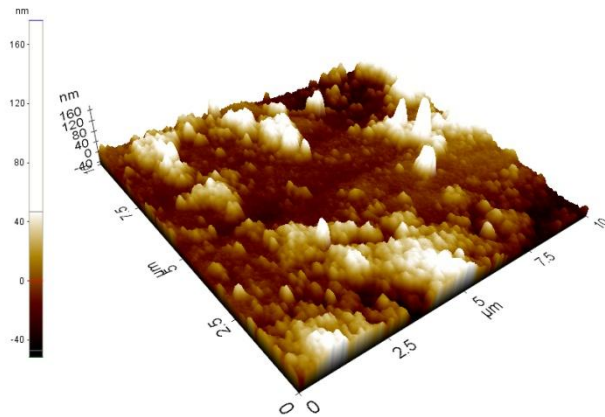
Şekil 4.59 %1,2 CS (w/v) çözeltisi ile döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanıp Melen Nehri suyu süzölmüş UP020 membranının AFM mikrografi



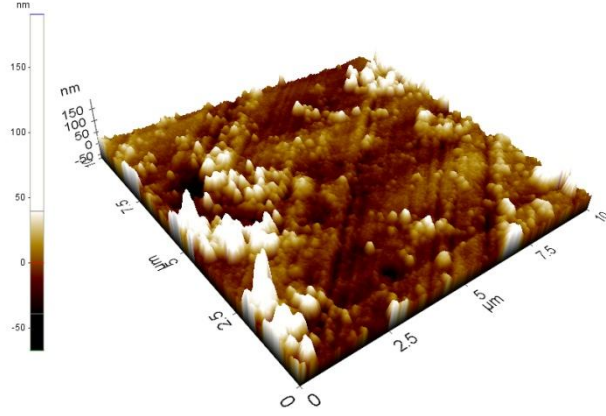
Şekil 4.60 %1,2 CS (w/v) çözeltisi ile daldırmalı kaplama yöntemi ile kaplanıp Melen Nehri suyu süzölmüş UP020 membranının AFM mikrografı



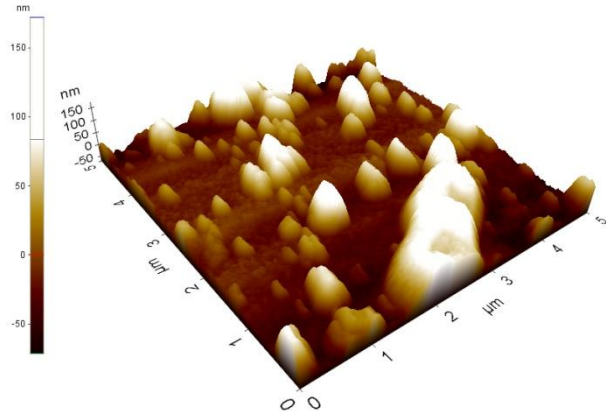
Şekil 4.61 %1,2 CS (w/v) çözeltisi ile döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanıp hümik asit çözeltisi süzölmüş UP005 membranının AFM mikrografı



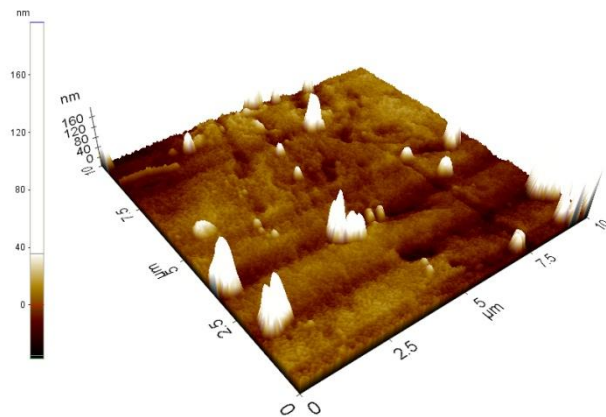
Şekil 4.62 %3 TiO<sub>2</sub> (w/v) çözeltisi ile döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanıp Terkos Gölü suyu süzölmüş UP005 membranının AFM mikrografı



Şekil 4.63 %3 TiO<sub>2</sub> (w/v) çözeltisi ile daldırmalı kaplama yöntemi ile kaplanıp Terkos Gölü suyu süzölmüş UP005 membranının AFM mikrografi

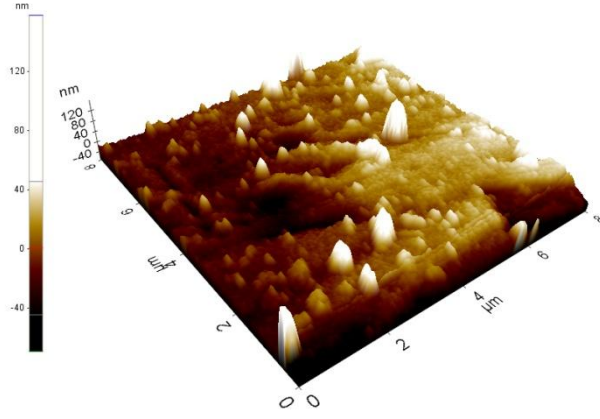


Şekil 4.64 %3 TiO<sub>2</sub> (w/v) çözeltisi ile döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanıp Melen Nehri suyu süzölmüş UP005 membranının AFM mikrografi

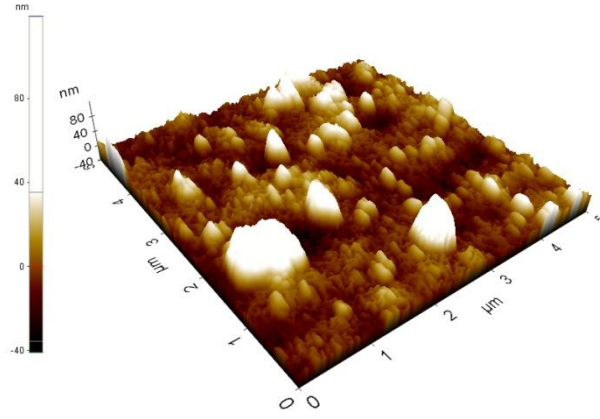


Şekil 4.65 %3 TiO<sub>2</sub> (w/v) çözeltisi ile daldırmalı kaplama yöntemi ile kaplanıp Melen Nehri suyu süzölmüş UP005 membranının AFM mikrografi

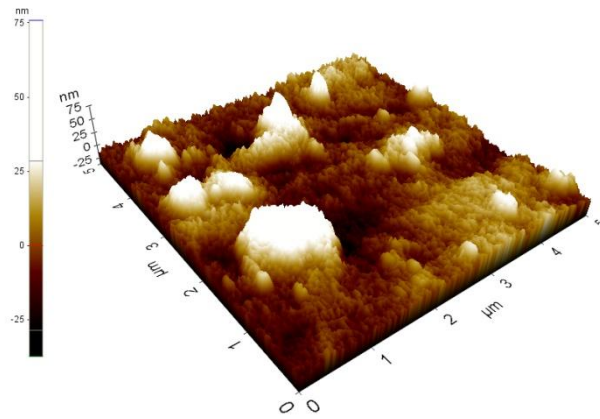




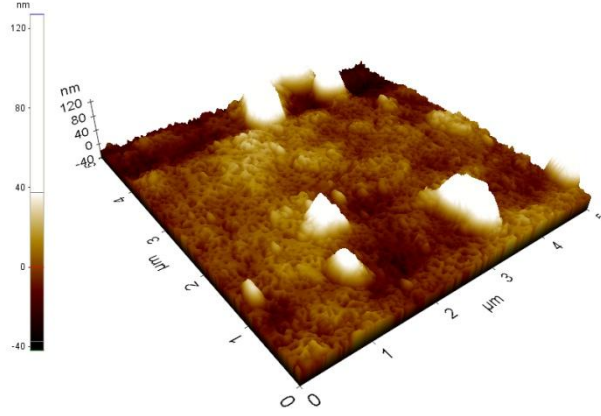
Şekil 4.66 %0,08 MWCNT-OH/0,8 CS (w/v) çözeltisi ile döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanıp Terkos Gölü suyu süzölmüş UP005 membranının AFM mikrografi



Şekil 4.67 %0,08 MWCNT-OH/0,8 CS (w/v) çözeltisi ile daldırmalı kaplama yöntemi ile kaplanıp Terkos Gölü suyu süzölmüş UP005 membranının AFM mikrografi



Şekil 4.68 %0,08 MWCNT-OH/0,8 CS (w/v) çözeltisi ile döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanıp Melen Nehri suyu süzölmüş UP005 membranının AFM mikrografi



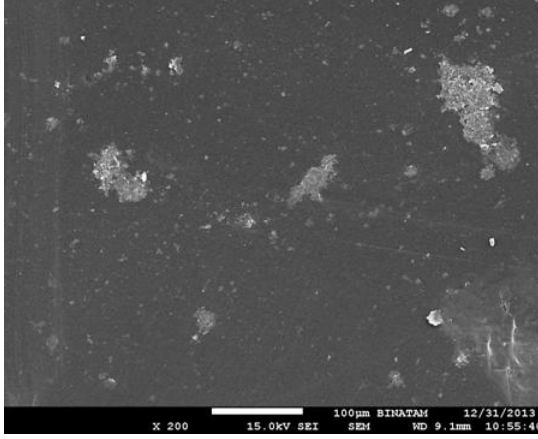
Şekil 4.69 %0,08 MWCNT-OH/0,8 CS (w/v) çözeltisi ile daldırmalı kaplama yöntemi ile kaplanıp Melen Nehri suyu süzölmüş UP005 membranının AFM mikrografi

#### 4.7.2.4 SEM Mikrografları

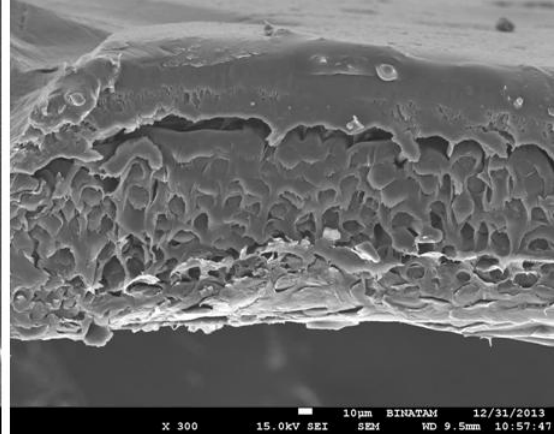
Yüzeyi kitosan, TiO<sub>2</sub> ve MWCNT-OH ile kaplanmış membranlardan Terkos Gölü suyu, Melen Nehri suyu ve sentetik hümik asit çözeltisi süzölmüştür. Süzme işlemi sonrası membran yüzeylerinin ve kesitlerinin SEM mikrografları Şekil 4.70-4.82’de verilmiştir. Mikrograflar incelendiğinde süzölen suyun türüne bağılı olarak yüzeyde farklı türde birikim olduğı görölmektedir. Melen Nehri suyunun süzöldüğü membranlarda membran yüzeyinde mikroorganizmalar görölmektedir. Melen Nehri suyu süzölen membranların yüzeylerindeki organik madde birikiminin daha fazla olduğı görölmektedir. Bu sonuç süzöntülerin TOK parametresi ile paralellik göstermektedir. Kaplanmış membranlardan Terkos Gölü sularının süzölmesiyle %15-25 arasında TOK giderimi sağlanırken Melen Nehri sularının süzölmesiyle elde edilen TOK giderim verimi %55-60 arasında olmuştur.

Hümik asit süzölen membranların yüzeyinde ise büyük boyutlarda organik madde birikimi olmamıştır. Bunun nedeni hümik asit çözeltisinin sentetik olarak hazırlanırken 0,45 µm filtreden geçirilmesi ve çözünmeyen organik maddelerin çözeltiden uzaklaştırılmasıdır.

Mikrograflarda süzöntü işlemi sonrası membranların kaplamalarında da herhangi bir bozulma görölmemiştir.

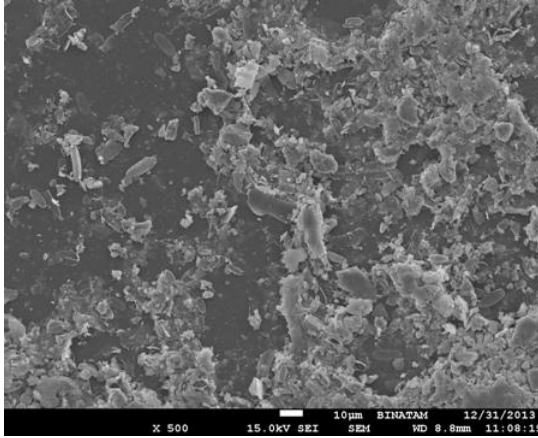


(a)

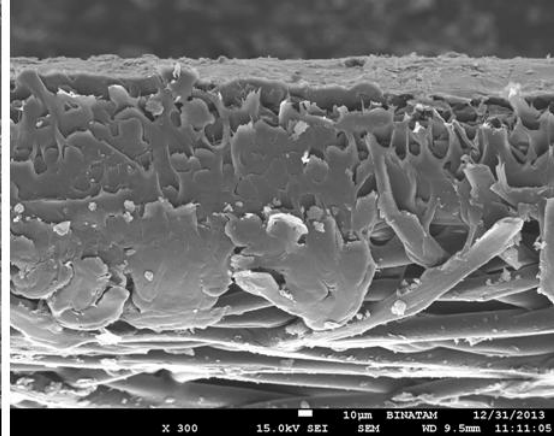


(b)

Şekil 4.70 %1,2 CS (w/v) çözeltisi ile döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanıp Terkos Gölü suyu süzölmüş UP020 membranının SEM mikrografları: (a) yüzey (b) kesit

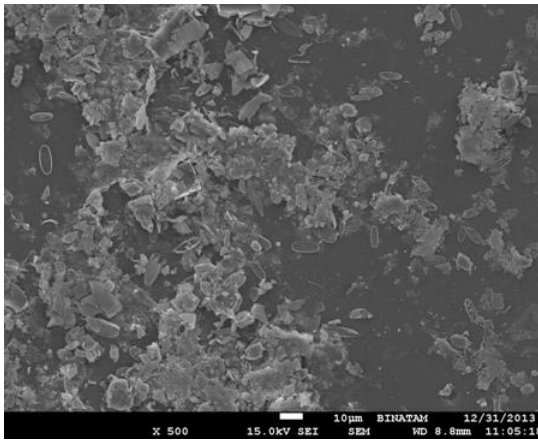


(a)

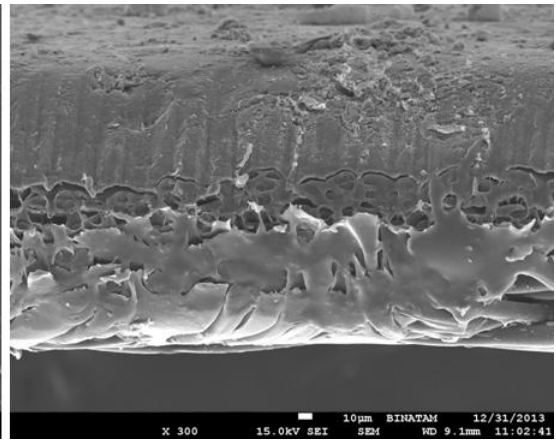


(b)

Şekil 4.71 %1,2 CS (w/v) çözeltisi ile daldırmalı kaplama yöntemi ile kaplanıp Melen Nehri suyu süzölmüş UP005 membranının SEM mikrografları: (a) yüzey (b) kesit

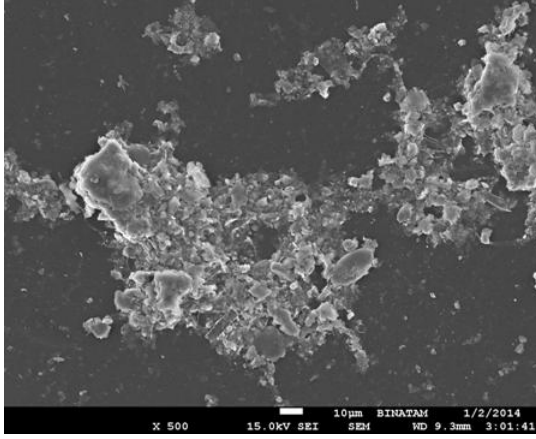


(a)

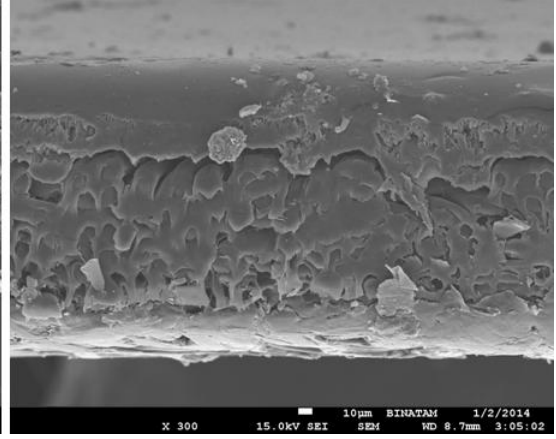


(b)

Şekil 4.72 %1,2 CS (w/v) çözeltisi ile döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanıp Melen Nehri suyu süzölmüş UP020 membranının SEM mikrografları: (a) yüzey (b) kesit

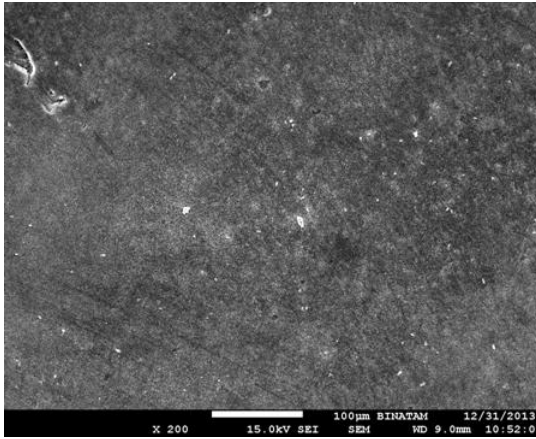


(a)

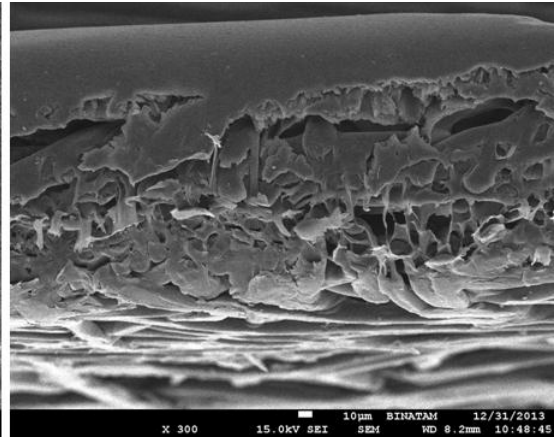


(b)

Şekil 4.73 %1,2 CS (w/v) çözeltisi ile daldırmalı kaplama yöntemi ile kaplanıp Melen Nehri suyu süzölmüş UP020 membranının SEM mikrografları: (a) yüzey (b) kesit

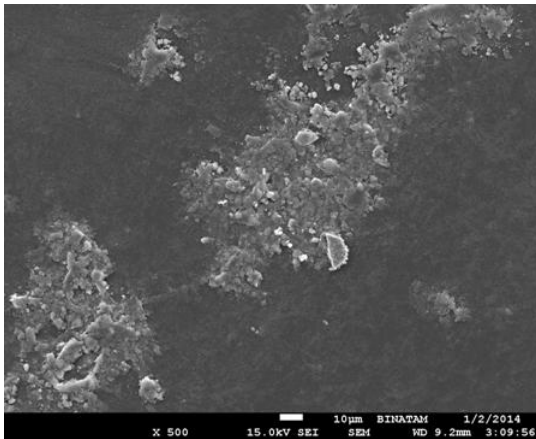


(a)

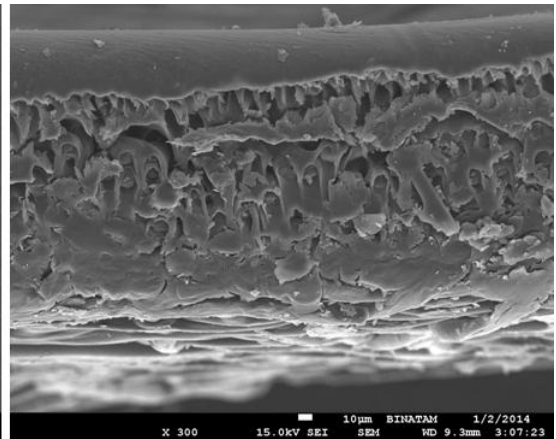


(b)

Şekil 4.74 %1,2 CS (w/v) çözeltisi ile döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanıp hümik asit çözeltisi süzölmüş UP005 membranının SEM mikrografları: (a) yüzey (b) kesit

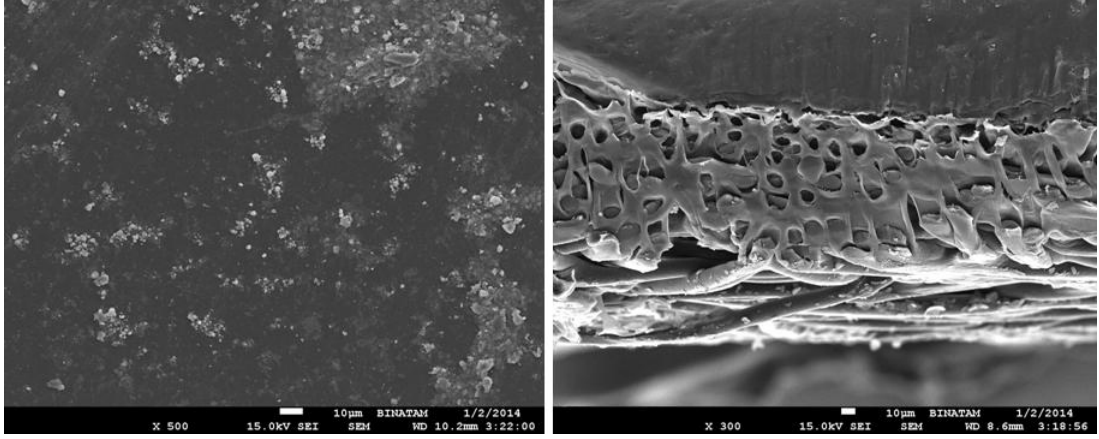


(a)



(b)

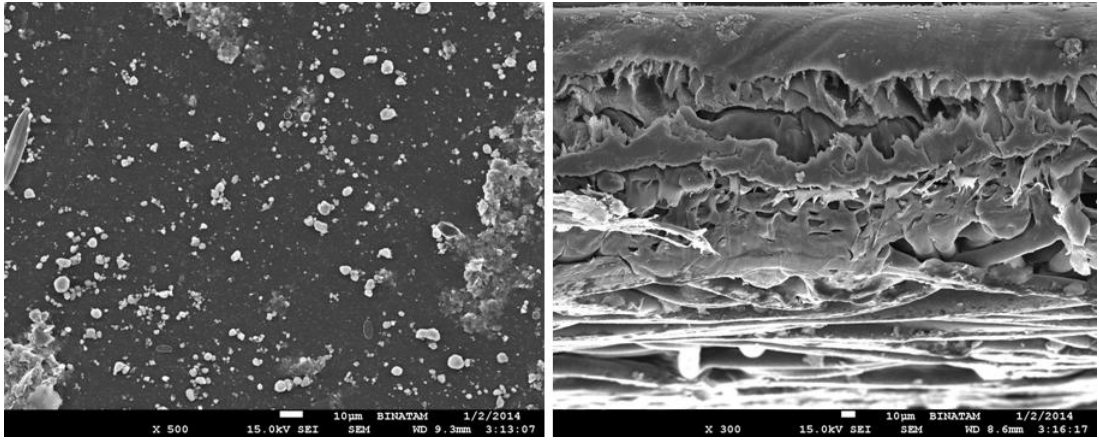
Şekil 4.75 %3 TiO<sub>2</sub> (w/v) çözeltisi ile döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanıp Terkos Gölü suyu süzölmüş UP005 membranının SEM mikrografları: (a) yüzey (b) kesit



(a)

(b)

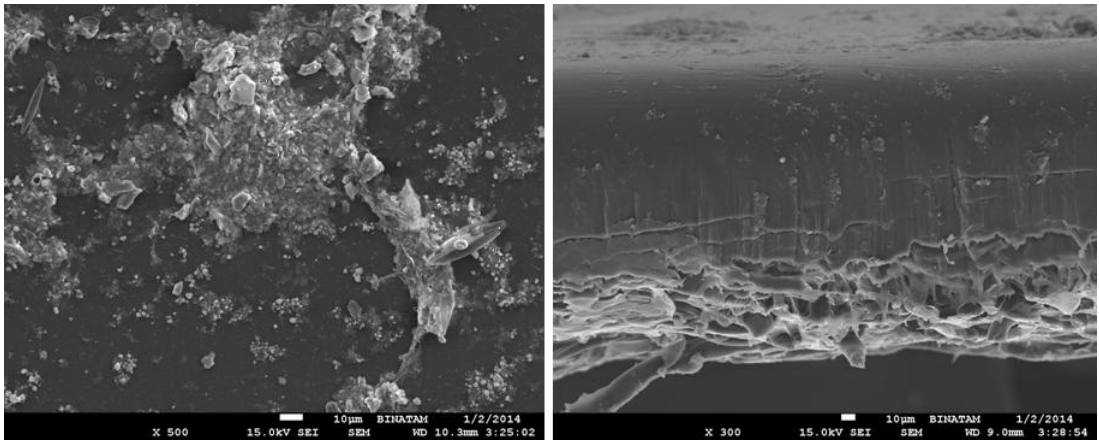
Şekil 4.76 %3 TiO<sub>2</sub> (w/v) çözeltisi ile daldırmalı kaplama yöntemi ile kaplanıp Terkos Gölü suyu süzölmüş UP005 membranının SEM mikrografları: (a) yüzey (b) kesit



(a)

(b)

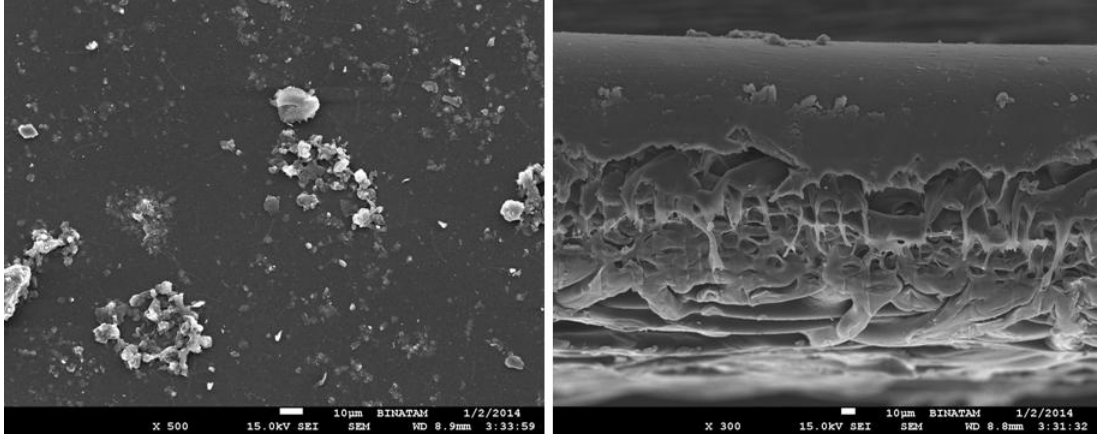
Şekil 4.77 %3 TiO<sub>2</sub> (w/v) çözeltisi ile döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanıp Melen Nehri suyu süzölmüş UP005 membranının SEM mikrografları: (a) yüzey (b) kesit



(a)

(b)

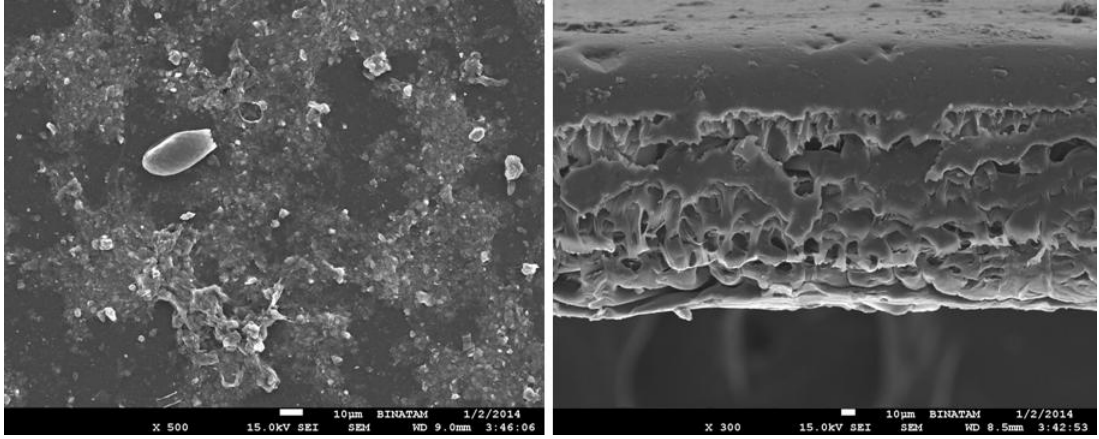
Şekil 4.78 %3 TiO<sub>2</sub> (w/v) çözeltisi ile daldırmalı kaplama yöntemi ile kaplanıp Melen Nehri suyu süzölmüş UP005 membranının SEM mikrografları: (a) yüzey (b) kesit



(a)

(b)

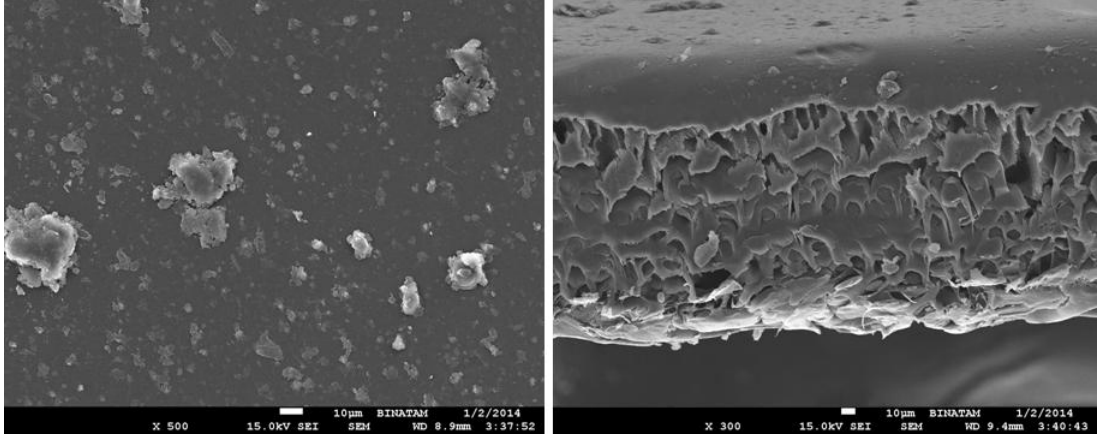
Şekil 4.79 %0,08 MWCNT-OH/0,8 CS (w/v) çözeltisi ile döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanıp Terkos Gölü suyu süzölmüş UP005 membranının SEM mikrografları: (a) yüzey (b) kesit



(a)

(b)

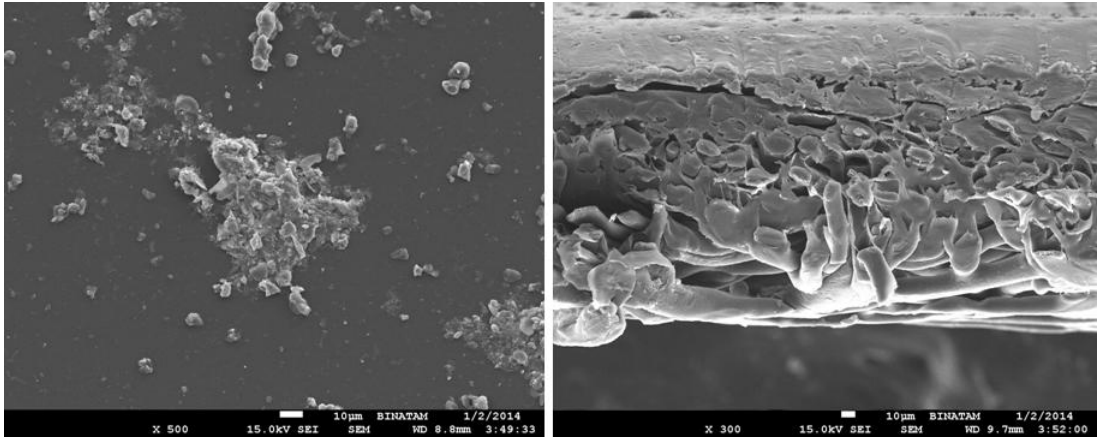
Şekil 4.80 %0,08 MWCNT-OH/0,8 CS (w/v) çözeltisi ile daldırmalı kaplama yöntemi ile kaplanıp Terkos Gölü suyu süzölmüş UP005 membranının SEM mikrografları: (a) yüzey (b) kesit



(a)

(b)

Şekil 4.81 %0,08 MWCNT-OH/0,8 CS (w/v) çözeltisi ile döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanıp Melen Nehri suyu süzölmüş UP005 membranının SEM mikrografları: (a) yüzey (b) kesit



(a)

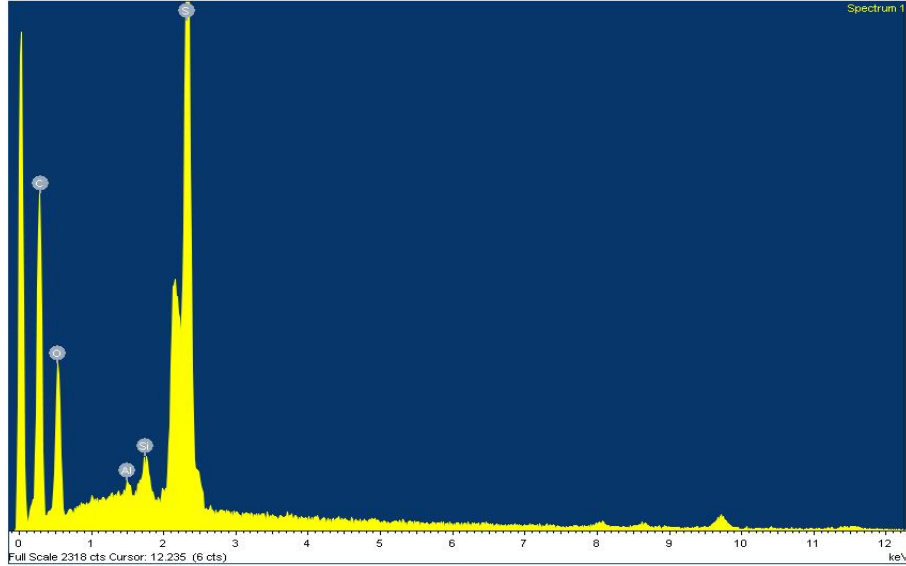
(b)

Şekil 4.82 %0,08 MWCNT-OH/0,8 CS (w/v) çözeltisi ile daldırmalı kaplama yöntemi ile kaplanıp Melen Nehri suyu süzölmüş UP005 membranının SEM mikrografları: (a) yüzey (b) kesit

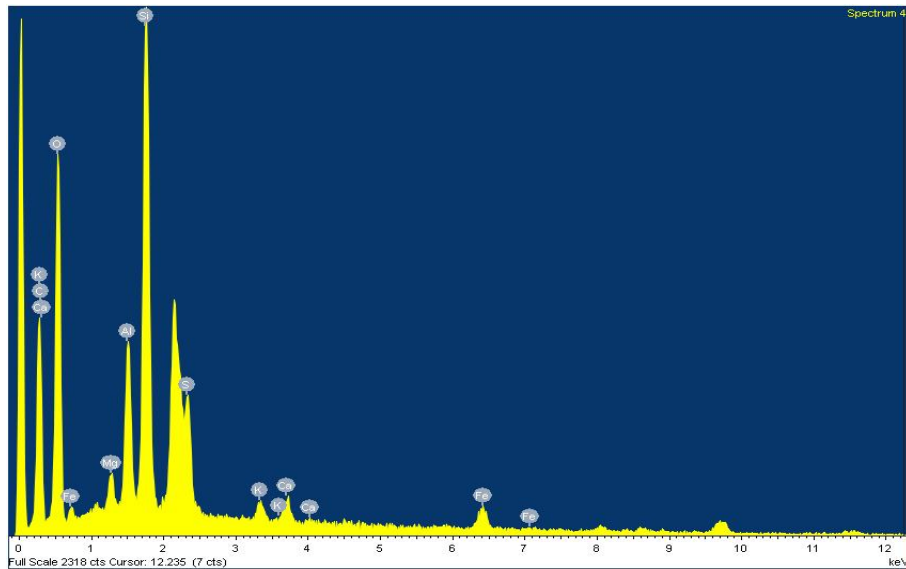
#### 4.7.2.5 EDX Spektrumları

Yüzeyi kitosan, TiO<sub>2</sub> ve MWCNT-OH ile kaplanmış membranlardan Terkos Gölü suyu, Melen Nehri suyu ve sentetik hüyük asit çözeltisi süzölmüştür. Süzme işleminin sonrası alınan bazı EDX spektrumları Şekil 4.83-4.86'da verilmiştir. EDX analizinin sayısal sonuçları da Çizelge 4.33-4.45'te verilmiştir. Saf ve kaplanmış temiz membranların EDX sonuçları ile kıyaslandığında karbon ve sülfür oranında artma ve oksijen oranında azalma görölmektedir. Ayrıca saf membranlarda gözökmeyen farklı miktarlarda alüminyum, demir, bakır, potasyum kalsiyum ve silisyum elementlerine rastlanmıştır. Membran yüzeylerindeki bu değışimler membranların yüzeyinin süzme işleminin sonrası

kirlendiğini göstermektedir. Protein, polisakkarid ve polifenol gibi organik maddeler yapılarında karbon, oksijen, nitrojen ve sülfür gibi elementleri barındırırlar. Süzme işleminden sonra EDX verilerinde karbon, sülfür gibi elementlerin yüzdelерinin artması membranların yüzeylerinde organik madde birikimi olarak da ifade edilebilir [84].



Şekil 4.83 %1,2 CS (w/v) çözeltisi ile döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanıp Terkos Gölü suyu süzölmüş UP020 membranının EDX spektrumu



Şekil 4.84 %1,2 CS (w/v) çözeltisi ile daldırmalı kaplama yöntemi ile kaplanıp Melen Nehri suyu süzölmüş UP005 membranının EDX spektrumu



Çizelge 4.33 %1,2 CS (w/v) çözeltisi ile döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanıp Terkos Gölü suyu süzölmüş UP020 membranının EDX analizinin sayısal sonuçları

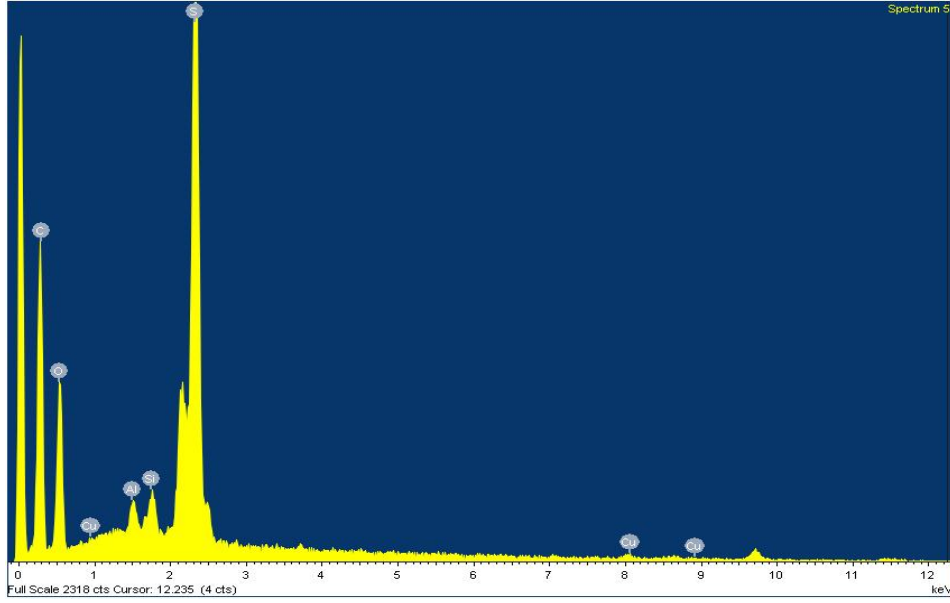
Element	Şiddet	Ağırlık%	Atomik%
C K	0.1947	37.95	73.36
O K	0.2121	15.25	22.13
Al K	0.8098	0.11	0.09
Si K	0.8822	0.24	0.20
S K	0.7775	5.82	4.21
<b>Toplam</b>		<b>59.37</b>	

Çizelge 4.34 %1,2 CS (w/v) çözeltisi ile daldırmalı kaplama yöntemi ile kaplanıp Melen Nehri suyu süzölmüş UP005 membranının EDX analizinin sayısal sonuçları

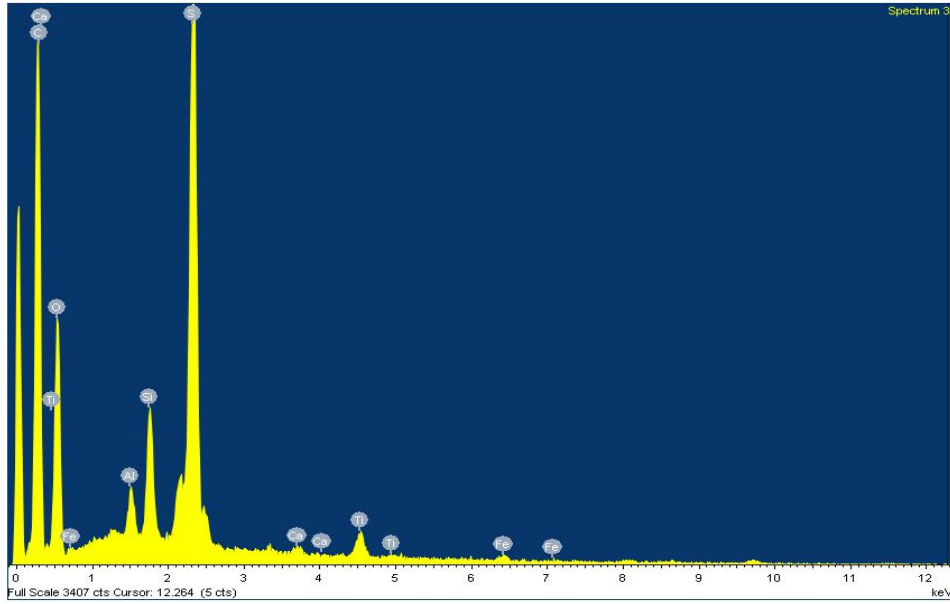
Element	Şiddet	Ağırlık%	Atomik%
C K	0.1944	21.38	49.23
O K	0.3220	25.09	43.38
Mg K	0.6496	0.31	0.36
Al K	0.7588	1.19	1.22
Si K	0.8238	3.81	3.75
S K	0.7240	1.30	1.12
K K	0.8968	0.27	0.19
Ca K	0.8617	0.33	0.22
Fe K	0.7516	1.04	0.52
<b>Toplam</b>		<b>54.73</b>	

Çizelge 4.35 %1,2 CS (w/v) çözeltisi ile döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanıp Melen Nehri suyu süzölmüş UP020 membranının EDX analizinin sayısal sonuçları

Element	Şiddet	Ağırlık%	Atomik%
C K	0.1640	27.46	54.68
O K	0.2863	25.48	38.10
Mg K	0.6671	0.18	0.18
Al K	0.7765	0.81	0.72
Si K	0.8471	2.65	2.26
S K	0.7469	4.96	3.70
K K	0.8848	0.15	0.09
Fe K	0.7485	0.66	0.28
<b>Toplam</b>		<b>62.36</b>	



Şekil 4.85 %1,2 CS (w/v) çözeltisi ile döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanıp hümik asit çözeltisi süzölmüş UP005 membranının EDX spektrumu



Şekil 4.86 %3 TiO<sub>2</sub> (w/v) çözeltisi ile döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanıp Terkos Gölü suyu süzölmüş UP005 membranının EDX spektrumu

Çizelge 4.36 %1,2 CS (w/v) çözeltisi ile döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanıp hümik asit çözeltisi süzölmüş UP005 membranının EDX analizinin sayısal sonuçları

Element	Şiddet	Ağırlık%	Atomik%
C K	0.1838	35.81	71.74
O K	0.2169	15.48	23.28
Al K	0.8068	0.21	0.19
Si K	0.8786	0.25	0.21
S K	0.7767	6.03	4.52
Cu L	0.3057	0.13	0.05
<b>Toplam</b>		<b>57.91</b>	

Çizelge 4.37 %1,2 CS (w/v) çözeltisi ile daldırmalı kaplama yöntemi ile kaplanıp Melen Nehri suyu süzölmüş UP020 membranının EDX analizinin sayısal sonuçları

Element	Şiddet	Ağırlık%	Atomik%
C K	0.2741	85.71	67.77
O K	0.2422	50.13	29.76
Al K	0.7811	0.42	0.15
Si K	0.8570	0.87	0.30
S K	0.7656	6.58	1.95
Ca K	0.8566	0.11	0.03
Fe K	0.7365	0.35	0.06
<b>Toplam</b>		<b>144.17</b>	

Çizelge 4.38 %3 TiO<sub>2</sub> (w/v) çözeltisi ile döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanıp Terkos Gölü suyu süzölmüş UP005 membranının EDX analizinin sayısal sonuçları

Element	Şiddet	Ağırlık%	Atomik%
C K	0.2260	75.22	72.25
O K	0.2170	32.90	23.73
Al K	0.8004	0.44	0.19
Si K	0.8721	1.27	0.52
S K	0.7701	8.37	3.01
Ca K	0.8546	0.15	0.04
Ti K	0.7281	0.77	0.18
Fe K	0.7374	0.34	0.07
<b>Toplam</b>		<b>119.46</b>	

Çizelge 4.39 %3 TiO<sub>2</sub> (w/v) çözeltisi ile daldırmalı kaplama yöntemi ile kaplanıp Terkos Gölü suyu süzölmüş UP005 membranının EDX analizinin sayısal sonuçları

Element	Şiddet	Ağırlık%	Atomik%
C K	0.2389	80.93	75.00
O K	0.2086	31.05	21.61
Al K	0.8051	0.17	0.07
Si K	0.8776	0.46	0.18
S K	0.7750	8.66	3.01
Ti K	0.7261	0.60	0.14
<b>Toplam</b>		<b>121.86</b>	

Çizelge 4.40 %3 TiO<sub>2</sub> (w/v) çözeltisi ile döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanıp Melen Nehri suyu süzölmüş UP005 membranının EDX analizinin sayısal sonuçları

Element	Şiddet	Ağırlık%	Atomik%
C K	0.2119	61.39	62.77
O K	0.2472	41.92	32.18
Mg K	0.6695	0.20	0.10
Al K	0.7783	0.87	0.39
Si K	0.8531	1.95	0.85
S K	0.7624	7.57	2.90
K K	0.8954	0.17	0.05
Ca K	0.8614	0.15	0.05
Ti K	0.7341	2.12	0.54
Fe K	0.7435	0.72	0.16
<b>Toplam</b>		<b>117.06</b>	

Çizelge 4.41 %3 TiO<sub>2</sub> (w/v) çözeltisi ile daldırmalı kaplama yöntemi ile kaplanıp Melen Nehri suyu süzölmüş UP005 membranının EDX analizinin sayısal sonuçları

Element	Şiddet	Ağırlık%	Atomik%
C K	0.2334	79.05	67.81
O K	0.2349	43.97	28.31
Mg K	0.6811	0.16	0.07
Al K	0.7871	0.71	0.27
Si K	0.8604	1.57	0.58
S K	0.7654	8.16	2.62
K K	0.8926	0.14	0.04
Ca K	0.8566	0.14	0.03
Ti K	0.7300	0.84	0.18
Fe K	0.7390	0.49	0.09
<b>Toplam</b>		<b>135.23</b>	

Çizelge 4.42 %0,08 MWCNT-OH/0,8 CS (w/v) çözeltisi ile döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanıp Terkos Gölü suyu süzölmüş UP005 membranının EDX analizinin sayısal sonuçları

Element	Şiddet	Ağırlık%	Atomik%
C K	0.2334	81.24	77.41
O K	0.2016	26.88	19.23
Si K	0.8844	0.21	0.09
S K	0.7781	9.19	3.28
<b>Toplam</b>		<b>117.51</b>	

Çizelge 4.43 %0,08 MWCNT-OH/0,8 CS (w/v) çözeltisi ile daldırmalı kaplama yöntemi ile kaplanıp Terkos Gölü suyu süzölmüş UP005 membranının EDX analizinin sayısal sonuçları

Element	Şiddet	Ağırlık%	Atomik%
C K	0.5329	29.99	58.20
O K	0.5885	24.02	34.99
Mg K	0.8324	0.13	0.13
Al K	0.9085	0.88	0.76
Si K	0.9463	2.40	1.99
S K	0.9421	4.79	3.48
K K	1.0007	0.16	0.10
Ca K	0.9447	0.13	0.08
Fe K	0.7674	0.67	0.28
<b>Toplam</b>		<b>63.18</b>	

Çizelge 4.44 %0,08 MWCNT-OH/0,8 CS (w/v) çözeltisi ile döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanıp Melen Nehri suyu süzölmüş UP005 membranının EDX analizinin sayısal sonuçları

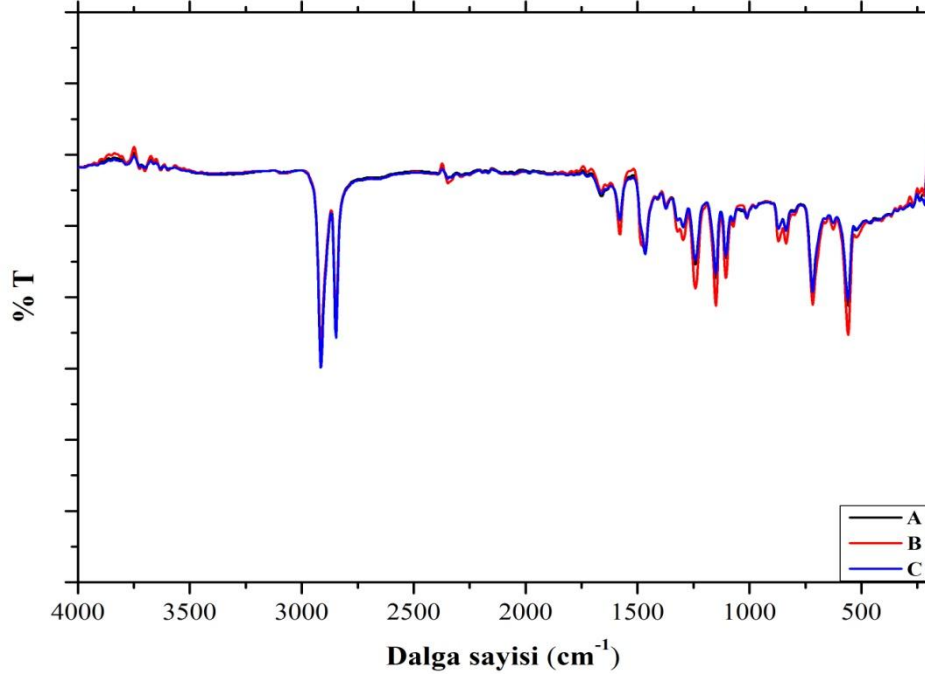
Element	Şiddet	Ağırlık%	Atomik%
C K	0.5123	30.81	74.89
O K	0.4400	10.65	19.43
Si K	0.9971	0.14	0.14
S K	0.9865	5.90	5.37
Cl K	0.7648	0.12	0.10
Ca K	0.9346	0.09	0.06
<b>Toplam</b>		<b>47.70</b>	

Çizelge 4.45 %0,08 MWCNT-OH/0,8 CS (w/v) çözeltisi ile daldırmalı kaplama yöntemi ile kaplanıp Melen Nehri suyu süzölmüş UP005 membranının analizinin sayısal sonuçları

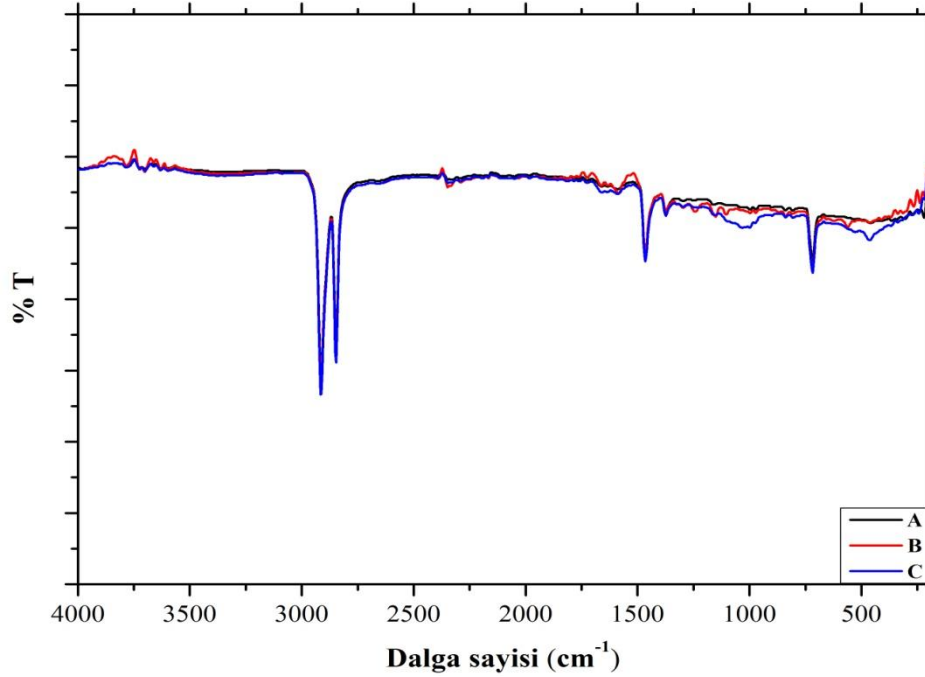
Element	Şiddet	Ağırlık%	Atomik%
C K	0.5805	31.16	68.53
O K	0.5004	16.01	26.44
Al K	0.9287	0.27	0.26
Si K	0.9705	0.61	0.58
S K	0.9684	4.92	4.06
Fe K	0.7605	0.26	0.12
<b>Toplam</b>		<b>53.24</b>	

#### 4.7.2.6 FTR-FTIR Spektrumları

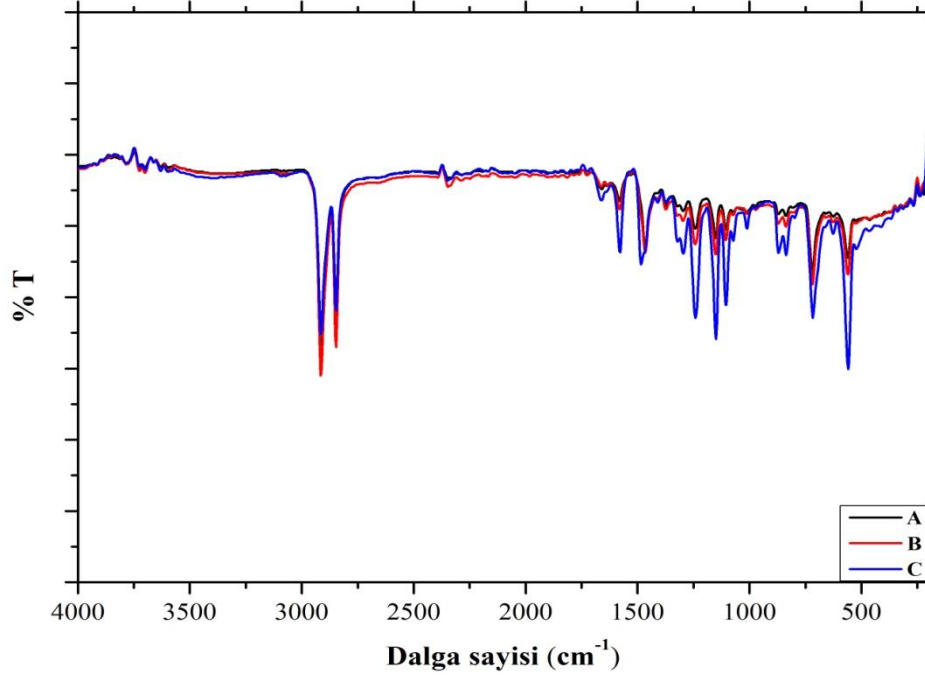
Yüzeyi kitosan, TiO<sub>2</sub> ve MWCNT-OH ile kaplanmış membranlardan Terkos Gölü suyu, Melen Nehri suyu ve sentetik hümik asit çözeltisi süzölmüştür. Süzme işlemi sonrası membranların ATR-FTIR spektrumları Şekil 4.87-4.94'te verilmiştir.



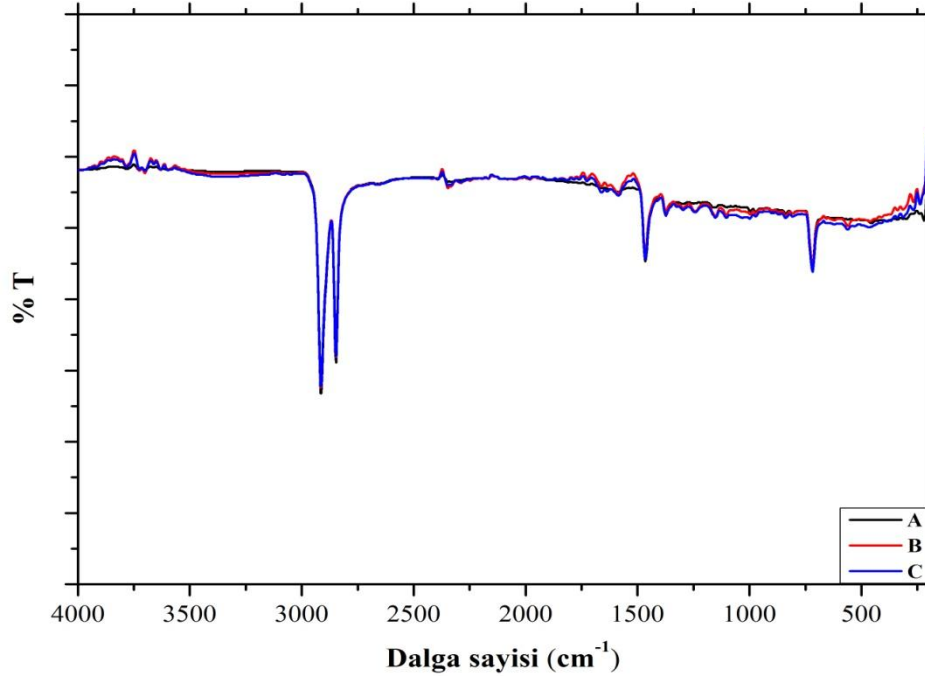
Şekil 4.87 Terkos Gölü suyu süzölmüş saf UP020 membranının ve %1,2 CS (w/v) çözeltisi ile kaplanmış UP020 membranının ATR-FTIR spektrumları: (a) saf UP020 membranı (b) daldırmalı kaplama yöntemi ile kaplanmış UP020 membranı (c) döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanmış UP020 membranı



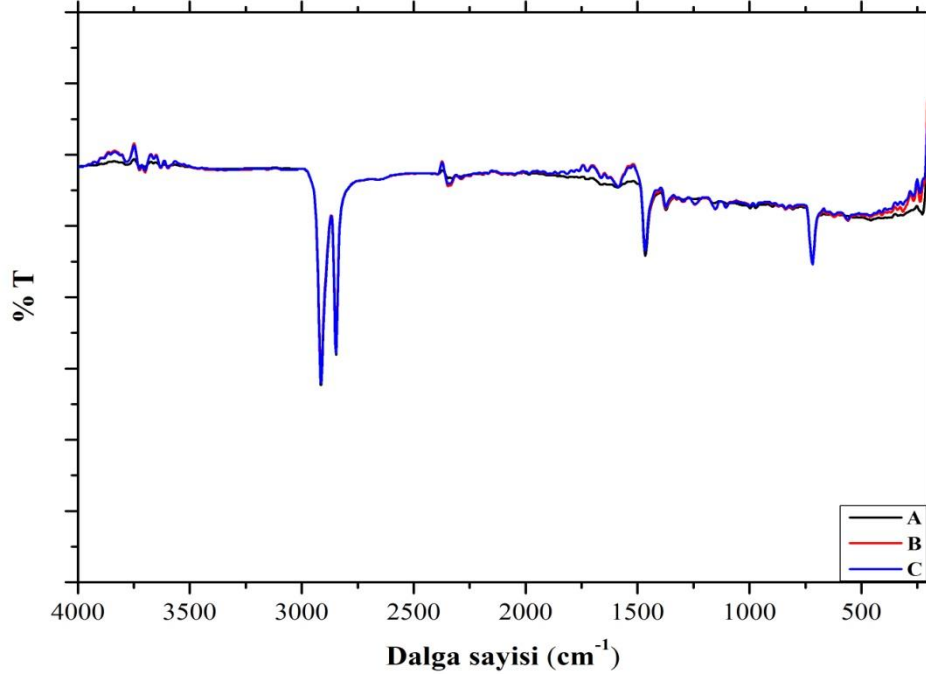
Şekil 4.88 Melen Nehri suyu süzölmüş saf UP005 membranının ve %1,2 CS (w/v) çözeltisi ile kaplanmış UP005 membranının ATR-FTIR spektrumları: (a) saf UP005 membranı (b) daldırmalı kaplama yöntemi ile kaplanmış UP005 membranı (c) döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanmış UP005 membranı



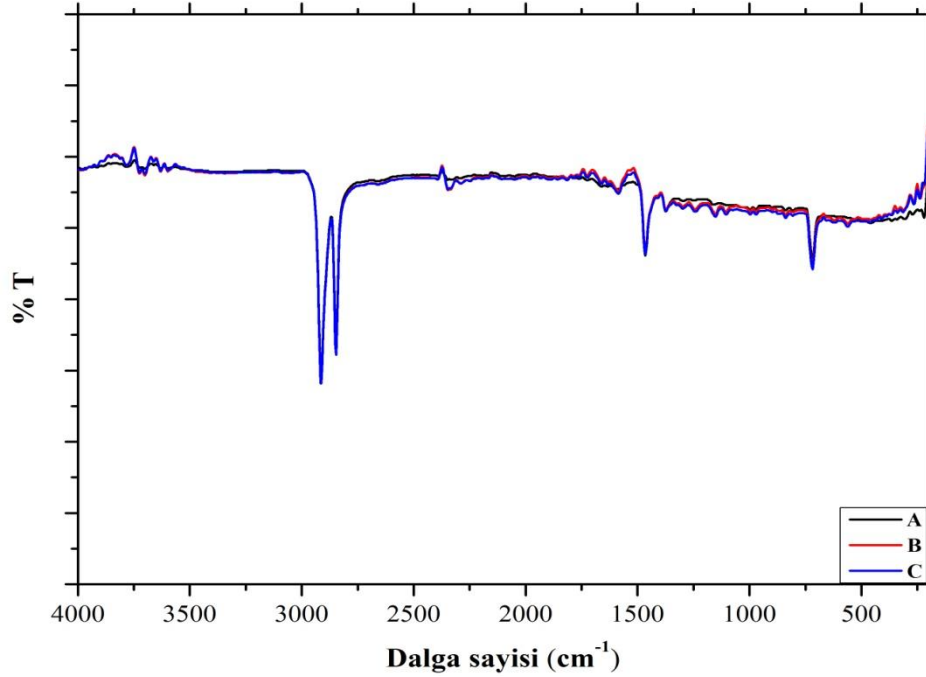
Şekil 4.89 Melen Nehri suyu süzölmüş saf UP020 membranının ve %1,2 CS (w/v) çözeltisi ile kaplanmış UP020 membranının ATR-FTIR spektrumları: (a) saf UP020 membranı (b) daldırmalı kaplama yöntemi ile kaplanmış UP020 membranı (c) döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanmış UP020 membranı



Şekil 4.90 Hümik asit çözeltisi süzölmüş saf UP005 membranının ve %1,2 CS (w/v) çözeltisi ile kaplanmış UP005 membranının ATR-FTIR spektrumları: (a) saf UP005 membranı (b) daldırmalı kaplama yöntemi ile kaplanmış UP005 membranı (c) döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanmış UP005 membranı

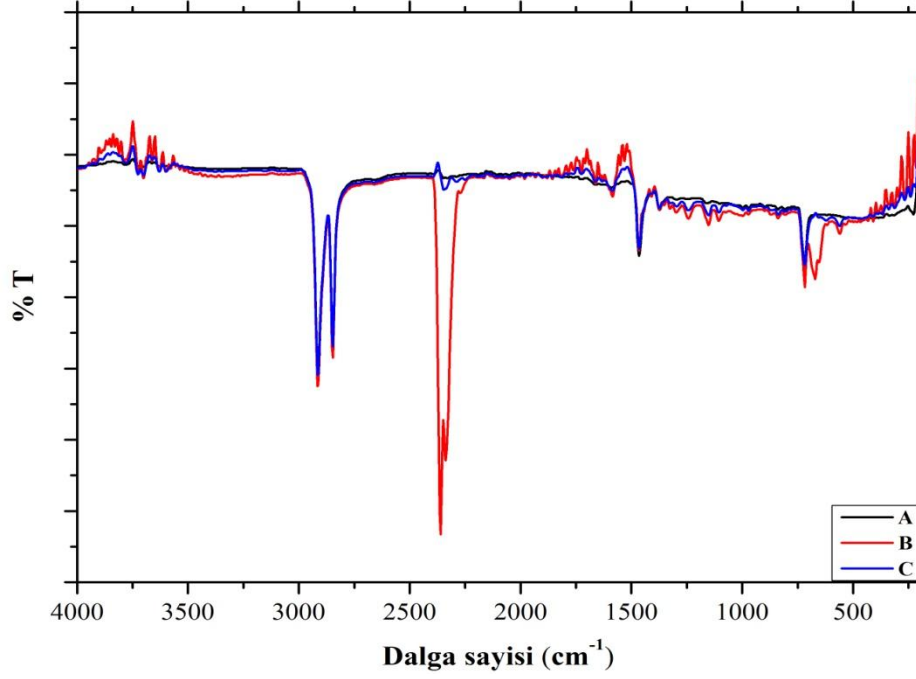


Şekil 4.91 Terkos Gölü suyu süzölmüş saf UP005 membranının ve %3 TiO<sub>2</sub> (w/v) çözeltisi ile kaplanmış UP005 membranının ATR-FTIR spektrumları: (a) saf UP005 membranı (b) daldırmalı kaplama yöntemi ile kaplanmış UP005 membranı (c) döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanmış UP005 membranı

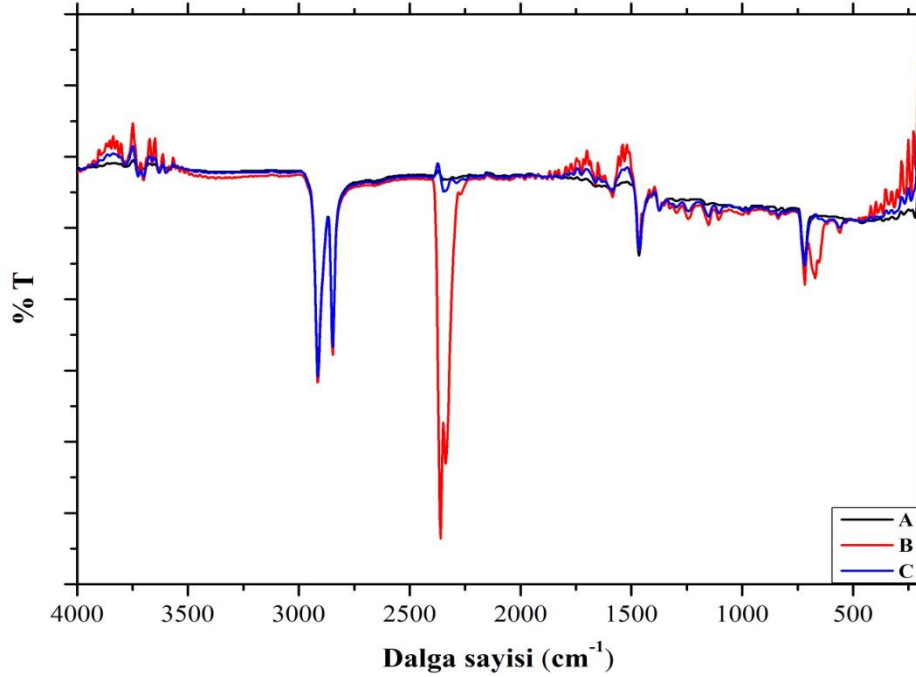


Şekil 4.92 Melen Nehri suyu süzölmüş saf UP005 membranının ve %3 TiO<sub>2</sub> (w/v) çözeltisi ile kaplanmış UP005 membranının ATR-FTIR spektrumları: (a) saf UP005 membranı (b) daldırmalı kaplama yöntemi ile kaplanmış UP005 membranı (c) döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanmış UP005 membranı





Şekil 4.93. Terkos Gölü suyu süzölmüş saf UP005 membranının ve %0,08 MWCNT-OH/0,8 CS (w/v) çözeltilisi ile kaplanmış UP005 membranının ATR-FTIR spektrumları: (a) saf UP005 membranı (b) daldırmalı kaplama yöntemi ile kaplanmış UP005 membranı (c) döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanmış UP005 membranı



Şekil 4.94. Melen Nehri suyu süzölmüş saf UP005 membranının ve %0,08 MWCNT-OH/0,8 CS (w/v) çözeltilisi ile kaplanmış UP005 membranının ATR-FTIR spektrumları: (a) saf UP005 membranı (b) daldırmalı kaplama yöntemi ile kaplanmış UP005 membranı (c) döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanmış UP005 membranı

## 4.8 Süzülen Suların Analiz Sonuçları

### 4.8.1 TOK Sonuçları

Saf membranlardan ve yüzeyi kitosan, TiO<sub>2</sub> ve MWCNT-OH ile kaplanmış membranlardan Terkos Gölü suyu, Melen Nehri suyu ve sentetik hümik asit çözeltisi süzülmüştür. Membranlardan süzülen suların TOK değerleri ve membranların TOK giderim verimleri Çizelge 4.46-4.49'da verilmiştir.

Çizelge 4.46 Saf membranlardan süzülen suların TOK sonuçları

Membran	Süzülen numune	TOK (mg/L)	Verim (%)
UP005	Terkos	4,5	8,16
	Melen	1,5	48,28
	Hümkik asit	2,83	55,36
UP010	Terkos	4,85	1,02
	Melen	2,22	23,45
	Hümkik asit	3,82	39,75
UP020	Terkos	4,8	2,04
	Melen	1,55	46,55
	Hümkik asit	4,74	25,24

Çizelge 4.47 %1,2 CS (w/v) çözeltisi ile kaplanmış membranlardan süzülen suların TOK sonuçları

Membran	Süzülen numune	Döndürmeli kaplama		Daldırmalı kaplama	
		TOK (mg/L)	Verim (%)	TOK (mg/L)	Verim (%)
UP005	Terkos	4,32	11,84	3,67	25,10
	Melen	1,41	51,38	1,18	59,31
	Hümkik asit	0,53	91,64	1,8	71,61
UP010	Terkos	4,09	16,53	3,86	21,22
	Melen	1,32	54,48	1,23	57,59
	Hümkik asit	0,71	88,80	2,16	65,93
UP020	Terkos	4	18,37	3,69	24,69
	Melen	1,27	56,21	1,17	59,66
	Hümkik asit	1,98	68,77	2,09	67,03

Çizelge 4.48 %3 TiO<sub>2</sub> (w/v) çözeltisi ile kaplanmış membranlardan süzölen suların TOK sonuçları

Membran	Süzölen numune	Döndürmeli kaplama		Daldırmalı kaplama	
		TOK (mg/L)	Verim (%)	TOK (mg/L)	Verim (%)
UP005	Terkos	3,92	20,00	3,84	21,63
	Melen	1,22	57,93	1,19	58,97
	Hümik asit	1,66	73,82	1,52	76,03
UP010	Terkos	4,3	12,24	3,9	20,41
	Melen	1,24	57,24	1,22	57,93
	Hümik asit	3,96	37,54	3,48	45,11
UP020	Terkos	3,99	18,57	3,96	19,18
	Melen	1,42	51,03	1,26	56,55
	Hümik asit	3,9	38,49	1,47	76,81

Çizelge 4.49 %0,08 MWCNT-OH/0,8 CS (w/v) çözeltisi ile kaplanmış membranlardan süzölen suların TOK sonuçları

Membran	Süzölen numune	Döndürmeli kaplama		Daldırmalı kaplama	
		TOK (mg/L)	Verim (%)	TOK (mg/L)	Verim (%)
UP005	Terkos	3,08	37,14	3,62	26,12
	Melen	1,1	62,07	1,16	60,00
	Hümik asit	1,7	73,19	0,674	89,37
UP010	Terkos	3,83	21,84	3,72	24,08
	Melen	1,22	57,93	1,21	58,28
	Hümik asit	3,09	51,26	1,6	74,76
UP020	Terkos	3,84	21,63	3,76	23,27
	Melen	1,19	58,97	1,16	60,00
	Hümik asit	2,37	62,62	1	84,23

Sonuçlar incelendiğinde saf membranların süzöntülerinde en yüksek TOK giderim verimleri Terkos Gölü suyu için %8, Melen Nehri suyu için %48 ve hümik asit çözeltisi için %55 olmuştur. Kaplanmış membranların süzöntülerinde en yüksek TOK giderim verimleri Terkos Gölü suyu için %37, Melen Nehri suyu için %62 ve hümik asit çözeltisi için %91 olmuştur. TOK gideriminin kaplama türüne göre çok değişmedi daldırmalı kaplama ve döndürmeli kaplama ile kaplanmış membranların TOK giderim verimlerinin birbirine yakın olduğu görölmüştür. Saf ve kaplanmış membranların giderim verimleri kıyaslandığında kaplama ile TOK gideriminin arttığı görölmektedir.

#### 4.8.2 UV<sub>254</sub> ve SUVA<sub>254</sub> Sonuçları

Saf membranlardan ve yüzeyi kitosan, TiO<sub>2</sub> ve MWCNT-OH ile kaplanmış membranlardan Terkos Gölü suyu, Melen Nehri suyu ve sentetik hümkik asit çözeltisi süzölmüştür. Membranlardan süzölen suların UV<sub>254</sub> ve SUVA<sub>254</sub> değeri ve membranların UV<sub>254</sub> giderim verimleri Çizelge 4.50-4.53'te verilmiştir.

Çizelge 4.50 Saf membranlardan süzölen suların UV<sub>254</sub> ve SUVA<sub>254</sub> sonuçları

Membran	Süzölen numune	UV <sub>254</sub>	Verim (%)	SUVA <sub>254</sub> (L/mg*m)
UP005	Terkos	0,152	10,59	3,38
	Melen	0,050	44,44	3,33
	Hümkik asit	0,295	56,68	10,42
UP010	Terkos	0,165	2,94	3,40
	Melen	0,066	26,67	2,97
	Hümkik asit	0,404	40,68	10,58
UP020	Terkos	0,168	1,18	3,50
	Melen	0,045	50,00	3,33
	Hümkik asit	0,505	25,84	10,80

Çizelge 4.51 %1,2 CS (w/v) çözeltisi ile kaplanmış membranlardan süzölen suların UV<sub>254</sub> ve SUVA<sub>254</sub> sonuçları

Membran	Süzölen numune	Döndürmeli kaplama			Daldırmalı kaplama		
		UV <sub>254</sub>	Verim (%)	SUVA <sub>254</sub> (L/mg*m)	UV <sub>254</sub>	Verim (%)	SUVA <sub>254</sub> (L/mg*m)
UP005	Terkos	0,146	14,12	3,38	0,129	24,12	3,51
	Melen	0,047	47,78	3,33	0,038	57,78	3,22
	Hümkik asit	0,049	92,80	9,25	0,193	71,66	10,72
UP010	Terkos	0,143	15,88	3,50	0,138	18,82	3,58
	Melen	0,041	54,44	3,11	0,039	56,67	3,17
	Hümkik asit	0,065	88,55	9,15	0,233	65,79	10,79
UP020	Terkos	0,140	17,65	3,50	0,130	23,53	3,52
	Melen	0,036	60,00	2,83	0,032	64,44	2,74
	Hümkik asit	0,203	67,99	10,25	0,215	68,43	10,29

Çizelge 4.52 %3 TiO<sub>2</sub> (w/v) çözeltisi ile kaplanmış membranlardan süzülen suların UV<sub>254</sub> ve SUVA<sub>254</sub> sonuçları

Membran	Süzülen numune	Döndürmeli kaplama			Daldırmalı kaplama		
		UV <sub>254</sub>	Verim (%)	SUVA <sub>254</sub> (L/mg*m)	UV <sub>254</sub>	Verim (%)	SUVA <sub>254</sub> (L/mg*m)
UP005	Terkos	0,132	22,35	3,37	0,133	21,76	3,46
	Melen	0,036	60,00	2,95	0,034	62,22	2,86
	Hümkik asit	0,173	74,60	10,42	0,160	76,51	10,53
UP010	Terkos	0,152	10,59	3,53	0,130	23,53	3,33
	Melen	0,038	57,78	3,06	0,038	57,78	3,11
	Hümkik asit	0,420	38,33	10,61	0,367	46,11	10,55
UP020	Terkos	0,137	19,41	3,43	0,136	20,00	3,43
	Melen	0,045	50,00	3,17	0,037	58,89	2,94
	Hümkik asit	0,416	38,91	10,67	0,150	77,97	10,20

Çizelge 4.53 %0,08 MWCNT-OH/0,8 CS (w/v) çözeltisi ile kaplanmış membranlardan süzülen suların UV<sub>254</sub> ve SUVA<sub>254</sub> sonuçları

Membran	Süzülen numune	Döndürmeli kaplama			Daldırmalı kaplama		
		UV <sub>254</sub>	Verim (%)	SUVA <sub>254</sub> (L/mg*m)	UV <sub>254</sub>	Verim (%)	SUVA <sub>254</sub> (L/mg*m)
UP005	Terkos	0,105	38,24	3,41	0,126	25,88	3,48
	Melen	0,032	64,44	2,91	0,032	64,44	2,76
	Hümkik asit	0,176	72,83	10,35	0,065	90,46	9,64
UP010	Terkos	0,130	23,53	3,39	0,129	24,12	3,47
	Melen	0,034	62,22	2,79	0,036	60,00	2,98
	Hümkik asit	0,326	52,13	10,55	0,167	74,74	10,44
UP020	Terkos	0,131	22,94	3,41	0,129	24,12	3,43
	Melen	0,035	61,11	2,94	0,035	61,11	3,02
	Hümkik asit	0,235	62,41	9,92	0,104	84,73	10,40

#### 4.8.3 THMOP Sonuçları

Saf membranlardan ve yüzeyi kitosan, TiO<sub>2</sub> ve MWCNT-OH ile kaplanmış membranlardan Terkos Gölü suyu, Melen Nehri suyu ve sentetik hümkik asit çözeltisi süzülmüştür. Membranlardan süzülen suların THMOP sonuçları ve membranların THMOP verimleri Çizelge 4.54-4.57’de verilmiştir.

Çizelge 4.54 Saf membranlardan süzülen suların THMOP sonuçları

Membran	Süzülen numune	THMOP (µg/L)	Verim (%)
UP005	Terkos	293,595	8,39
	Melen	157,622	46,93
	Hümik asit	119,092	54,35
UP010	Terkos	305,821	4,58
	Melen	227,344	23,45
	Hümik asit	199,882	23,38
UP020	Terkos	310,265	3,19
	Melen	109,217	63,22
	Hümik asit	195,043	25,24

Çizelge 4.55 %1,2 CS (w/v) çözeltisi ile kaplanmış membranlardan süzülen suların THMOP sonuçları

Membran	Süzülen numune	Döndürmeli kaplama		Daldırmalı kaplama	
		THMOP (µg/L)	Verim (%)	THMOP (µg/L)	Verim (%)
UP005	Terkos	290,129	9,48	220,11	31,85
	Melen	140,721	52,62	125,88	57,61
	Hümik asit	30,184	88,43	78,547	69,89
UP010	Terkos	270,173	15,70	245,103	23,52
	Melen	123,666	58,36	122,316	58,81
	Hümik asit	32,934	87,38	90,903	65,16
UP020	Terkos	267,071	16,67	235,508	26,52
	Melen	208,612	29,76	118,479	60,11
	Hümik asit	85,51	67,22	85,601	67,19

Çizelge 4.56 %3 TiO<sub>2</sub> (w/v) çözeltisi ile kaplanmış membranlardan süzülen suların THMOP sonuçları

Membran	Süzülen numune	Döndürmeli kaplama		Daldırmalı kaplama	
		THMOP (µg/L)	Verim (%)	THMOP (µg/L)	Verim (%)
UP005	Terkos	255,091	20,41	250,489	21,84
	Melen	120,156	59,54	120,241	59,51
	Hümik asit	70,296	73,05	60,143	76,95
UP010	Terkos	275,255	14,12	253,125	21,02
	Melen	127,31	57,13	127,305	57,13
	Hümik asit	160,973	38,30	140,122	46,29
UP020	Terkos	260,198	18,81	258,597	19,31
	Melen	153,61	48,28	130,083	56,20
	Hümik asit	155,707	40,31	59,841	77,06

Çizelge 4.57 %0,08 MWCNT-OH/0,8 CS (w/v) çözeltisi ile kaplanmış membranlardan süzölen suların THMOP sonuçları

Membran	Süzölen numune	Döndürmeli kaplama		Daldırmalı kaplama	
		THMOP (µg/L)	Verim (%)	THMOP (µg/L)	Verim (%)
UP005	Terkos	187,224	41,58	237,694	25,84
	Melen	110,647	62,74	115,851	60,99
	Hümik asit	71,359	72,65	21	91,95
UP010	Terkos	250,878	21,72	240,846	24,85
	Melen	123,612	58,38	123,129	58,54
	Hümik asit	126,363	51,56	68,637	73,69
UP020	Terkos	240,938	24,82	246,061	23,23
	Melen	116,241	60,86	113,318	61,84
	Hümik asit	95,012	63,58	43,71	83,25

#### 4.9 Sonuçların Değerlendirilmesi

##### 4.9.1 Membran Karakterizasyonu Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Temas açı ölçümleri membran yüzeylerinin hidrofilitésinin belirlenmesi açısından önemlidir. Temas açısı analizi ile membran akısı ve tıkanması hakkında bilgi edinilebilmektedir. Saf, kaplanmış ve kirli membranların temas açıları Çizelge 4.58'de verilmiştir. Saf membranların temas açılarının gözenek çapı ile ters orantılı bir şekilde azaldığı görölmektedir. Gözenek çapının artmasıyla suyun membran porlarına teması kolaylaşmakta ve temas açısı azalmaktadır. Kaplama işleminden sonra membran yüzeylerinin hidrofilitésinin arttığı yani temas açılarının azaldığı görölmektedir. Saf membranların temas açıları ile kıyaslandığında kaplanmış membranların temas açılarında kitosan ile kaplama sonucunda %12 ile %20 arasında, TiO<sub>2</sub> ile kaplama sonucunda ortalama %20 ile %32 arasında ve MWCNT-OH ile kaplama sonucunda %19 ile %38 arasında azalma olmuştur. Bu sonuçlar membran yüzeylerinin başarılı bir şekilde kaplandığını göstermektedir [70], [95], [96], [97], [98], [99]. Süzme işlemi sonrası kirli membranların temas açıları saf ve kaplanmış membranların temas açılarıyla kıyaslandığında temas açılarında genel olarak bir azalma meydana gelmiştir. Terkos Gölü ve Melen Nehri ham suları ile hümik asit çözeltisi süzölmüş saf membranlar ve kaplanmış membranlar kıyaslandığında kaplanmış membranların temas açısının daha fazla düştüğü görölmektedir. Bu düşüş kaplamada kullanılan adsorbentlerin yüzeylerinde hidrofilik maddeleri tutmasının bir sonucudur.

Çizelge 4.58 Saf, kaplanmış ve kirli membranların temas açıları

Membran	Süzülen Numune	Saf membranlar	Kaplanmış membranlar					
			%1.2 CS (w/v) ile		%3 TiO <sub>2</sub> (w/v) ile		%0.08 MWCNT-OH/0.8 Cs (w/v) ile	
			A	B	A	B	A	B
			Temas Açısı (°)					
UP005	<b>Temiz membran</b>	<b>71,75</b>	<b>57,88</b>	<b>60,94</b>	<b>55,32</b>	<b>55,73</b>	<b>46,5</b>	<b>50,62</b>
	Terkos	67,34	43,03	62,44	59,04	61,34	50,1	66,61
	Melen	64,04	50,04	65,83	57,72	57,16	56,67	60,88
	Hümik asit	65,56	46,67	60,58	47,87	58,17	55,35	64,84
UP010	<b>Temiz membran</b>	<b>69,85</b>	<b>60,13</b>	<b>58,45</b>	<b>56,12</b>	<b>55,77</b>	<b>56,5</b>	<b>48,61</b>
	Terkos	68,23	58,05	74,77	44,3	30,94	55,81	48,74
	Melen	68,99	47,33	82,46	53,97	48,01	66,8	67,16
	Hümik asit	63,66	54,56	45,99	30,58	37,99	48,49	60,82
UP020	<b>Temiz membran</b>	<b>67,82</b>	<b>59,36</b>	<b>56,66</b>	<b>46,6</b>	<b>50,97</b>	<b>54,29</b>	<b>41,83</b>
	Terkos	60,01	58,52	63,26	36,52	34,47	45,38	51,7
	Melen	60,15	59,16	75,8	36,62	34,16	58,65	62,7
	Hümik asit	53,58	35,5	47,06	41,5	28,05	41,09	60,22

(A: Döndürmeli kaplama, B: Daldırmalı kaplama)

Saf, kaplanmış ve kirlenmiş membranların AFM analizleri yapılmıştır. Saf membranların AFM mikrografları incelendiğinde membran yüzeylerinin temiz olduğu ve herhangi bir kaplamanın olmadığı görülmektedir.

Yüzeyi kitosan ile kaplanmış membranların AFM mikrograflarında membran yüzeylerinin kitosan ile kaplandığı görülmektedir. Daldırmalı kaplama yöntemiyle yapılan kaplamada kitosanın membranın tüm yüzeyine kaplandığı görülmektedir. Bu da membranın yüzeyinin yanı sıra porlarının da kısmen bloke olduğunun göstergesidir. Bu sonuç akı değerleri ile de örtüşmektedir. Döndürmeli kaplama yöntemiyle yapılan kaplamalarda genel olarak membranların saf su akıları daha fazladır.

Yüzeyi TiO<sub>2</sub> ile kaplanmış membranların AFM mikrografları incelendiğinde membran yüzeyinde TiO<sub>2</sub> nanoparçacıkları net bir şekilde görülmektedir. Daldırmalı kaplamada TiO<sub>2</sub> nanoparçacıkları daha homojen bir şekilde dağılmıştır. Daldırmalı kaplamada ise nanoparçacıklar belirli bir bölgede kümelenmiştir. Döndürmeli kaplama işleminde kaplama çözeltisi dönme sırasında merkezkaç kuvvetinin etkisiyle yüzeye homojen bir şekilde dağılmaktadır. Mikrograflar da bunu doğrular niteliktedir.



Yüzeyi MWCNT-OH ile kaplanmış membranların AFM mikrograflarında MWCNT-OH nanoparçacıklarının kitosan polimeri içine gömüldüğü ve yüzeyin MWCNT-OH/CS hibrit malzemesi ile başarılı bir şekilde kaplandığı görülmektedir.

Saf ve kaplanmış membranlardan membranlardan Terkos Gölü suyu, Melen Nehri suyu ve sentetik hümik asit çözeltisinin süzülmesinden sonra alınan AFM mikrografları incelendiğinde membran yüzeylerinde süzülen suyun türüne bağlı olarak farklı yapılarda organik madde birikimi olduğu gözlenmiştir. Ayrıca saf membranların AFM mikrografları ile kıyaslandığında süzme işlemi sonrasında membranların kalınlığında da artış gözlenmiştir.

Saf membranların SEM mikrograflar incelendiğinde yüzeylerin pürüzsüz olduğu görülmektedir. UPO20 membranının kesit görüntüsünde yoğun bir seçici tabaka (selective layer), ince parmaklı alt tabaka (sub-layer) ve mikro boşluklar görülmektedir.

Yüzeyi kitosanla kaplanmış membranların mikrografları incelendiğinde kitosanın kaplanması ile mevcut tabakaların yapısının değiştiği ve mikro boşlukların dolduğu görülmektedir. Membran yüzeyi kitosanla başarılı bir şekilde kaplanmıştır [70], [100].

Yüzeyi  $TiO_2$  ile kaplanmış membranların yüzey ve kesit mikrografları incelendiğinde yüzeylerde  $TiO_2$ 'ye bağlı granüler yapıların oluştuğu görülmektedir [97].

Yüzeyi MWCNT-OH ile kaplanmış membranların yüzey ve kesit mikrografları incelendiğinde MWCNT-OH nanoparçacıklarının kitosanla bağ oluşturarak yüzeyin kaplandığı görülmektedir.

Saf ve kaplanmış membranlardan membranlardan Terkos Gölü suyu, Melen Nehri suyu ve sentetik hümik asit çözeltisinin süzülmesinden sonra alınan SEM mikrografları incelendiğinde süzülen suyun türüne bağlı olarak yüzeyde farklı türde birikimlerin olduğu görülmektedir. Melen Nehri suyunun süzüldüğü membranlarda membran yüzeyinde mikroorganizmalar görülmektedir. Melen Nehri suyu süzülen membranların yüzeylerindeki organik madde birikiminin daha fazla olduğu görülmektedir. Bu sonuç süzüntülerin TOK parametresi ile paralellik göstermektedir. Kaplanmış membranlardan Terkos Gölü sularının süzülmesiyle %15-30 arasında TOK giderimi sağlanırken Melen Nehri sularının süzülmesiyle elde edilen TOK giderim verimi %55-60 arasında olmuştur.

Moleküler ağırlık dağılım analizinde de Melen Nehri sularındaki TOK değerlerinin %42'si 1 kDa ve üzerinde moleküler ağırlığa sahip organik maddelerden kaynaklanırken bu değer Terkos Gölü suyunda ise yaklaşık %19'dur. Bu durum, büyük moleküler ağırlığa sahip organik maddelerin membran yüzeyinde tutulduğunun bir göstergesidir. Hümik asit içeren suyun süzülmesi sonucu membran yüzeyinde organik madde birikimi görüntüsü doğal su örneklerine göre daha az olmuştur. Hazırlanan hümik asit çözeltisinin 0,45 µm filtreden geçirilmesi ve çözünmeyen organik maddelerin çözeltiden uzaklaştırılmasının buna sebep olduğu düşünülmektedir.

Saf membranların EDX analizinin sonuçları incelendiğinde saf membranlarda PES polimerini meydana getiren C, O ve S elementleri tespit edilmiştir. Ayrıca C, O ve S elementlerinin membranın MWCO'suna göre farklı miktarlarda olduğu görülmektedir.

Kitosan ile kaplanmış membranların EDX analizinin sonuçları incelendiğinde membran yüzeyinde karbon oranının arttığı görülmektedir. C oranının artışı yüzeyin kitosan ile kaplandığının göstergesidir. Çünkü, kitosan karbon, nitrojen ve oksijenden oluşturmaktadır [84].

TiO<sub>2</sub> ile kaplanan membranların EDX sonuçları saf membranların EDX sonuçları ile karşılaştırıldığında saf membranlarda gözlenmeyen titanyum (Ti) elementi gözlenmiştir. Yüzeyde Ti elementinin varlığı membranın TiO<sub>2</sub> ile kaplandığını göstermektedir [96], [97].

MWCNT-OH ile kaplanan membranların EDX sonuçları saf membranların sonuçları ile karşılaştırıldığında saf membranlara göre karbon oranında artış gözlenmiştir. Bu da membran yüzeyinin MWCNT-OH ile kaplandığının göstergesidir.

Saf ve kaplanmış membranlardan Terkos Gölü suyu, Melen Nehri suyu ve sentetik hümik asit çözeltisinin süzülmesinden sonra alınan EDX spektrumları ile saf membranların spektrumları kıyaslandığında karbon ve sülfür oranında artma ve oksijen oranında azalma görülmektedir. Ayrıca, saf membranlarda gözükmeyen farklı miktarlarda alüminyum, demir, bakır ve silisyum elementlerine rastlanmıştır. Membran yüzeylerindeki bu değişimler membranların yüzeyinin süzme işlemi sonrası kirlendiğini göstermektedir. Protein, polisakkarid ve polifenol gibi organik maddeler yapılarında karbon, oksijen, nitrojen ve sülfür gibi elementleri barındırırlar. Süzme işleminden

sonra EDX verilerinde karbon, sülfür gibi elementlerin yüzdelerinin artması membranların yüzeylerinde birikim olduğunun ifadesidir[84].

Saf membranların ATR-FTIR pektrumları incelendiğinde 3000 ile 3600  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki bölgede oluşan pik PES membranların yapısında bulunan sülfon gruplarının OH gerilme piki veya su moleküllerin OH gerilme piki olarak ifade edilmektedir [88], [89]. Ayrıca, 1000 ile 1100  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki bölgedeki pik de sülfon grupların gerilme titreşim pikini vermektedir [88]. Bu iki pik PES membranların temel yapısını oluşturmaktadır. 1579  $\text{cm}^{-1}$ , 1485  $\text{cm}^{-1}$  ve 1240  $\text{cm}^{-1}$  noktalarındaki pikler de sırasıyla benzen halkasını, C – C gerilme bandını ve aromatik eter bandını göstermektedir. Bu pikler PES membranın karakteristik pikleridir [90].

Membranların yapısında su, bağlı ve serbest halde iki farklı şekilde bulunmaktadır. Serbest su genellikle 3650  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde yer alır ve monomerik  $\text{H}_2\text{O}$  molekülü olarak bulunmaktadır. Fakat bağlı su özellikle porlu yapıların bünyesinde yer alır ve bağlı suyun porlardan uzaklaştırılması zordur [91]. UP005 membranının C = O Amid I bandının şiddetinin diğer iki membrana göre daha büyük olduğu görülmektedir.

Saf ve kaplanmış membranlardan Terkos Gölü suyu, Melen Nehri suyu ve sentetik hümik asit çözeltisinin süzülmesinden sonra membran yüzeylerinin ATR-FTIR spektrumları ile saf membranların ATR-FTIR spektrumları kıyasladığında tüm piklerde azalma görülmektedir. Özellikle OH gerilme bandına karşılık gelen 3100-3400  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki bölgedeki pikin neredeyse yok olduğu görülmektedir. Membranların yüzeylerinde süzme işlemi sonrası organik madde birikimi piklerin azalmasına neden olmuştur. 1500 ile 1700  $\text{cm}^{-1}$  arasında kalan bölgede küçük pikler gözlenmiştir. Ayrıca 1500  $\text{cm}^{-1}$ 'den daha küçük frekanstaki bölgelerde de keskin pikler gözlenmiştir. Bu pikler depolanan aromatik organiklerin, hümik asit gibi bileşiklerin varlığını ifade etmektedir [101], [102].

Yüzeyi kitosan,  $\text{TiO}_2$  ve MWCNT-OH ile kaplanmış membranların saf su akıları ile saf membranların saf su akıları kıyaslandığında kaplama ile membran akısının azaldığı görülmektedir (Çizelge 4.59). Akıdaki bu azalma membran yüzeyinin kaplanması ve porların kısmen bloke olmasının sonucudur. Döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanmış membranlarda daldırmalı kaplama ile kaplanan membranlara oranla daha yüksek akılar elde edilmiştir. Daldırmalı kaplamada membranın yüzeyinin yanı sıra

porları da kaplama çözeltisi ile temas etmekte ve porlar kısmen bloke olmaktadır. TiO<sub>2</sub> ile kaplanmış membranlardan CS ve MWCNT-OH ile kaplanan membranlara oranla daha yüksek saf su akıları elde edilmiştir.

Saf ve kaplanmış membranlardan süzülen suların akıları incelendiğinde süzüntü akılarında saf suya oranla düşüş gözlenmiştir. Kirleticilerin membran yüzeyinde birikmesi ve membranın bu kirleticiler tarafından bloke edilmesi bunun sebebi olarak düşünülmektedir. Döndürmeli kaplama ile kaplanan membranların süzüntü akıları daldırmalı kaplama ile kaplanan membranlara kıyasla daha yüksek olmuştur. TiO<sub>2</sub> ile kaplanan membranlarda süzüntü akıları kitosan ve MWCNT-OH ile kaplanan membranlara kıyasla daha yüksek akılar elde edilmiştir.

Çizelge 4.59 Saf, kaplanmış ve kirli membranların saf su ve süzüntü akıları

Membran	Süzülen Numune	Saf membranlar	Kaplanmış membranlar					
			%1.2 CS (w/v) ile		%3 TiO <sub>2</sub> (w/v) ile		%0.08 MWCNT-OH/0.8 Cs (w/v) ile	
			A	B	A	B	A	B
			Akı (mL/dk)					
UP005	Saf su	17,50	11,29	9,00	13,50	11,10	13,20	11,50
	Terkos	7	7,69	6,80	6,80	8,00	6,90	7,00
	Melen	8,5	7,70	6,50	7,90	7,00	8,00	7,50
	Hümkik asit	15	9,09	8,50	13,20	12,00	12,50	8,20
UP010	Saf su	70	21,85	16,10	58,35	55,20	32,00	28,50
	Terkos	33,30	12,50	9,20	39,00	34,24	15,10	13,20
	Melen	42,85	11,53	9,00	43,00	41,66	18,00	15,10
	Hümkik asit	25,00	8,33	8,00	20,00	25,00	11,00	10,20
UP020	Saf su	57	14,25	13,10	77,78	47,94	22,50	18,70
	Terkos	37,50	9,20	8,50	58,33	35,00	11,40	10,60
	Melen	49	9,00	9,50	50,00	31,81	13,70	10,00
	Hümkik asit	40	8,50	9,00	30,00	23,00	16,20	9,00

(A: Döndürmeli kaplama, B: Daldırmalı kaplama)

## 4.9.2 Su Parametrelerinin Değerlendirilmesi

### 4.9.2.1 Saf Membranlardan Süzülen Suların Analiz Sonuçları

5, 10 ve 20 kDa MWCO'ya sahip saf PES-UF membranlarından Terkos Gölü ve Melen Nehri ham suları ile sentetik olarak hazırlanan hümik çözültisi süzölmüş ve sonuçlar Çizelge 4.60'ta özetlenmiştir.

Çizelge 4.60 Saf membranlardan süzölen suların analiz sonuçları

Membran	Süzölen numune	TOK (mg/L)	ÇOK (mg/L)	UV <sub>254</sub> cm <sup>-1</sup>	SUVA <sub>254</sub> (L/mg*m)	THMOP (µg/L)
UP005	Terkos	4,5	4,5	0,152	3,38	293,595
	Melen	1,5	1,5	0,053	3,33	157,622
	Hümik asit	2,83	2,83	0,298	10,42	119,092
UP010	Terkos	4,85	4,85	0,165	3,40	305,821
	Melen	2,22	2,22	0,066	2,97	227,344
	Hümik asit	3,82	3,82	0,404	10,58	199,882
UP020	Terkos	4,8	4,8	0,168	3,50	310,265
	Melen	1,55	1,55	0,045	3,33	109,217
	Hümik asit	4,74	4,74	0,512	10,65	195,043

Saf membranlardan süzölen suların analiz sonuçları ile aynı MWCO'ya sahip fraksiyon membranları ile yapılan ve Çizelge 4.1 ve 4.2'de verilen sonuçlar yaklaşık olarak aynıdır. Saf membranlardan Terkos Gölü sularının süzölmesiyle elde edilen en yüksek TOK, UV<sub>254</sub> ve THMOP giderim verimleri sırasıyla %8, %11 ve %8, Melen Nehri sularının süzölmesiyle elde edilen en yüksek giderim verimleri %48, %50 ve %47 ve hümik asit çözültisinin süzölmesiyle elde edilen en yüksek giderim verimleri %55, %57 ve %54 olarak belirlenmiştir. Membran MWCO'suna bağılı olarak organik madde giderme veriminin değıştiğı görölmektedir. 1 kDa'dan küçük organik madde oranı yaklaşık %81 olan Terkos Gölü sularının süzölmesiyle en düşük THMOP giderim verimi elde edilmiştir.

### 4.9.2.2 Kaplanmış Membranlardan Süzölen Suların Analiz Sonuçları

Yüzeyi kitosan, TiO<sub>2</sub> ve MWCNT-OH ile kaplanmış membranlardan süzölen sular analiz edilmiş ve sonuçlar Çizelge 4.61-4.63'de verilmiştir.

Çizelge 4.61 %1,2 CS (w/v) çözeltisi ile kaplanmış membranlardan süzülen suların analiz sonuçları

Membran	Kaplama türü	Süzülen numune	TOK (mg/L)	ÇOK (mg/L)	UV <sub>254</sub> cm <sup>-1</sup>	SUVA <sub>254</sub> (L/mg*m)	THMOP (µg/L)
UP005	Döndürmeli	Terkos	4,32	4,32	0,146	3,38	290,129
		Melen	1,41	1,41	0,047	3,33	140,721
		Hümik asit	0,53	0,53	0,049	9,25	30,184
	Daldırmalı	Terkos	3,67	3,67	0,129	3,51	220,11
		Melen	1,18	1,18	0,038	3,22	125,88
		Hümik asit	1,8	1,8	0,193	10,7	78,547
UP010	Döndürmeli	Terkos	4,09	4,09	0,143	3,5	270,173
		Melen	1,32	1,32	0,041	3,11	123,666
		Hümik asit	0,71	0,71	0,065	9,15	32,934
	Daldırmalı	Terkos	3,86	3,86	0,138	3,58	245,103
		Melen	1,23	1,23	0,039	3,17	122,316
		Hümik asit	2,16	2,16	0,233	10,8	90,903
UP020	Döndürmeli	Terkos	4	4	0,14	3,5	267,071
		Melen	1,27	1,27	0,036	2,83	208,612
		Hümik asit	1,98	1,98	0,203	10,3	85,51
	Daldırmalı	Terkos	3,69	3,69	0,13	3,52	235,508
		Melen	1,17	1,17	0,032	2,74	118,479
		Hümik asit	2,09	2,09	0,215	10,3	85,601

Yüzeyi kitosanla kaplanmış membranlardan Terkos Gölü sularının süzülmesiyle elde edilen en yüksek TOK, UV<sub>254</sub> ve THMOP giderim verimleri sırasıyla %25, %24 ve %32, Melen Nehri sularının süzülmesiyle elde edilen en yüksek giderim verimleri %60, %65 ve %60 ve hümik asit çözeltisinin süzülmesiyle elde edilen en yüksek giderim verimleri %91, %93 ve %88 olarak belirlenmiştir. Membranların kitosan ile kaplanmasıyla TOK, UV<sub>254</sub> ve THMOP parametrelerinin giderim verimlerinde artış olduğu gözlenmiştir. En yüksek giderim verimleri hümik asit çözeltisinde elde edilmiştir. Terkos Gölü suları için daldırmalı kaplama yöntemiyle kaplanan membranlarda daha yüksek giderim verimleri elde edilmiştir. Melen Nehri suları için daldırmalı ve döndürmeli kaplama yöntemiyle kaplanan membranlarda hemen hemen aynı giderim verimleri elde edilmiştir. Hümik asit çözeltisi için ise döndürmeli kaplama yöntemiyle kaplanan membranların giderim verimleri daha yüksek olmuştur.

Yüzeyi TiO<sub>2</sub> ile kaplanmış membranlardan Terkos Gölü sularının süzülmesiyle elde edilen en yüksek TOK, UV<sub>254</sub> ve THMOP giderim verimleri sırasıyla %22, %24 ve %22, Melen Nehri sularının süzülmesiyle elde edilen en yüksek giderim verimleri %59, %62

ve %60 ve hümik asit çözeltisinin süzülmesiyle elde edilen en yüksek giderim verimleri %76, %78 ve %77 olarak belirlenmiştir. Kitosan ile kaplanmış membranların sonuçları (Çizelge 4.61) ile kıyaslandığında yüzeyi TiO<sub>2</sub> ile kaplanmış membranlardan süzülen Terkos Gölü ve Melen Nehri sularında yaklaşık olarak aynı verimler elde edilmiştir. Ancak hümik asit çözeltisi için TOK, UV<sub>254</sub> ve THMOP parametrelerinin giderim verimlerinde düşüş gözlenmiştir.

Çizelge 4.62 %3 TiO<sub>2</sub> (w/v) çözeltisi ile kaplanmış membranlardan süzülen suların analiz sonuçları

Membran	Kaplama türü	Süzülen numune	TOK (mg/L)	ÇOK (mg/L)	UV <sub>254</sub> cm <sup>-1</sup>	SUVA <sub>254</sub> (L/mg*m)	THMOP (µg/L)
UP005	Döndürmeli	Terkos	3,92	3,92	0,132	3,37	255,091
		Melen	1,22	1,22	0,036	2,95	120,156
		Hümik asit	1,66	1,66	0,173	10,4	70,296
	Daldırmalı	Terkos	3,84	3,84	0,133	3,46	250,489
		Melen	1,19	1,19	0,034	2,86	120,241
		Hümik asit	1,52	1,52	0,16	10,5	60,143
UP010	Döndürmeli	Terkos	4,3	4,3	0,152	3,53	275,255
		Melen	1,24	1,24	0,038	3,06	127,31
		Hümik asit	3,96	3,96	0,42	10,6	160,973
	Daldırmalı	Terkos	3,9	3,9	0,13	3,33	253,125
		Melen	1,22	1,22	0,038	3,11	127,305
		Hümik asit	3,48	3,48	0,367	10,6	140,122
UP020	Döndürmeli	Terkos	3,99	3,99	0,137	3,43	260,198
		Melen	1,42	1,42	0,045	3,17	153,61
		Hümik asit	3,9	3,9	0,416	10,7	155,707
	Daldırmalı	Terkos	3,96	3,96	0,136	3,43	258,597
		Melen	1,26	1,26	0,037	2,94	130,083
		Hümik asit	1,47	1,47	0,15	10,2	59,841

Daldırmalı ve döndürmeli kaplama yöntemleriyle kaplanan membranların giderim verimlerinin yaklaşık olarak aynı olduğu görülmektedir. Membranların MWCNT-OH ile kaplanmasıyla verimlerde genel olarak bir düşüş meydana gelmiştir.

Yüzeyi MWCNT-OH ile kaplanmış membranlardan Terkos Gölü sularının süzülmesiyle elde edilen en yüksek TOK, UV<sub>254</sub> ve THMOP giderim verimleri sırasıyla %37, %38 ve %41, Melen Nehri sularının süzülmesiyle elde edilen en yüksek giderim verimleri %62, %65 ve %63 ve hümik asit çözeltisinin süzülmesiyle elde edilen en yüksek giderim verimleri %89, %91 ve %92 olarak belirlenmiştir. Yüzeyi kitosan ve TiO<sub>2</sub> ile kaplanmış

membranların giderim verimleriyle kıyaslandığında Terkos Gölü sularında en yüksek verim yüzeyi MWCNT-OH ile kaplanmış membranlarda elde edilmiştir. Melen Nehri suyu ve hümik asit çözeltisi sularında ise yaklaşık olarak kitosanla kaplanmış membranlarla aynı verimler elde edilmiştir.

Çizelge 4.63 %0,08 MWCNT-OH/0,8 CS (w/v) çözeltisi ile kaplanmış membranlardan süzölen suların analiz sonuçları

Membran	Kaplama türü	Süzölen numune	TOK (mg/L)	ÇOK (mg/L)	UV <sub>254</sub> cm <sup>-1</sup>	SUVA <sub>254</sub> (L/mg*m)	THMOP (µg/L)
UP005	Döndürmeli	Terkos	3,08	3,08	0,105	3,41	187,224
		Melen	1,1	1,1	0,032	2,91	110,647
		Hümik asit	1,7	1,7	0,176	10,4	71,359
	Daldırmalı	Terkos	3,62	3,62	0,126	3,48	237,694
		Melen	1,16	1,16	0,032	2,76	115,851
		Hümik asit	0,67	0,67	0,065	9,64	21
UP010	Döndürmeli	Terkos	3,83	3,83	0,13	3,39	250,878
		Melen	1,22	1,22	0,034	2,79	123,612
		Hümik asit	3,09	3,09	0,326	10,6	126,363
	Daldırmalı	Terkos	3,72	3,72	0,129	3,47	240,846
		Melen	1,21	1,21	0,036	2,98	123,129
		Hümik asit	1,6	1,6	0,167	10,4	68,637
UP020	Döndürmeli	Terkos	3,84	3,84	0,131	3,41	240,938
		Melen	1,19	1,19	0,035	2,94	116,241
		Hümik asit	2,37	2,37	0,235	9,92	95,012
	Daldırmalı	Terkos	3,76	3,76	0,129	3,43	246,061
		Melen	1,16	1,16	0,035	3,02	113,318
		Hümik asit	1	1	0,104	10,4	43,71

SUVA<sub>254</sub> değeri aromatik doğal organik maddelerin bir göstergesi olarak da tanımlanabilmektedir [104]. SUVA değeri 4 ve üzerinde ise hidrofobik karakterdeki ve 2'nin altında ise hidrofilik karakterdeki organik maddelerin baskın olduğunu göstermektedir Bu iki değerin arasında kalanlar geçiş bölgesi organik maddeleri olarak ifade edilmektedir [103]. Çizelge 4.60'daki değerlerden Terkos Gölü ve Melen Nehri sularının geçiş bölgesinde ve hümik asitlerin ise hidrofobik yapıda olduğu anlaşılmaktadır. Yüzeyi kitosan, TiO<sub>2</sub> ve MWCNT-OH ile kaplanan membranlardan süzölen suların SUVA parametreleri incelendiğinde saf membranlardan süzölen sulara kıyasla çok büyük bir değişim gözlenmemiştir.



### SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Konvansiyonel arıtma sistemleri ile giderilmesi güç olan DOM'ların; yüzeyleri kitosan, titanyum dioksit ve karbon nanotüp adsorbentleri ile kaplanmış 5, 10 ve 20 kDa'ya sahip PES UF membranları ile arıtılabilirliğinin araştırıldığı deneysel çalışmadan elde edilen sonuçlar ve değerlendirmeler aşağıda verilmiştir.

- ❖ Saf su ile yapılan temas açısı analizlerinde temiz membranların temas açılarının gözenek çapına bağlı olarak azaldığı görülmüştür. Kaplama ile membranların temas açıları düşmüş ve membranların hidrofiliğinin arttığı belirlenmiştir. Daldırmalı kaplama ile modifiye edilen membranların temas açıları döndürerek modifiye edilenlere göre daha yüksek olmuştur.
- ❖ Temiz membranların ATR-FTIR spektrumları incelendiğinde 3000 ile 3600  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki bölgede oluşan pikin PES membranların yapısında bulunan sülfon grupların OH gerilme piki veya su moleküllerin OH gerilme piki olduğu ifade edilmektedir. Ayrıca, 1000 ile 1100  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki bölgedeki pik de sülfon grupların gerilme titreşim pikini vermektedir. Bu iki pik PES membranların temel yapısını oluşturmaktadır. Kaplanmış membranlarda ATR-FTIR spektrumlarında herhangi yeni bir pikin oluşmadığı görülmektedir. Suların süzülmesi sonucu özellikle piklerde azalmalar olduğu ve özellikle 3000-3600  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki bölgede OH gerilme bandına karşılık gelen pikin yok olduğu görülmüştür. Piklerdeki azalmaların süzme işlemi sonrası membran yüzeylerinin tıkanması neticesinde olduğu düşünülmektedir.
- ❖ Saf membranların SEM mikrografları, membranların temiz olduğunu göstermektedir. Kitosan,  $\text{TiO}_2$  ve MWCNT-OH ile kaplanmış membranların SEM

mikrografları incelendiğinde membran yüzeylerinin başarılı bir şekilde kaplandığı görülmüştür. Terkos Gölü suyu, Melen Nehri suyu ve hümik asit çözeltisinin süzülmesinden sonra alınan SEM mikrograflarında membran yüzeylerinde organik madde birikimi olduğu görülmüştür. Melen Nehri suyu süzülen membranların yüzeylerindeki organik madde birikiminin daha fazla olduğu görülmüştür. Bu sonuç süzülen suların TOK parametreleri ile de örtüşmektedir. Melen Nehri sularının süzüntülerinin TOK giderim verimleri Terkos Nehrine göre daha yüksek olmuştur.

- ❖ Gerçekleştirilen EDX analizleri neticesinde temiz membranlarda PES polimerini meydana getiren karbon (C), sülfon (S) ve oksijen (O) elementleri tespit edilmiştir. Kitosan polimeri ve MWCNT nanoparçacığı ile kaplama sonucu membran yüzeyinde karbon oranında artış gözlenmiştir ve TiO<sub>2</sub> ile kaplama sonucu membran yapısında bulunmayan Ti elementi tespit edilmiştir. Saf ve yüzeyi kaplanmış membranlardan suların süzülmesi sonucu yapılan EDX analizlerinde membranların yüzeyinde C ve S oranında artma görülmüştür. Ayrıca, saf membranlarda gözükmeyen farklı oranlarda alüminyum, demir, bakır ve silisyum elementlerine de rastlanmıştır.
- ❖ Saf membranların AFM mikrografları incelendiğinde yüzeylerin temiz ve yer yer farklı yükseltilerde oluştuğu görülmüştür. Bu sonuç, membranların üzerinde herhangi bir kaplama olmadığını göstermektedir. Yüzeyi kitosan ile kaplanmış membranların mikrograflarında yüzeylerin kitosan ile kaplandığı ve membran kalınlığının arttığı görülmüştür. Yüzeyi TiO<sub>2</sub> ile kaplanmış membranların mikrograflarında yüzeylerinde TiO<sub>2</sub> nanoparçacıkları görülmüştür ve yüzeyi MWCNT-OH/CS hibrit malzemesi ile kaplanmış membranların yüzeylerinde MWCNT nanoparçacıklarının kitosanın içine gömülü halde olduğu ve kaplandığı görülmektedir. Saf ve kaplanmış membranlardan suların süzülmesi sonrası alınan AFM mikrograflarında süzülen suyun özelliklerine bağlı olarak membran yüzeylerinde organik madde birikimi olduğu görülmüştür. Mikrograflarda saf membranlarla kıyaslandığında süzülmüş membranlarda kalınlık artışları da görülmüştür.
- ❖ Saf membranlardan Terkos Gölü sularının süzülmesiyle elde edilen en yüksek TOK, UV<sub>254</sub> ve THMOP giderim verimleri sırasıyla %8, %11 ve %8, Melen Nehri sularının süzülmesiyle elde edilen en yüksek giderim verimleri %48, %50 ve %47 ve hümik asit çözeltisinin süzülmesiyle elde edilen en yüksek giderim verimleri %55, %57 ve

%54 olarak belirlenmiştir. Yüzeyi kitosanla kaplanmış membranlardan Terkos Gölü sularının süzülmesiyle elde edilen en yüksek TOK, UV<sub>254</sub> ve THMOP giderim verimleri sırasıyla %25, %24 ve %32, Melen Nehri sularının süzülmesiyle elde edilen en yüksek giderim verimleri %60, %65 ve %60 ve hümik asit çözültisinin süzülmesiyle elde edilen en yüksek giderim verimleri %91, %93 ve %88 olarak belirlenmiştir. Yüzeyi TiO<sub>2</sub> ile kaplanmış membranlardan Terkos Gölü sularının süzülmesiyle elde edilen en yüksek TOK, UV<sub>254</sub> ve THMOP giderim verimleri sırasıyla %22, %24 ve %22, Melen Nehri sularının süzülmesiyle elde edilen en yüksek giderim verimleri %59, %62 ve %60 ve hümik asit çözültisinin süzülmesiyle elde edilen en yüksek giderim verimleri %76, %78 ve %77 olarak belirlenmiştir. Yüzeyi MWCNT-OH ile kaplanmış membranlardan Terkos Gölü sularının süzülmesiyle elde edilen en yüksek TOK, UV<sub>254</sub> ve THMOP giderim verimleri sırasıyla %37, %38 ve %41, Melen Nehri sularının süzülmesiyle elde edilen en yüksek giderim verimleri %62, %65 ve %63 ve hümik asit çözültisinin süzülmesiyle elde edilen en yüksek giderim verimleri %89, %91 ve %92 olarak belirlenmiştir. Giderim verimleri incelendiğinde en yüksek verimler MWCNT-OH ile yapılan kaplamalarda elde edilmiştir. Hümik asitin giderme veriminin yüksek olmasının hazırlanan çözelti içerisindeki organik maddenin yüksek hidrofobikliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Kaplanmış membranlarla süzme sonrası suların SUVA<sub>254</sub> değerlerinin pek değişmediği görülmüştür. Bu sonuç, ÇOK ve UV<sub>254</sub> giderimlerinin birbirine paralel olduğunu göstermektedir.

- ❖ Membran akıları gözenek boyutuna göre değişim göstermiştir. Döndürmeli kaplamada genel olarak daha yüksek akı değerleri elde edilmiştir. Bunun nedeninin daldırmalı kaplamada yüzeyin yanı sıra porların da kaplama çözeltisi ile bloke olduğu düşünülmektedir. Membranlardan süzülen suların içerdiği organik kirleticilerin membran yüzeyinde veya gözeneklerinde birikmesi sonucu akı değerlerinin saf su akı değerlerine göre daha düşük olduğu belirlenmiştir.

Sonuç olarak, membran yüzeyinin farklı adsorbentlerle kaplanması ile organik maddelerinin giderilebildiği görülmüştür. Tüm sonuçlar incelendiğinde döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanan membranların daha yüksek akıda aynı giderim verimlerinin elde edildiği görülmüştür. Bu nedenle hem uygulamasının daha basit oluşu

ve hem de hazırlanan kaplama çözeltisinin miktarı bakımından (Yapılan çalışmada daldırılmalı kaplama için 500 mL çözelti hazırlanmıştır. Ancak döndürmeli kaplamada aynı membran sadece 8 mL çözelti ile kaplanmıştır) daha uygun oluşu sebebiyle döndürmeli kaplamanın daha uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Kaplanan adsorbente göre giderim verimleri kıyaslandığında MWCNT-OH ile kaplanan membranların Terkos Gölü sularındaki giderim verimlerinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Melen Nehri suları için ise üç adsorbent ile kaplanan membranların süzüntülerinde yaklaşık olarak aynı verimlerin elde edildiği görülmüştür. Hümik asit süzüntülerinde ise kitosan ve MWCNT-OH ile kaplanan membranlarda yüksek verimler elde ederken  $TiO_2$  ile kaplanan membranların verimleri daha düşük olmuştur. Membran yüzeyinin parlak ve pürüzsüz olması sebebiyle karbon nanotüp ve benzeri maddelerin membran yüzeyinde ancak bağlayıcı farklı maddelerle hibrit halde tutulabileceği görülmüştür.

Nanoteknoloji son 50 yılda büyük bir ivme ile gelişmiştir ve günümüzde nano malzemeler birçok alanda kullanılmaktadır. Ancak bu ürünlerin sağlığa zararlı olup olmadıkları henüz öngörülememekte ve klasik ölçüm teknikleri ve analizler ile nano ürünlerin etkileri belirlenememektedir. Bu çalışmada nanoteknolojik bir ürün olan karbon nanotüpün UF membranının yüzeyine kaplanarak içme sularındaki doğal organik maddelerin tutulmasında kitosan ve  $TiO_2$  ile kaplanmış UF membranlarına göre daha verimli olduğu ortaya konmuştur. Ancak karbon nanotüpün insan ve çevre sağlığına olası olumsuz etkileri henüz öngörülemediğinden membran kaplamada kil gibi daha doğal malzemelere yönelmek daha doğru bir yaklaşım olacaktır.

## KAYNAKLAR

---

- [1] Yiğit, Z., (2008). Fotokatalitik Arıtmanın Doğal Organik Madde Karakterizasyonu ve Dezenfeksiyon Yan Ürünlerine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [2] McCreary, J.J. ve Snoeyink, V.L., (1980). "Characterization and activated carbon adsorption of several humic substances", Water Research, 14:151-160.
- [3] Tıncılıç, N., (1993). Serbest Klor ve Toplam Organik Karbon Derişimlerinin İçme Sularında Trihalometanların (THM) Oluşumuna Etkilerinin İncelenmesi ve Samsun ve Ondokuz Mayıs Üniversitesi İçme Sularında THM'lerin Gaz Kromatografisi İle Tayini, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- [4] Özdemir, K., (2009). İçme Suyu Kaynaklarında Klorlama Yan Ürünlerinin Diferansiyel UV Spektroskopi Yöntemi İle İzlenebilirliğinin Araştırılması, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [5] T.C. Resmi Gazete, İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik (25730), 17.02.2005, 8.
- [6] Çakmakçı, M., (2012). Membran Uygulamaları Ders Notları, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [7] USEPA, (2000). The History of Drinking Water Treatment, EPA-816-F-00-006, ABD.
- [8] Özşentürk, T., (2012). Öncü Madde Varlığında N-Nitrosodimetilamin (NDMA) ve Trihalometan (THM) Oluşumlarının Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [9] Oğur, R., Tekbaş, Ö.F. ve Hasde, M., (2004). Klorlama Rehberi (İçme ve Kullanma Sularının Klorlanması), Gülhane Asker Tıp Akademisi Halk Sağlığı Anabilim Dalı, Ankara.
- [10] USEPA, (1999). Alternative Disinfectants and Oxidants Guidance Manual, EPA-815-R-99-014, ABD.
- [11] Harms, L.L. ve O'Brien, W.J., (2010). White's Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants: Chapter 1- Chlorine: History, Manufacture, Properties, Hazards, and Uses,. John Wiley & Sons, Inc., Kanada.
- [12] T.C. Resmi Gazete, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği (25687), 31.12.2004, 51.

- [13] Yalçın, H. ve Gürü, M., (2002). Su Teknolojisi, Palme Yayıncılık, Ankara.
- [14] Rook, J.J., (1974). "Formation of haloforms during chlorination of natural waters", Water Treatment and Examination, 23:234-243.
- [15] Bellar, T.A., Lichtenberg, J.J. ve Kroner, R.C., (1974). "Occurrence of organohalides in chlorinated drinking waters", Journal of American Water Works Association, 66:703-706.
- [16] USEPA, (2001). Controlling Disinfection By-products and Microbial Contaminants in Drinking Water, Office of Research and Development, Washington DC 20460, EPA/600/R-01/110, ABD.
- [17] Chang, C., Hsieh, Y., Hsu, S., Hu P. ve Wang, K., (2000). "The formation of disinfection by-products in water treated with chlorine dioxide", Journal of Hazardous Materials, 21:89-102.
- [18] Hileman, B., (1992). "Cancer risk found from water chlorination", Chemical and Engineering News, 70:7-8.
- [19] Gallagher, M.D., Nucklos, J.R., Stallones, L. ve Savitz, D.A., (1998). "Exposure to trihalomethanes and adverse pregnancy outcomes", Epidemiology, 9(5):484-489.
- [20] Batterman, S., Zhang, L. ve Wang, S., (2000). "Quenching of chlorination disinfection by-product formation in drinking water by hydrogen peroxide", Water Research, 34(5):1652-1658.
- [21] Pontius, F.W., (1998). "New horizons in federal regulation", Journal of American Water Works Association, 90(3):38-50.
- [22] Wang, W., Ye, B., Yang, L., Yonghua, L. ve Yonghua, W., (2007). "Risk assessment on disinfection by products of drinking water of different water sources and disinfection processes", Environment International, 33:219-225.
- [23] Singer, P.C., (1989). Complying with Trihalomethane Reduction Requirements in Water Treatment Facilities, Pollution Technology Review, 167, Noyes Data Corp.
- [24] İleri, B., (2010). Evsel Atıksu Arıtma Tesisi Giriş ve Çıkış Suyunda Bulunan Organik Madde Miktarının Klor Dioksit Dezenfeksiyon Verimine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, ÇOMU Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale.
- [25] Lu, J., Zhang, T., Ma, J. ve Chen, Z., (2009). "Evaluation of disinfection by-products formation during chlorination and chloramination of dissolved natural organic matter fractions isolated from a filtered river water", Journal of Hazardous Materials, 162(1):140-145.
- [26] USEPA, (1988). National Primary Drinking Water Regulations: Disinfectants and Disinfectant By-products: Final Rule, 40 CFR, 9, 141-142, ABD.
- [27] Acı, G., (2011). Sızıntı Sularının Membran Proseslerle Arıtılabilirliği: Odayeri Örneği, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- [28] Taşyıcı, S., (2009). Batık Membran Sistemleri İle İçme Suyu Arıtımı: Membran Tıkanıklığını Azaltmak İçin Farklı Yöntemlerin Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [29] Lonsdale, H.K., (1982). "The growth of membrane technology", *Journal of Membrane Science*, 10: 81-181.
- [30] Aydın, İ., (2010). Batık Membran Sistemleri İle Su Arıtımı ve Uygulamaları, Lisans Bitirme Tezi, YTÜ Çevre Mühendisliği Bölümü, İstanbul.
- [31] Hendricks, D.W., (2010). *Fundamentals of Water Treatment Unit Processes: Physical, Chemical and Biological*, CRC Press, Florida-ABD.
- [32] Coutinho, C.M., Chiu, M.C., Basso, R.C. ve Ribeiro, A.P.B., (2009). "State of art of the application of membrane technology to vegetable Oils: A review", *Food Research International*, 42:536-550.
- [33] Özkaya, V.Ş., (2011). Kompost ve Geri Kazanım Tesisi Sızıntı Sularının Membran Proseslerle Arıtılabilirliği: İstanbul Örneği, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [34] Scott, K. ve Hughes, R., (1996). *Industrial Membrane Separation Technology*, Chapman & Hall, London.
- [35] Öztürk, İ., Timur, H. ve Koşkan, U., (2009) "Atıksu Arıtımının Esasları, Eysel, Endüstriyel Atık su Arıtımı ve Arıtma Çamurlarının Kontrolü", [web.deu.edu.tr/atiksu/ana58/kapak.pdf](http://web.deu.edu.tr/atiksu/ana58/kapak.pdf), 18 Ocak 2014.
- [36] Koyuncu, İ., (2006). Çevre Mühendisliğinde Membran Prosesler, İstanbul Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Ders Notları, İstanbul.
- [37] Shirazi, S., Lin, C. ve Chen, D., (2010). "Inorganic fouling of pressure-driven membrane processes - A critical review", *Desalination*, 250:236-248.
- [38] Mulder, M., (1996). *Basic Principles of Membrane Technology*, Second Edition, Kluwer Academic Publishers, Netherlands.
- [39] Zhao, C., Xue, J., Ran, F. ve Sun, S., (2012). "Modification of polyethersulfone membranes - A review of methods", *Progress in Materials Science*, 58:76-150.
- [40] Kaplan, M., (2008). Magnet Teknolojileri İçin Yeni Yüksek Sıcaklık Yalıtkan Kaplamaların Ag Altlıklar Üzerine Üretilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- [41] Bardakçı, S., (2007). Sol-Gel Yöntemi İle Hazırlanan TiO<sub>2</sub> İnce Filmlerin Optik Özelliklerinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- [42] Gökgöz, E.E., (2010). Renklendirilmiş Organik-TiO<sub>2</sub> İle Kaplanmış Camların Yapısal, Optik ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- [43] Klein, S.M., Choi, J.H., Pine, D.J. ve Lange, F.F., (2003). "Synthesis of rutile TiO<sub>2</sub> powders: Agglomeration, dissolution and reprecipitation phenomena", *Journal of Materials Research*, 18:1457-1464.

- [44] Uhlmann, D.R., Suratwala, T., Davidson, K., Boulton, J.M. ve Teowee, G., (1997). "Sol-gel derived coatings on glass", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 218:113-122.
- [45] Evcin, A., (2006). *Kaplama Teknikleri Ders Notları*, Kocatepe Üniversitesi, Afyon.
- [46] Türhan, İ., (2009). *Vanadyum Oksit ve Katkılı Vanadyum Oksit İnce Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul.
- [47] Özmen, M., (2006). *Titanyum Dioksit (TiO<sub>2</sub>) İnce Filmi Üzerine Çeşitli Organik Bileşiklerin İmmobilizasyonu ve Uygulamaları*, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- [48] Bilgen, Y., (2008). *Sol-gel Yöntemiyle Üretilen Nanokristal ZnO:Ga İnce Filmlerinin Optik ve Mikroyapısal Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- [49] Weigandt, K., (2012). *Introduction to Spin Coating and Derivation of A Simple Model*", Ders Notu, Oregon State University.
- [50] Majeti, N.V. ve Kumar, R., (2000) "A review of chitin and chitosan applications", *Reactive & Functional Polymers*, 46:1-27.
- [51] Akkaya, R., (2005). *Kitosan ve Poliakrilamit-kitosan Kompozitine U, Th, PB, TI, Ra, Bi ve Ac Adsorpsiyonunun İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- [52] Daştan, M., (2006). *Kitosan-bazlı Biyomalzemelerde Biyofilm Oluşum Mekanizmasının ve Enzimatik Bozunma Kinetiğinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [53] Tarım, E., (2011). *Kitosan ile Sulu Çözeltilerden Krom Uzaklaştırması*, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- [54] Greenwood, N.N. ve Earnshaw, A., (1997). *Chemistry of the Elements*, Elsevier, ISBN:978-0-7506-3365-9.
- [55] Khanna, P.K., Singh, N. ve Shobbit, C., (2007). "Synthesis of nano-particles of anatase-TiO<sub>2</sub> and preparation of optically transparent film in PVA", *Centre for Materials for Electronics Technology*, 61:4725-4730.
- [56] Al-Ekabi, H. ve Ollis, D.F., (1993). *Photocatalytic purification and treatment of water and air*, International Conference on TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, London, England.
- [57] Iijima, S., (1991). "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature*, 354:6348-6356.
- [58] Eser, H.M., (2006). *Karbon Nanotüp-sıvı Kristal Karışımlarının Elektriksel Özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.



- [59] Ajayan, P.M., Charlier, J.C., ve Rinzler, A.G., (1999). "Carbon nanotubes: From macromolecules to nanotechnology, 96 (25): 14199-14200.
- [60] Yuca, N., (2010). Karbon Nanotüplerin Çeşitli Yöntemlerle Saflaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Enerji Enstitüsü, İstanbul.
- [61] Andrews, R., (2001). "Carbon nanotubes: synthesis, properties, and applications", *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 26(3):145-249.
- [62] Idris, A., Zain, N.M. ve Noordin, M.Y., (2007). "Synthesis, characterization and performance of asymmetric polyethersulfone (PES) ultrafiltration membranes with polyethylene glycol of different molecular weights as additives", *Desalination* 207: 324-339.
- [63] Li, L., Yin, Z., Li, F., Xiang, T., Chen, Y. ve Zhao, C., (2010). "Preparation and characterization of poly(acrylonitrile-acrylic acid-N-vinyl pyrrolidinone) terpolymer blended polyethersulfone membranes", *Journal of Membrane Science*, 349(1-2): 56-64.
- [64] Lee, Y.M., Nam, S.Y. ve Woo, D.J., (1997). "Pervaporation of ionically surface crosslinked chitosan composite membranes for water-alcohol mixtures", *Journal of Membrane science*, 133:103-110.
- [65] Mathew, J., Aravindakumar, C.T. ve Aravind, U.K., (2008). "Effect of ionic strength and protein concentration on the transport of proteins through chitosan/polystyrene sulfonate multilayer membrane", *Journal of Membrane Science*, 325(2):625-632.
- [66] Chunxiu, L. ve Bai, P., (2006). "Preparing highly porous chitosan/cellulose acetate blend hollow fibers as adsorptive membranes: Effect of polymer concentrations and coagulant compositions", *Journal of Membrane Science*, 279:336-346.
- [67] Padaki, M., Isloor, A.M., Fernandes, J. ve Narayan, K., (2011). "New polypropylene supported chitosan NF-membrane for desalination application", *Desalination*, 280:419-423.
- [68] Wang, W., Ye, B., Yang, L., Yonghua, L. ve Yonghua, W., (2007). "Risk assessment on disinfection by products of drinking water of different water sources and disinfection processes", *Environment International*, 33:219-225.
- [69] Zhao, Z.P., Wang, Z. ve Wang, S.C., (2003). "Formation, charged characteristic and BSA adsorption behavior, of carboxymethyl chitosan/PES composite MF membrane", *Journal of Membrane Science*, 217:151-158.
- [70] Boributh, S., Chanachai, A. ve Jiratananon, R., (2009). "Modification of PVDF membrane by chitosan solution for reducing protein fouling", *Journal of Membrane Science*, 342:97-104.
- [71] Tsai, H.A., Chen, H.C., Lee, K.R. ve Lai, J.Y., (2006). "Study of the separation properties of chitosan/polysulfone composite hollow-fiber membranes", *Desalination*, 193:129-136.

- [72] Li, L., Cheng, C., Xiang, T., Tang, M., Zhao, W., Sun, S. ve Zhao, C., (2012). "Modification of polyethersulfone hemodialysis membrane by blending citric acid grafted polyurethane and its anticoagulant activity", *Journal of Membrane Science*, 405-406:261-274.
- [73] Liua, C. ve Bai, R., (2005). "Preparation of chitosan/cellulose acetate blend hollow fibers for adsorptive performance", *Journal of Membrane Science*, 267:68-77.
- [74] Hu, Y., Wang, M., Wang, D., Gao, X. ve Gao, C., (2008). "Feasibility study on surface modification of cation exchange membranes by quaternized chitosan for improving its selectivity", *Journal of Membrane Science*, 319 (1-2):5-9.
- [75] Boricha, A.G. ve Murthy, Z.V.P., (2009). "Acrylonitrile butadiene styrene/chitosan blend membranes: Preparation, characterization and performance for the separation of heavy metals", *Journal of Membrane Science*, 339:239-249.
- [76] Razi, F., Sawada, I., Ohmukai, Y., Maruyama, T. ve Matsuyama, H., (2012). "The improvement of antibiofouling efficiency of polyethersulfone membrane by functionalization with zwitterionic monomers", *Journal of Membrane Science*, 401-402:292-299.
- [77] Tsai, H.A., Chen, H.C., Chou, W.L., Lee, K.R., Yang, M.C. ve Lai, J.Y., (2004). "Pervaporation of water/alcohol mixtures through chitosan/cellulose acetate composite hollow-fiber membranes" *Journal of Applied Polymer Science*, 94 (4):1562-1568.
- [78] Rahimpour, A., Madaeni, S.S., Taheri, A.H. ve Mansourpanah, Y., (2008). "Coupling TiO<sub>2</sub> nano particles with UV irradiation for modification of polyethersulfone ultrafiltration membranes", *Journal of Membrane Science*, 313:158-169.
- [79] Luo, M., Zhao, J., Tang, Q. ve Pu, W., (2005). "Hydrophilic modification of poly (ether sulfone) ultrafiltration membrane surface by self-assembly of TiO<sub>2</sub> nanoparticles". *Applied Surface Science*, 249 (1-4):76-84.
- [80] Choi, J.H., Jegal, J. ve Kim, W.N., (2006). "Fabrication and characterization of multi-walled carbon nanotubes/polymer blend membranes", *Journal of Membrane Science*, 284:406-415.
- [81] Qui, S., Wu, L., Pan, X., Zhang, L., Chen, H. ve Gao, C., (2009). "Preparation and properties of functionalized carbon nanotube/PSF blend ultrafiltration membranes", *Journal of Membrane Science*, 342:165-172.
- [82] Vatanpour, V., Madaeni, S.S., Moradian, R., Zinadini, S. ve Astinchap, B., (2011). "Fabrication and characterization of novel antifouling nanofiltration membrane prepared from oxidized multiwalled carbon nanotube/polyethersulfone nanocomposite", *Journal of Membrane Science*, 375 (1-2):284-294.
- [83] Ismail, A.F., Goh, P.S., Sanip, S.M. ve Aziz, M., (2009). "Transport and separation properties of carbon nanotube-mixed matrix membrane", *Separation and Purification Technology*, 70: 12-26.

- [84] Baudry, M.R., Gouttefangeas, F., Lannicand, J.L. ve Rabiller, P., (2012). "Coupling of SEM-EDX and FTIR-ATR to (quantitatively) investigate organic fouling on porous organic composite membranes", *Current Microscopy Contributions to Advances in Science and Technology* (A. Méndez-Vilas, Ed.):1066-1076.
- [85] Yaman, F.B., (2010). Büyükçekmece Gölü ve Gölü Besleyen Derelerde İki Farklı Dezenfeksiyon Yan Ürününün (THM ve NDMA) Öncü Maddelerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [86] Li, X. ve Zhao, H., (2006). "Development of a model for predicting trihalomethanes propagation in water distribution systems", *Chemosphere*, 62:1028-1032.
- [87] Zhanga, J., Xua, Z., Shan, M., Zhou, B., Li, Y., Li, B., Niu, J. ve Qian, X. (2013). "Synergetic effects of oxidized carbon nanotubes and graphene oxide on fouling control and anti-fouling mechanism of polyvinylidene fluoride ultrafiltration membranes", *Journal of Membrane Science*, 448: 81-92.
- [88] Peyravi, M., Rahimpour, A., Jahanshahi, M., Javadi, A. ve Shockravi, A., (2012). "Tailoring the surface properties of PES ultrafiltration membranes to reduce the fouling resistance using synthesized hydrophilic copolymer", *Microporous and Mesoporous Materials*, 160:114-125.
- [89] Rahimpour, A., (2011). "UV photo-grafting of hydrophilic monomers on to the surface of nano-porous PES membranes for improving surface properties", *Desalination*, 265:93-101.
- [90] Saha, N.K., Balakrishnan, M. ve Ulbricht, M., (2007). "Sugarcane juice ultrafiltration: FTIR and SEM analysis of polysaccharide fouling", *Journal of Membrane Science*, 306: 287-297.
- [91] Belfer, S., Fainchtain, R., Purinson, Y. ve Kedem, O., (2000). "Surface characterization by FTIR-ATR spectroscopy of polyethersulfone membranes-unmodified, modified and protein fouled", *Journal of Membrane Science*, 172:113-124.
- [92] Levitsky, I., Dueka, A., Arkhangelskya, E., Pincheva, D., Kadoshiana, T., Shetrit, H., Naima, R. ve Gitis, V., (2011). "Understanding the oxidative cleaning of UF membranes", *Journal of Membrane Science*, 377:206-213.
- [93] Ananth, A., Arthanareeswaran, G. ve Wang, H., (2012). "The influence of tetraethylorthosilicate and polyethyleneimine on the performance of polyethersulfone membranes", *Desalination*, 287:61-70.
- [94] Delaunay, D., Baudry, M.R., Zafrilla, J.M.G., Balannec, B., Frappart, M. ve Paugama, L., (2008). "Mapping of protein fouling by FTIR-ATR as experimental tool to study membrane fouling and fluid velocity profile in various geometries and validation by CFD simulation", *Chemical Engineering and Processing*, 47:1106-1117.

- [95] Huangfua, P.B., Gong, M., Zhang, C., Yang, S., Zhao, J. ve Gong, Y.K., (2009). "Cell outer membrane mimetic modification of a cross-linked chitosan surface to improve its hemocompatibility", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 71:268-274.
- [96] Li, J.F., Xu, Z.L., Yang, H., Yu, L.Y. ve Liu, M., (2009). "Effect of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the surface morphology and performance of microporous PES membrane", *Applied Surface Science*, 255:4725-4732.
- [97] Razmjou, A., Mansouria, J. ve Chen, V., (2011). "The effects of mechanical and chemical modification of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the surface chemistry, structure and fouling performance of PES ultrafiltration membranes", *Journal of Membrane Science*, 378:73-84.
- [98] Daraei, P., Madaeni, S.S., Ghaemi, N., Monfared, H.A. ve Khadivi, M.A., (2013). "Fabrication of PES nanofiltration membrane by simultaneous use of multi-walled carbon nanotube and surface graft polymerization method: Comparison of MWCNT and PAA modified MWCNT", *Separation and Purification Technology*, 104:32-44.
- [99] Rahimpour, A., Jahanshahi, M., Khalili, S., Mollahosseini, A., Zirepour, A., Rajaeian, B. (2012). "Novel functionalized carbon nanotubes for improving the surface properties and performance of polyethersulfone (PES) membrane", *Desalination*, 286:99-107.
- [100] Mansourpanah Y., Afarani, H.S., Alizadeh, K. ve Tabatabaei, M., (2013), "Enhancing the performance and antifouling properties of nanoporous PES membranes using micro wave-assisted grafting of chitosan", *Desalination*, 322:60-68.
- [101] Hung, P.V.X, Oh, B.S., Tung, B.X., Oh, S.G., Kim, K.S., Kim, S.J., Moon, S.H., Kim, I.S. ve Jang, A., (2013). "Reflection of the structural distinctions of source-different humic substances on organic fouling behaviors of SWRO membranes", *Desalination*, 318:72-78.
- [102] Xiao, F., Xiao, P., Zhang, W.J. ve Wang, D.S., (2013). "Identification of key factors affecting the organic fouling on low-pressure ultrafiltration membranes", *Journal of Membrane Science*, 447:144-142.
- [103] Edzwald, J.K. ve Tobiason, J.E., (1999). "Enhanced coagulation: USA requirements in a broader view", *Water Science and Technology*, 40(9):63-70.
- [104] Weishaar, J.L, Aiken, G.R., Bergamaschi, B.A., Fram, M.S., Fujij, R. ve Mopper, K., (2003). "Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon", *Environmental Science and Technology*, 37:4702-4708.

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

<b>Adı Soyadı</b>	İsmail Hakkı ZENGİN
<b>Doğum Tarihi ve Yeri</b>	10 Eylül 1988, Uşak
<b>Yabancı Dili</b>	İngilizce
<b>E-posta</b>	ismailhakkizengin@gmail.com

### ÖĞRENİM DURUMU

<b>Derece</b>	<b>Alan</b>	<b>Okul/Üniversite</b>	<b>Mezuniyet Yılı</b>
Y. Lisans	Çevre Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2014
Lisans	Çevre mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2011

### İŞ TECRÜBESİ

<b>Yıl</b>	<b>Firma/Kurum</b>	<b>Görevi</b>
2012-halen	Yıldız Teknik Üniversitesi	Proje Asistanı