

Çinko Oksit Nanoparçacıkları Katkılı Polietersülfon Ultrafiltrasyon Membranlar

Evrım ÇELİK MADENLİ^{1*}, Fulya ŞEN², Ahmet ERÇİN³

^{1, 2, 3} Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, Türkiye
^{*1} evrimcelik@sdu.edu.tr, ² fulyasen.160@gmail.com, ³ ercinaahmet@gmail.com

(Geliş/Received: 07/04/2023;

Kabul/Accepted: 07/07/2023)

Öz: Membranlar gıda, petrokimya, enerji endüstrilerinin yanı sıra yüksek giderim verimi ve düşük maliyeti nedeniyle su ve atık su arıtımında da yaygın olarak kullanılmaktadır. Fakat, membran uygulamalarında karşılaşılan en büyük sorun membran tıkanmasıdır. Membran tıkanmasını azaltmak için kullanılan yöntemlerden bir tanesi membran hidrofiliğinin artırılmasıdır. Membran sentezi sırasında membran hidrofiliğini arttıracak katkı maddeleri eklenmesi ile membran hidrofiliği artırılmaktadır. Yüksek yüzey / hacim oranı ve düşük maliyeti ile çinko oksit nanoparçacıkları (nZnO) ilgi çeken nanoparçacıklardan biridir. Bu çalışmada nZnO, polietersülfon (PES) membranlarda katkı maddesi olarak kullanılmıştır. nZnO katkı PES (P/Z) membranlar faz geri çevrilmesi yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan membranlar temas açısı, Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi (FTIR), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak karakterize edilmiştir. Hazırlanan membranların saf su filtrasyonu ve protein giderim verimleri de incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre nZnO ilavesi PES membranların hidrofiliğini, porozitesini, saf su akısını, protein giderim verimini ve tıkanma direncini arttırmıştır.

Anahtar kelimeler: Çinko oksit nanoparçacıklar, membran, ultrafiltrasyon, polietersülfon.

Zinc Oxide Nanoparticles Blended Polyethersulfone Ultrafiltration Membranes

Abstract: Membranes are widely used in the food industry, petrochemical industry, energy industry as well as water and wastewater treatment due to their high removal efficiency and low cost. However, the main disadvantage of membrane applications is fouling. One of the methods used to prevent membrane fouling is to increase membrane hydrophilicity. Membrane hydrophilicity can be increased by using additives during membrane synthesis. Zinc oxide nanoparticles (nZnO) are one of the interesting nanoparticles with their high surface-to-volume ratio and low cost. nZnO were used as additives in polyethersulfone (PES) membranes in this study. nZnO doped PES (P/Z) membranes were prepared using the phase inversion method. Prepared membranes were characterized using water contact angle, Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR), and Scanning Electron Microscopy (SEM). Pure water filtration performance and protein removal efficiency of the prepared membranes were also investigated. The results of this study show that the addition of nZnO increased the hydrophilicity, porosity, pure water flux, protein removal efficiency and the fouling resistance of the PES membranes.

Key words: Zinc oxide nanoparticles, membrane, ultrafiltration, polyethersulfone.

1. Giriş

Membranlar gıda, petrokimya, enerji gibi sektörlerin yanı sıra su ve atık su arıtımında da yaygın olarak kullanılmaktadır [1-5]. Membran teknolojileri diğer su arıtma yöntemleri ile karşılaştırıldığında enerji verimliliği ve düşük maliyet avantajları sağlamaktadır [6]. Ancak membran teknolojisinin en önemli dezavantajı tıkanma problemidir [7, 8]. Membranın ayırma performansının azalmasına membran tıkanması adı verilmektedir. Membran tıkanığında elde edilen süzöntü miktarı azalır ve akı düşer [9]. Kolloidler, partiküller, makromoleküller, tuzlar, vb. maddeler membranın gözeneklerinin içinde ve / veya membranın yüzeyinde birikerek tıkanmaya neden olur. [10]. Membran tıkanması geri dönüşlü ve geri dönüşsüz olmak üzere ikiye ayrılır. Geri dönüşlü tıkanma hidrolik temizleme metotları ile giderilebilir. Fakat, geri dönüşsüz tıkanma membranın kimyasal çözeltiler ile geri yıkanması ile giderilmektedir ve geri yıkama sırasında kimyasal kullanımı membran ömrünü kısaltmaktadır [11].

Yapılan çalışmalar membran hidrofiliğinin artırılmasının, kirletici ile membran yüzeyi arasındaki hidrofobik etkileşimi azaltarak membran tıkanmasını azalttığını göstermiştir [12-14]. Bu nedenle son yıllarda tıkanmaya dirençli, düşük maliyetli polimerik membranların üretilmesi konusu öne çıkmaktadır. Membranın hidrofiliğini arttırmak için 3 farklı yöntem bulunmaktadır. Bunlar; (1) polimerin hidrofilik olan diğer bir

* Sorumlu yazar: evrimcelik@sdu.edu.tr. Yazarların ORCID Numarası: ¹ 0000-0003-1806-9121, ² 0000-0002-1009-2215, ³ 0000-0002-9447-6784

maddeyle karıştırılması, (2) polimerin hidrofilik monomer veya fonksiyonel gruplarla aşılması, (3) membranın hidrofilik olan maddeyle kaplanmasıdır [15].

Tıkanmaya dirençli ve yüksek süzütü akısına sahip membranların üretiminde genellikle membran özelliklerini iyileştirmeye katkı sağlaması amacıyla katkı maddesi olarak nanoparçacıklar kullanılmaktadır [16]. Örnek olarak alüminyum oksitler (g-Al₂O₃, a-Al₂O₃), zirkonyum oksit (ZrO₂), titanyum oksit (TiO₂), seryum oksit (CeO₂), silisyum dioksit (cam) (SiO₂) ve çinko oksit (ZnO) gibi maddeler kullanılmaktadır [9]. Membran tıkanmasına karşı TiO₂ nanoparçacıklarının kullanımının başarısı birçok çalışmada gösterilmiştir [17, 18]. Bununla birlikte tıkanmaya karşı nZnO, TiO₂ nanoparçacıklarına mükemmel bir alternatiftir. Yüksek yüzey / hacim oranı ve düşük maliyeti ile nZnO ilgi çeken nanoparçacıklardan biridir. Yapılan çalışmalarda nZnO eklenmesinin membran hidrofilikliğini ve akısını arttırdığı gösterilmiştir [8, 19]. Bu çalışmada nZnO katkılı PES membranlar (P/Z) sentezlenerek membran sentezinde nZnO kullanımının membran oluşumuna ve tıkanma direncine etkileri araştırılmıştır.

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Membran Sentezi

nZnO katkılı membranlar literatürde verilen nanoparçacık katkılı membran sentezi yöntemi temel alınarak sentezlenmiştir [20-24]. P/Z membran sentezinde katkı maddesi olarak nZnO, çözücü olarak ise N-metil-2-pirrolidon (NMP) kullanılmıştır. nZnO (ortalama 30 nm) Advanced Materials firmasından, NMP Sigma Aldrich firmasından ve PES Solvay firmasından temin edilmiştir. Saf ve nZnO katkılı membranların hazırlanması sırasında kullanılan polimer, çözücü ve nanoparçacıkların oranları Tablo 1’de verilmiştir. Sentez sırasında ilk olarak Tablo 1’de verilen oranlar kullanılarak NMP içerisine nZnO eklenerek ultrasonikasyona tabii tutulmuştur. Daha sonra PES eklenerek membran çözeltisi elde edilmiştir. Elde edilen membran çözeltisi hava kabarcıklarını çıkartmak için ultrasonikasyona tabii tutulmuş ve sonrasında otomatik film aplikasyon cihazı kullanılarak cam plaka üzerine dökülmüştür. Cam plaka üzerine dökülen membranların koagülasyon banyosuna koyulması ile membranlar elde edilmiştir. Hazırlanan membranlar distile su ile yıkayıp kullanılıncaya kadar distile su içerisinde muhafaza edilmiştir.

Tablo 1. Membranların hazırlanmasında kullanılan oranlar

Membran Adı	PES Oranı	NMP Oranı	nZnO Oranı
P/Z-0	%15	%85	-
P/Z-0,5	%15	%85	%0,5
P/Z-1	%15	%85	%1
P/Z-2	%15	%85	%2

2.2. Membran Karakterizasyonu

Membranların yan kesitleri ve üst yüzeylerinin incelenmesi için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM; FEI, QUANTA FEG 250, ABD), fonksiyonel gruplarını belirleyebilmek için Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi (FTIR; Perkin Elmer, Spectrum Two, ABD) kullanılmıştır.

Membranların porozitesi (ϵ) membranın kuru ve ıslak ağırlıkları ölçülerek belirlenmiştir. İlk olarak ıslak membranlar tartılmıştır (w_w , g). Tartımı yapılan membranlar etüvde 80 °C’de 24 saat kurutulmuştur. Kuruyan membranlar tekrar tartılmıştır (w_d , g). Membranların porozitesi Denklem 1 kullanılarak belirlenmiştir. Her membran için altı ölçümün ortalaması ve standart sapması hesaplanarak rapor edilmiştir.

$$\epsilon = \frac{(w_w - w_d)}{\rho_w \times A \times h} \quad (1)$$

A membran alanını (cm²), h membran kalınlığını (cm), ρ_w saf su yoğunluğunu (22 °C’de 0,9978 g/cm³) göstermektedir. Membranların hidrofilikliğini tespit etmek amacıyla temas açısı ölçüm cihazı (OneAttension, Theta Lite, İsveç) kullanılmıştır. Temas açısı ölçümü asılı damla tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bir damla saf su (1 µL) membran yüzeyine bırakılmış ve ölçüm yapılmıştır. Deneysel hatayı azaltmak amacıyla her numune için beş ölçümden oluşan bir seri alınmış ve ortalama değer ve standart sapma rapor edilmiştir.

Sentezlenen bütün membranların kalınlıkları mikrometre ile ölçülmüştür. Her membran için üç ölçüm ortalaması ve standart sapması rapor edilmiştir.

2.3. Membran Filtrasyonu

2.3.1. Saf Su Filtrasyonu

Membran filtrasyon testleri çapraz akışlı membran filtrasyon ünitesi kullanılarak yapılmıştır. Filtrasyon deneylerinde 27 cm² aktif alana sahip olan membranlar, saf su ile 2 bar basınç ve 200 ml/dk çapraz akış hızında 4 saat boyunca filtrasyona tabii tutulmuştur. Saf su filtrasyon akısı (J_{wf} , L/m²s) Denklem 2 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$J_{wf} = \frac{m}{A_m t} \quad (2)$$

m birim zamanda süzülen suyun hacmini (L), A_m aktif membran alanını (m²), t filtrasyon süresini (s) göstermektedir.

2.3.2. Protein Filtrasyonu

Protein filtrasyonu testlerinde 0,5 g/L bovin serum albümin (BSA) çözeltisi filtrasyonu, 1 bar basınç ve 200 ml/dk çapraz akış hızında 1 saat boyunca yapılmıştır. 1 saat filtrasyon sonunda geri yıkama için 600 ml/dk çapraz akışta 15 dk boyunca saf su filtrasyonu yapılmıştır.

BSA filtrasyonu başlamadan önce ve filtrasyon bittikten sonra alınan numunelerde 280 nm dalga boyunda spektrofotometre (Hach, Dr 6000, ABD) ile BSA konsantrasyonları belirlenmiştir. BSA giderimi (R, %) Denklem 3 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$R(\%) = \frac{C_f - C_p}{C_f} \quad (3)$$

C_p süzüntü BSA konsantrasyonunu (g/L), C_f besleme BSA konsantrasyonunu (g/L) göstermektedir. Tıkanmış membranın hidrolik direnci (R_{fm}) Denklem 4 kullanılarak hesaplanmıştır.

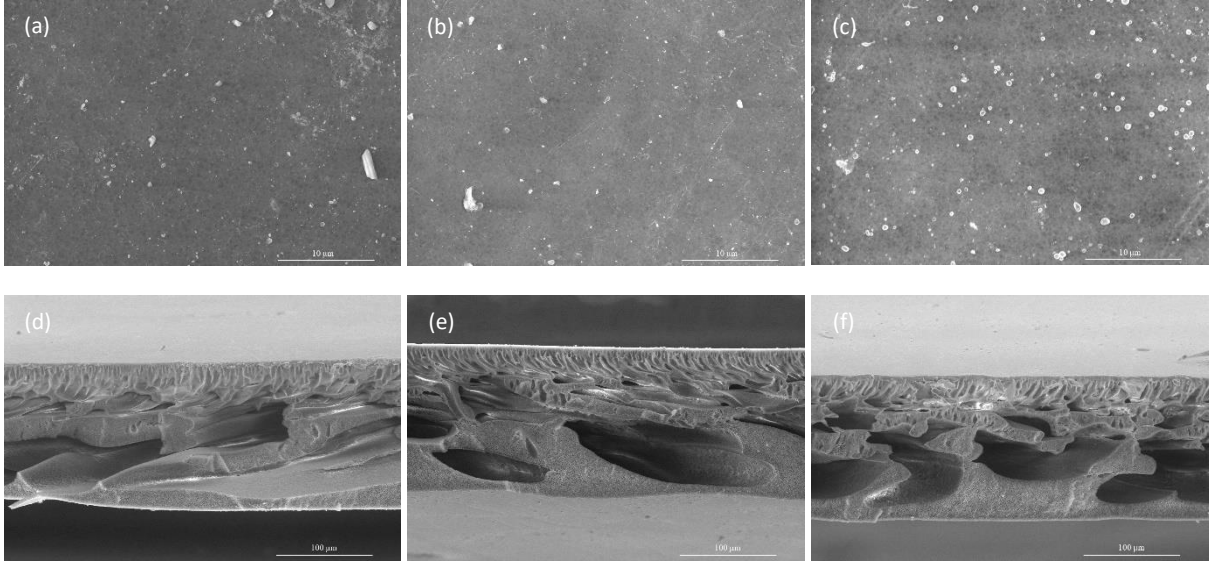
$$R_{fm} = \frac{\Delta P}{\mu J_p} \quad (4)$$

ΔP transmembran basıncını (Pa), μ su viskozitesini (22 °C'de $9,544 \times 10^{-4}$ Pa-s), J_p protein filtrasyon akısını (L/m²s) göstermektedir.

3. Sonuçlar ve Tartışma

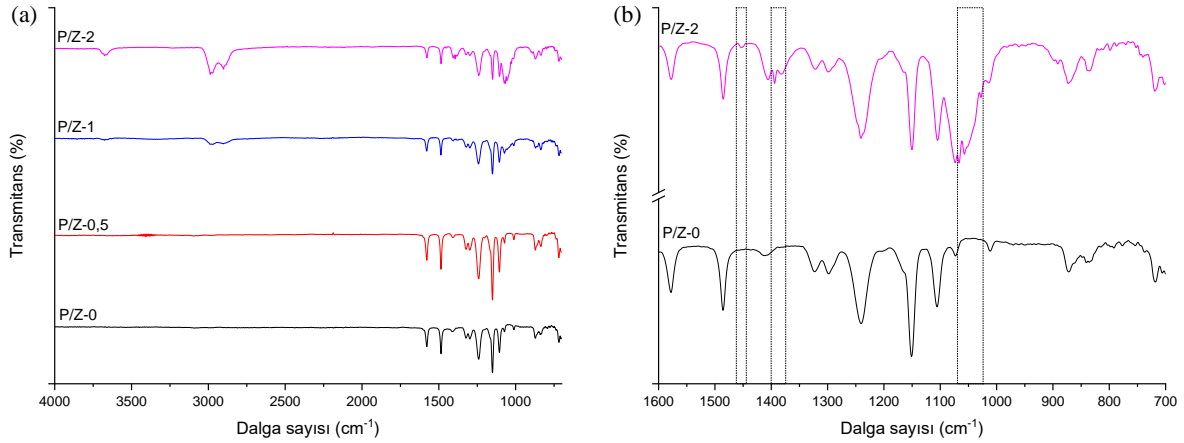
3.1. Membran Karakterizasyonu

P/Z membranların üst yüzey ve kesit alanlarını gösteren SEM görüntüleri Şekil 1'de verilmiştir. Üst yüzey SEM görüntülerine göre bütün membran yüzeyinde homojen dağılmış gözeneklerin olduğu görülmektedir. Kesit alan görüntülerine göre bütün P/Z membranların alt bölümde geniş gözeneklere, orta bölümde parmaklı yapılar ve üst yüzeyde yoğun tabakaya sahip olan asimetric membranlar olduğu görülmektedir.



Şekil 1. P/Z membranların üst yüzey SEM görüntüleri (a) P/Z-0, (b) P/Z-0,5, (c) P/Z-2 ve kesit alan SEM görüntüleri (d) P/Z-0, (e) P/Z-0,5, (f) P/Z-2

P/Z membranların fonksiyonel grupları FTIR ile belirlenmiştir. Sentezlenen membranların FTIR pikleri Celik vd.'nin [20] yaptığı çalışma ile karşılaştırılmış ve bütün membranların PES piklerini gösterdiği görülmüştür (Şekil 2a). nZnO katkıli membranlarda saf PES membranından farklı olarak 1450 cm^{-1} , 1395 cm^{-1} , 1380 cm^{-1} , 1065 cm^{-1} , 1055 cm^{-1} ve 1030 cm^{-1} dalga sayısı civarında altı yeni pik gözlemlenmektedir (Şekil 2b). $1500 - 1200\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı arasındaki bölge hidratlı ZnO bantları veya polimer ile etkileşiminden kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla 1450 cm^{-1} , 1395 cm^{-1} ve 1380 cm^{-1} dalga sayısı civarındaki pikler nZnO ile ilişkilidir [25]. Ayrıca 1066 cm^{-1} [26], 1058 cm^{-1} [27] ve 1028 cm^{-1} [28] pikleri de ZnO ile ilişkilidir. Bu yeni pikler nZnO katkıli membranların başarı ile sentezlendiğini doğrulamaktadır.



Şekil 2. P/Z membranların FTIR spektrumları (a) $4000 - 700\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığı ve (b) $1600 - 700\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığı

P/Z membranların porozite, temas açısı ve kalınlıkları Tablo 2'de verilmiştir. Sentezlenen bütün membranların kalınlıklarının $170 - 180\text{ }\mu\text{m}$ aralığında olduğu görülmektedir. Sentezlenen membranların poroziteleri ve temas açıları arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark olmamasına karşın membran sentezi sırasında katkı maddesi olarak nZnO eklemesinin az miktarda da olsa membran porozitesini arttırdığı ve temas açısını azalttığı görülmektedir. Membranların daha gözenekli bir yapıya sahip olması daha yüksek akı elde edilmesini sağlamaktadır. Temas açısındaki düşüş membran hidrofiliğinin arttığını göstermektedir. Ayrıca

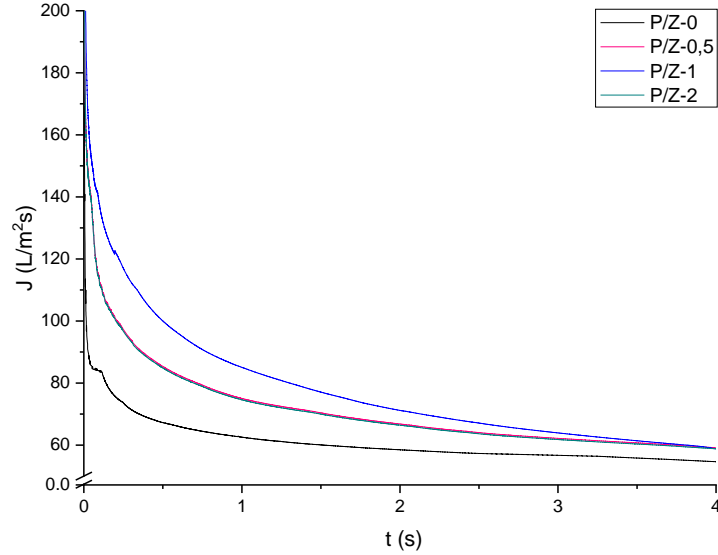
eklenen nZnO miktarı arttıkça membran hidrofiliğinin de arttığı görülmektedir. Daha hidrofilik membranlar daha uzun sürede tıkanacağı için bu çalışmada sentezlenen nZnO katkılı membranlar saf PES membrandan çok daha uzun süre filtrasyon için kullanılabilir.

Tablo 2. P/Z membranların özellikleri

Membran Adı	h (μm)	ϵ	Temas Açısı ($^\circ$)
P/Z-0	171 \pm 10	0,43 \pm 0,05	66,15 \pm 4,94
P/Z-0,5	172 \pm 7	0,44 \pm 0,04	64,52 \pm 5,38
P/Z-1	179 \pm 10	0,43 \pm 0,05	63,97 \pm 3,93
P/Z-2	176 \pm 12	0,48 \pm 0,05	62,09 \pm 5,37

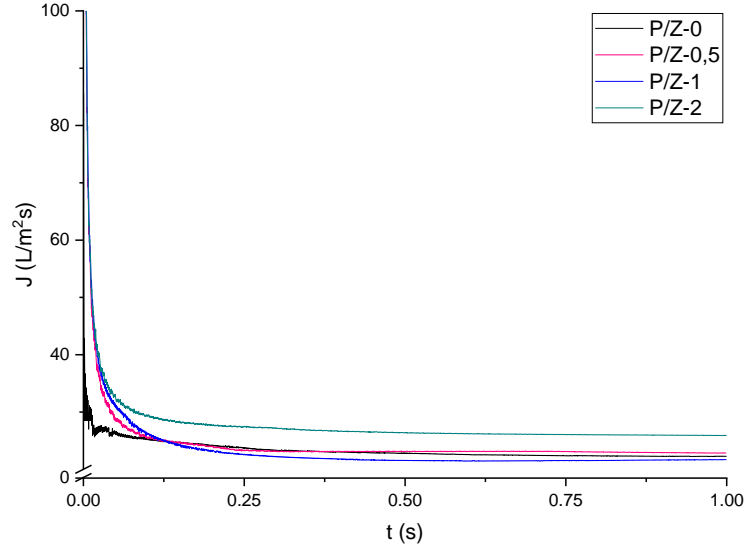
3.2. Filtrasyon Testleri

Hazırlanan bütün membranların saf su filtrasyon akıları Şekil 3'te gösterilmiştir. 4 saat saf su filtrasyonu sonunda P/Z-0 membranının saf su akısı 54 L/m²s, P/Z-0,5 membranının 59 L/m²s, P/Z-1 membranının 58 L/m²s, P/Z-2 membranının 58 L/m²s'tir. PES membranlara nZnO eklenmesi membranların saf su akılarını arttırmıştır.



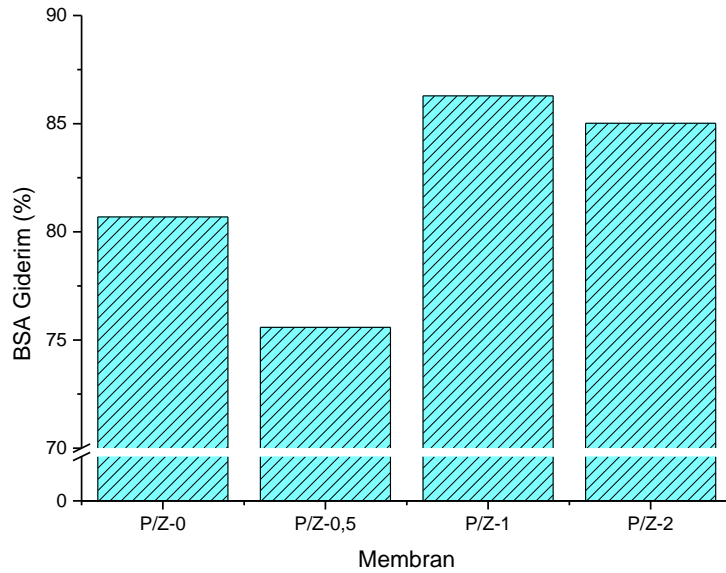
Şekil 3. Hazırlanan membranların saf su akıları

Su arıtımında bulunan tipik kirleticilerden biri, membran filtrasyonu sırasında ciddi tıkanmaya neden olan protein benzeri maddelerdir [29-33]. Bu çalışmada model protein olarak BSA kullanılmıştır. Hazırlanan membranların 1 saat süresince 0,5 g/L BSA filtrasyonu akıları Şekil 4'te gösterilmiştir. nZnO eklenmesi membranların protein filtrasyon akılarını arttırmıştır. Membrana eklenen nZnO miktarının artması ile orantılı olarak membran hidrofiliğliği de artmıştır (Tablo 2). Benzer şekilde protein filtrasyon akısı da artan nZnO miktarı ile artış göstermektedir.



Şekil 4. Hazırlanan membranların protein filtrasyon akıları

Hazırlanan membranların BSA giderim verimleri Şekil 5'te gösterilmiştir. Membran sentezi sırasında katkı maddesi olarak %0,5 nZnO eklenmesi membranların protein giderim verimini düşürürken daha yüksek oranlarda nZnO eklenmesi membranların protein giderim verimini yükseltmiştir. Bunun nedeni muhtemelen membran sentezi sırasında katkı maddesi olarak nZnO eklenmesi membran gözeneklerini büyütürken daha yüksek miktarlarda nZnO eklenmesi membran çözeltisinin viskozitesini artırarak daha küçük gözenekler meydana gelmesine neden olduğu içindir [20]. Bu sonuç, artan polimer ve nZnO miktarı ile artan membran çözeltisi viskozitesi nedeniyle meydana gelen faz ayrımı gecikmesi ile açıklanabilir [20, 34].



Şekil 5. Hazırlanan membranların protein giderim verimleri

Hazırlanan membranların protein filtrasyonları sonrası hesaplanan hidrolik dirençleri Tablo 3'te özetlenmiştir. Membranlarda hidrolik direnç (R_{fm}), tıkanma ve konsantrasyon polarizasyonu nedeniyle oluşur [15, 35]. Hidrolik direnç artışı tıkanma artışına, azalması ise tıkanmada azalmaya işaret etmektedir. %2 nZnO eklenmesi membranların hidrolik direncini düşürmekte ve bu sayede membranların tıkanma direncini

arttırmaktadır. Membran filtrasyonu sırasında yüksek akı ile yüksek giderim aynı anda sağlandığında, konsantrasyon polarizasyon meydana gelir. Bu nedenle konsantrasyon polarizasyon mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon işlemlerinde yüksektir [23, 36].

Tablo 3. Hazırlanan membranların tıkanma dirençleri

Membran Adı	$R_{fm} (\times 10^8 m^{-1})$
P/Z-0	16,95
P/Z-0,5	16,49
P/Z-1	17,37
P/Z-2	14,55

Literatürde su / atık su arıtımı için nanokompozit membranların sentezlenmesinde gümüş (Ag), TiO₂, ZnO, bakır (Cu), selenyum (Se), grafen oksit, karbon nanotüpler (CNT) gibi farklı nanoparçacıkları kullanılan çok sayıda çalışma bulunmaktadır. PES bazlı üretilen nanokompozit membranlara örnek bazı çalışmalar Tablo 4'te özetlenmiştir. Endüstriyel ölçekte su arıtımı için kullanılacak nanokompozit membranların yüksek seçicilik, akı ve tıkanma direncine sahip olması gerekmektedir [37]. Tablo 4'te gösterildiği gibi CNT, grafen oksit ve Ag nanoparçacıkları kullanılarak yüksek antimikrobiyal etkiye ve yüksek biyolojik tıkanma direncine sahip polimerik membranlar hazırlanabilmektedir. Ek olarak, ZnO, TiO₂, Se ve Cu nanoparçacıklar kullanılarak yüksek akı ve tıkanma direncine sahip polimerik membranlar hazırlanabilmektedir. Bu çalışmada, nZnO katkı maddesi kullanılarak yüksek porozite, akı, tıkanma direnci ve protein giderimi sağlayan membranlar hazırlanabileceği gösterilmiştir. Bu özellikleri nZnO katkılı polimerik membranların su arıtımı için umut verici bir alternatif olabileceğine işaret etmektedir.

Tablo 4. Nanoparçacık katkılı membran çalışmalarına örnekler

Nanoparçacık	Uygulama Alanı	Sonuçlar	Kaynak
ZnO	Su arıtımı (BSA)	Daha yüksek akı ve BSA giderimi ve daha düşük tıkanma	Bu çalışma
ZnO	Su arıtımı (boya giderimi)	Daha yüksek akı ve boya giderimi	[8]
ZnO	Su arıtımı (süt tozu)	Daha hidrofilik membran ve daha düşük tıkanma	[38]
ZnO	Su arıtımı (sodyum aljinat, BSA, hümik asit)	Daha yüksek akı ve daha düşük tıkanma	[39]
Grafen oksit	Damıtma atık suyu arıtımı	Daha yüksek akı ve damıtma atık suyunda daha yüksek renk giderimi	[40]
Grafen oksit	Su arıtımı	Daha yüksek akı ve daha düşük biyolojik tıkanma eğilimi	[41]
AgNO ₃	İleri ozmos uygulamaları	Daha yüksek antimikrobiyal etki ve biyolojik tıkanma direnci	[42]
Ag	Su arıtımı	Daha yüksek antimikrobiyal etki ve biyolojik tıkanma direnci	[43]
Cu	Su arıtımı (BSA)	Daha yüksek BSA giderimi	[44]
Se	Su arıtımı (BSA)	Daha yüksek tıkanma direnci	[44]
TiO ₂	Atık su arıtımı	Daha yüksek akı ve daha düşük tıkanma	[45]
CNT	Yüzey suyu arıtımı (doğal organik madde)	Daha yüksek akı ve doğal organik madde giderimi	[20]
CNT	Su arıtımı (BSA)	Daha yüksek akı ve daha düşük tıkanma	[21]
CNT	Su arıtımı	Daha yüksek antimikrobiyal etki ve biyolojik tıkanma direnci	[22]

4. Sonuçlar

Bu çalışmada farklı nZnO miktarlarına sahip PES membranlar faz geri dönüşümü yöntemi ile başarı ile sentezlenmiştir. Hazırlanan membranların karakterizasyonları FTIR, SEM, porozite ve temas açısı ile yapılmıştır. Hazırlanan bütün membranların saf su akıları, protein filtrasyon akıları, protein giderim verimleri ve tıkanma dirençleri belirlenmiştir.

Yürütülen çalışmalardan elde edilen verilere göre PES membranlara farklı oranlarda nZnO eklenmesi membran hidrofiliğini, membran porozitesini arttırabilmektedir. Ayrıca nZnO eklenmesi saf su akışı, protein giderim verimi ve tıkanma direncini de arttırmıştır. Ayrıca %2 nZnO eklenmesi PES membran porozitesini %11,6, akışını %7,4, protein giderim verimini %5,4 arttırmış, hidrolik direncini ise %14,2 düşürmüştür. Bu çalışmada nZnO katkı maddesi kullanılarak yüksek porozite, akı, tıkanma direnci ve protein giderimi sağlayan membranlar hazırlanabileceği gösterilmiştir. Bu özellikleri nZnO katkı polimerik membranların su arıtımı için umut verici bir alternatif olabileceğine işaret etmektedir.

Teşekkür

Bu çalışma, Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından iki farklı proje ile (FLP-2021-8328 ve FBY-2018-5377/SDÜ3785) desteklenmiştir. ECM: fikir sahibi, deneylerin planlanması, yorumlanması ve makale yazımı, FS ve AE: deneylerin yapılması.

Kaynaklar

- [1] Daufin G, Escudier JP, Carrere H, Berot S, Fillaudeau L, Decloux M. Recent and emerging applications of membrane processes in the food and dairy industry. *Food Bioprod Process* 2001;79(C2):89-102.
- [2] Ravanchi MT, Kaghazchi T, Kargari A. Application of membrane separation processes in petrochemical industry: a review. *Desalination* 2009;235(1-3):199-244.
- [3] Wang Y, Chen KS, Mishler J, Cho SC, Adroher XC. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research. *Appl Energ* 2011;88(4):981-1007.
- [4] Li XF, Zhang HM, Mai ZS, Zhang HZ, Vankelecom I. Ion exchange membranes for vanadium redox flow battery (VRB) applications. *Energ Environ Sci* 2011;4(4):1147-60.
- [5] Lee M, Wu ZT, Wang R, Li K. Micro-structured alumina hollow fibre membranes - Potential applications in wastewater treatment. *J Membrane Sci* 2014;461:39-48.
- [6] Nasrollahi N, Vatanpour V, Aber S, Mahmoodi NM. Preparation and characterization of a novel polyethersulfone (PES) ultrafiltration membrane modified with a CuO/ZnO nanocomposite to improve permeability and antifouling properties. *Sep Purif Technol* 2018;192:369-82.
- [7] Nguyen T, Roddick FA, Fan L. Biofouling of water treatment membranes: a review of the underlying causes, monitoring techniques and control measures. *Membranes (Basel)* 2012;2(4):804-40.
- [8] Balta S, Sotto A, Luis P, Benea L, Van der Bruggen B, Kim J. A new outlook on membrane enhancement with nanoparticles: The alternative of ZnO. *J Membrane Sci* 2012;389:155-61.
- [9] Koyuncu I. Su/Atık su Arıtılması ve Geri Kazanılmasında Membran Teknolojileri ve Uygulamaları. Ankara: Yıldızlar Ofset; 2018.
- [10] Geise GM, Lee HS, Miller DJ, Freeman BD, Mcgrath JE, Paul DR. Water Purification by Membranes: The Role of Polymer Science. *J Polym Sci Pol Phys* 2010;48(15):1685-718.
- [11] Meng FG, Chae SR, Drews A, Kraume M, Shin HS, Yang FL. Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): Membrane fouling and membrane material. *Water Research* 2009;43(6):1489-512.
- [12] Gohari RJ, Halakoo E, Nazri NAM, Lau WJ, Matsuura T, Ismail AF. Improving performance and antifouling capability of PES UF membranes via blending with highly hydrophilic hydrous manganese dioxide nanoparticles. *Desalination* 2014;335(1):87-95.
- [13] Damodar RA, You SJ, Chou HH. Study the self cleaning, antibacterial and photocatalytic properties of TiO₂ entrapped PVDF membranes. *Journal of Hazardous Materials* 2009;172(2-3):1321-8.
- [14] Leo CP, Lee WPC, Ahmad AL, Mohammad AW. Polysulfone membranes blended with ZnO nanoparticles for reducing fouling by oleic acid. *Sep Purif Technol* 2012;89:51-6.
- [15] Celik-Madenli E, Cakmakci O, Isguder I, Yigit NO, Kitis M, Koyuncu I, et al. Effects of the solvent ratio on carbon nanotube blended polymeric membranes. In: Figoli A, Hoinkis, J., Altinkaya, S.A., Bundschuh, J., editor *Application of Nanotechnology in Membranes for Water Treatment*. London: CRC Press; 2017.
- [16] Aksu H. Türkiye'de İçmesuyu Arıtımında Membran Uygulamaları ve Uygulama Aşamasında Karşılaşılan İşletme Problemleri. Ankara: Tarım ve Orman Bakanlığı; 2019.
- [17] Rahimpour A, Jahanshahi M, Rajaeian B, Rahimnejad M. TiO₂ entrapped nano-composite PVDF/SPES membranes: Preparation, characterization, antifouling and antibacterial properties. *Desalination* 2011;278(1-3):343-53.
- [18] Bae TH, Kim IC, Tak TM. Preparation and characterization of fouling-resistant TiO₂ self-assembled nanocomposite membranes. *J Membrane Sci* 2006;275(1-2):1-5.
- [19] Ahmad AL, Sugumar J, Shoparwe NF. Antifouling Properties of PES Membranes by Blending with ZnO Nanoparticles and NMP-Acetone Mixture as Solvent. *Membranes-Basel* 2018;8(4).

- [20] Celik E, Park H, Choi H, Choi H. Carbon nanotube blended polyethersulfone membranes for fouling control in water treatment. *Water Research* 2011;45(1):274-82.
- [21] Celik E, Liu L, Choi H. Protein fouling behavior of carbon nanotube/polyethersulfone composite membranes during water filtration. *Water Research* 2011;45(16):5287-94.
- [22] Celik Madenli E, Yanar N, Choi H. Enhanced antibacterial properties and suppressed biofilm growth on multi-walled carbon nanotube (MWCNT) blended polyethersulfone (PES) membranes. *J Environ Chem Eng* 2021;9(2).
- [23] Celik E, Choi H. Carbon Nanotube/Polyethersulfone Composite Membranes for Water Filtration. In: Escobar I, Brugge B, editors. *Modern Applications in Membrane Science and Technology*. Washington DC: ACS Symposium Series, American Chemical Society; 2011, p. 257-69.
- [24] Celik Madenli E, Ciftci ZI. Effects of the carbon nanotube and polymer amounts on ultrafiltration membranes. *Environmental Engineering Research* 2022;27(4).
- [25] Gutul T, Rusu E, Condur N, Ursaki V, Goncarencu E, Vlazan P. Preparation of poly(N-vinylpyrrolidone)-stabilized ZnO colloid nanoparticles. *Beilstein J Nanotech* 2014;5:402-6.
- [26] Mullani SB, Tawade AK, Tayade SN, Sharma KKK, Deshmukh SP, Mullani NB, et al. Synthesis of Ni(2+) ion doped ZnO-MWCNTs nanocomposites using anin situsol-gel method: an ultra sensitive non-enzymatic uric acid sensing electrode material. *Rsc Adv* 2020;10(61):36949-61.
- [27] Bundit O, Wongsaprom K. Shape Control in Zinc Oxide nanostructures by Precipitation Method. *J Phys Conf Ser* 2018;1144.
- [28] Tripathy BK, Kumar S, Kumar M, Debnath A. Microwave induced catalytic treatment of brilliant green dye with carbon doped zinc oxide nanoparticles: Central composite design, toxicity assessment and cost analysis. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management* 2020;14:100361.
- [29] Liu XT, Wang MS, Zhang SJ, Pan BC. Application potential of carbon nanotubes in water treatment: A review. *J Environ Sci* 2013;25(7):1263-80.
- [30] Ding YY, Ma BW, Liu HJ, Qu JH. Effects of protein properties on ultrafiltration membrane fouling performance in water treatment. *J Environ Sci* 2019;77:273-81.
- [31] Ma BW, Yu WZ, Liu HJ, Yao JB, Qu JH. Effect of iron/aluminum hydrolyzed precipitate layer on ultrafiltration membrane. *Desalination* 2013;330:16-21.
- [32] Huner ID, Gulec HA. Fouling behavior of poly(ether)sulfone ultrafiltration membrane during concentration of whey proteins: Effect of hydrophilic modification using atmospheric pressure argon jet plasma. *Colloid Surface B* 2017;160:510-9.
- [33] Vanangarnudi A, Dumele LF, Duke MC, Yang X. Nanofiber Composite Membrane with Intrinsic Janus Surface for Reversed-Protein-Fouling Ultrafiltration. *Acs Appl Mater Inter* 2017;9(21):18328-37.
- [34] Han MJ, Nam ST. Thermodynamic and rheological variation in polysulfone solution by PVP and its effect in the preparation of phase inversion membrane. *J Membrane Sci* 2002;202(1-2):55-61.
- [35] Huang ZQ, Chen K, Li SN, Yin XT, Zhang Z, Xu HT. Effect of ferrosulfate oxide content on the performances of polysulfone-ferrosulfate oxide ultrafiltration membranes. *J Membrane Sci* 2008;315(1-2):164-71.
- [36] Vankelecom IFJ, Gevers LEM. *Membrane Processes. Green Separation Processes: Fundamentals and Applications* 2005:251-70.
- [37] Ursino C, Castro-Munoz R, Drioli E, Gzara L, Albeirutty MH, Figoli A. Progress of Nanocomposite Membranes for Water Treatment. *Membranes-Basel* 2018;8(2).
- [38] Rajabi H, Ghaemi N, Madaeni SS, Daraei P, Astinchap B, Zinadini S, et al. Nano-ZnO embedded mixed matrix polyethersulfone (PES) membrane: Influence of nanofiller shape on characterization and fouling resistance. *Appl Surf Sci* 2015;349:66-77.
- [39] Li X, Li JS, Van der Bruggen B, Sun XY, Shen JY, Hana WQ, et al. Fouling behavior of polyethersulfone ultrafiltration membranes functionalized with sol-gel formed ZnO nanoparticles. *Rsc Adv* 2015;5(63):50711-9.
- [40] Kiran SA, Thuyavan YL, Arthanareeswaran G, Matsuura T, Ismail AF. Impact of graphene oxide embedded polyethersulfone membranes for the effective treatment of distillery effluent. *Chem Eng J* 2016;286:528-37.
- [41] Zinadini S, Zinatizadeh AA, Rahimi M, Vatanpour V, Zangeneh H. Preparation of a novel antifouling mixed matrix PES membrane by embedding graphene oxide nanoplates. *J Membrane Sci* 2014;453:292-301.
- [42] Toroghi M, Raisi A, Aroujalian A. Preparation and characterization of polyethersulfone/silver nanocomposite ultrafiltration membrane for antibacterial applications. *Polym Advan Technol* 2014;25(7):711-22.
- [43] Rehan ZA, Gzara L, Khan SB, Alamry KA, El-Shahawi MS, Albeirutty MH, et al. Synthesis and Characterization of Silver Nanoparticles-Filled Polyethersulfone Membranes for Antibacterial and Anti-Biofouling Application. *Recent Pat Nanotech* 2016;10(3):231-51.
- [44] Akar N, Asar B, Dizge N, Koyuncu I. Investigation of characterization and biofouling properties of PES membrane containing selenium and copper nanoparticles. *J Membrane Sci* 2013;437:216-26.
- [45] Sotto A, Boromand A, Balta S, Kim J, Van der Bruggen B. Doping of polyethersulfone nanofiltration membranes: antifouling effect observed at ultralow concentrations of TiO₂ nanoparticles. *J Mater Chem* 2011;21(28):10311-20.