

AKÜ FEMÜBİD 18 (2018) 015401 (208- 221)

AKU J. Sci. Eng.18 (2018) 015401 (208-221)

DOI: 10.5578/fmbd.66772

Nanoparçacık Katkılı İnce Boşluklu Fiber Ultrafiltrasyon Membranların Üretimi ve Performans Açısından Değerlendirilmesi

Esra Ateş-Genceli^{1,2,*}, Reyhan Şengür-Taşdemir^{2,3}, Gülsüm Melike Ürper^{1,2}, Türker Türken^{1,2}, İsmail Koyuncu^{1,2,3}

¹İstanbul Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, İstanbul

²Prof. Dr. Dincer Topacık Ulusal Membran Teknolojileri Araştırma Merkezi (MEMTEK), İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul

³İstanbul Teknik Üniversitesi, Nanobilim Nanomühendislik Programı, İstanbul.

e-posta: gencelies@itu.edu.tr

Geliş Tarihi:19.12.2017

; Kabul Tarihi:02.04.2018

Özet

Su kaynaklarının orantısız dağılımı, nüfus artışı, endüstriyel faaliyetler ve küresel ısınma, global ve ulusal ölçekte su kıtlığı problemini hissedilir hale getirmektedir ve bunun yanında su kaynaklarının kirlenmesine neden olmaktadır. İçme suyu arıtımında uygulanan membran prosesler konvansiyonel sistemlere kıyasla daha az yer kaplamaları, neredeyse hiç kimyasal ihtiyacının olmaması, daha kaliteli çıkış suyu eldesi vb. gibi avantajlara sahiptir. Bu çalışmada nanoparçacık içeren membranların üretimi için polisülfon polimeri içeren katkısız membran çözeltisi içine dört farklı konsantrasyonda (% 0.01; % 0.05; % 0.2; % 0.5) TiO₂ (10-30 nm dış çapında) ve çok duvarlı karbon nanotüp (ÇDKNT)(20-30 nm dış çapında) ilave edilerek dokuz farklı ince boşluklu (hollow fiber (HF)) ultrafiltrasyon (UF) membranı üretilmiştir. Üretilen membranların karakterizasyonu, SEM, yüzey pürüzlülüğü, yüzey yükü, temas açısı, mekanik dayanımı, FTIR, vizkozite ölçümleri ile performans sonuçları ise saf su geçirgenliği, protein giderimi ve antitıkanma özellikleri ile belirlenmiştir. Nanoparçacık katkısız ve katkılı membranlar aynı membran dökme parametreleri kullanılarak üretilmiştir ve kullanılan nanoparçacıkların membranların özellikle geçirgenlik, mekanik dayanım ve antitıkanma özellikleri üzerine etkisi olacağı düşünüldüğünden hem konsantrasyon hem de nanoparçacık çeşidi açısından karşılaştırılmıştır. TiO₂ eklentisi her konsantrasyon için membranların ayırma performansını arttırmıştır. ÇDKNT eklentisi ise beklediği üzere membranların mekanik dayanımlarının artmasında etkili olmuştur. Deneysel verilerin saf membrana göre değerlendirilebilmesi için geçirgenlik, Young modülü, BSA giderimi ve geri dönüştürülebilir tıkanmanın geri dönüştürülemez tıkanmaya oranı verileri kullanılarak normalize edilmiştir. Sonuçlar bir bütün olarak değerlendirildiğinde yapılan bu çalışmada saf membrana kıyasla membran performansını % 0.2 TiO₂ nanoparçacık katkısı ile üretilen membranlarda 5.2 kat, % 0.05 ÇDKNT katkısı ile üretilen membranlarda ise 3.2 kata kadar arttırdığı görülmüştür.

Anahtar kelimeler

Nanoparçacık; TiO₂;
Çok Duvarlı Karbon
Nanotüp (ÇDKNT); İnce
Boşluklu Ultrafiltrasyon
Membran

Nanoparticle Incorporated Hollow Fiber Ultrafiltration Membrane Fabrication and Membrane Performance Determination

Abstract

Water is not distributed equally throughout the world. Population growth, industrial activities and global warming result in water shortage at global and national scale as well as water pollution. Membrane technologies are advantageous to conventional drinking water treatment methods in terms of small footprint, less amount of chemical requirement, higher water discharge quality etc. In this work, nanocomposite ultrafiltration (UF) hollow fiber (HF) membranes were produced by adding TiO₂ (10-30 nm outer diameter) and MWCNT (20-30 nm outer diameter) at four different concentrations (% 0.01; % 0.05; % 0.2; % 0.5) into pristine (polysulfone) dope solution. Membrane characterizations were done by SEM, surface roughness and charge, contact angle, dynamic mechanical analysis, FTIR, viscosity measurements and membrane performance were determined by pure water permeability, protein removal efficiency and antifouling experiments. Pristine and nanocomposite membranes were fabricated for comparison using the same membrane spinning parameters and due to the use of different nanoparticles having different properties, especially membrane properties of permeability, mechanical strength and antifouling properties were compared. The TiO₂ additive increased the separation performance of the membranes for each concentration. The MWCNT additive has been effective in increasing the mechanical strength of the membranes as expected. Water permeability, Young's modulus, BSA removal efficiency and reversible fouling / irreversible fouling ratio data have been normalized for comparison with the pristine membranes. When the results which are obtained from this study evaluated as a whole showed that 0.2 wt.% TiO₂ and 0.05 wt.% MWCNT added membranes improved membrane performance 5.2 and 3.2 times regarding pristine membrane, respectively.

Keywords

Nanoparticle; TiO₂;
Multi-walled Carbon
Nanotube (MWCNT),
Hollow Fiber
Ultrafiltration
Membrane

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Yeryüzünde bulunan su kaynaklarının orantısız dağılımı, hızlı nüfus artışı, endüstriyel faaliyetlerdeki artış ve yaşanan küresel ısınma, global ve ulusal ölçekte su kıtlığı problemini daha da hissedilir hale getirmekte ve alıcı ortam olarak da kullanılan sınırlı su kaynaklarının (yüzeysel ve yer altı suları) kirlenmesine neden olmaktadır. Mevcut ve gelecek nesillerin temiz suya erişimlerinin sağlanması, azalan su kaynaklarının korunması için yasal mevzuatlara her geçen gün getirilen kısıtlamalar, yüzeysel suların arıtılmasında konvansiyonel yöntemlerin kullanılmasını zorlaştırmaktadır. Geliştirilen yasal mevzuatları sağlayabilecek teknolojilerden biri de membran teknolojileridir. Membran teknolojileri üzerinde yapılan araştırmalar incelendiğinde, ilk polimerik membranların 1950 yılında üretilmeye başlandığı görülmektedir (Lonsdale 1982, Weyl 1967). Bu konu üzerinde yapılan araştırmalar, gerçek anlamda 1970'li yıllarda başlamış olup 1980'den bu yana hızla gelişmekte ve her geçen gün artmaktadır. İçme suyu arıtımında uygulanan membran prosesler ile arıtılmış olan suyun kalitesi, konvansiyonel sistemlerle (ozonizasyon, çökeltme, koagülasyon, flokülasyon,

kum filtreleri ve klor uygulanması) arıtılan suyun kalitesinden daha iyi olduğu için bu sistemlerin, konvansiyonel sistemlere oranla daha fazla tercih edilmelerine neden olmaktadır (Aslan 2016).

Membran üretiminde kullanılan konvansiyonel malzemelerin (polimerik, seramik ve kompozit malzemeler) (Chou ve Yang 2005, Han vd. 2010, Loh vd. 2011) yanı sıra son zamanlarda nanoyapıya sahip (titanyum dioksit, çinko oksit, gümüş, silika, karbon nanotüp ve grafen içeren membranlar) (Pendergast ve Hoek 2011, Ng vd. 2010, Goh vd. 2013, Mishra ve Ramaprabhu 2011, Buonomenna 2013), reaktif ya da biyo-ilham alınmış yenilikçi malzemeler de kullanılmaktadır (Pendergast ve Hoek 2011). Son yıllarda malzeme bilimi ve nanoteknoloji konusundaki gelişmeler, membran teknolojileri konusunun da gelişmesinde etkili olmuş ve yapılan bilimsel araştırmalar ile daha iyi ve kapasiteli yeni membranlar üretilmiş ve üretilmeye devam etmektedir. Membranların kullanım süresi ve performansını arttırmak için uygulanabilecek stratejilerden biri membran matrisi içerisine nanomalzemeler eklemektir. Genceli vd. (2017)'nin yapmış olduğu çalışma bunlara bir örnek teşkil etmektedir. Çalışmada farklı çaplarda ve

konsantrasyonlarda ÇDKNT kullanılarak ÇDKNT'nin çaplarının ve konsantrasyonlarının değişmesi ile membranların yüzeyinde meydana gelen farklılıklar elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) kullanılarak incelenmiştir; membran performansı ise geçirgenlik ve antitıkanma özellikleri ile değerlendirilmiştir. EIS ölçümleri, membranlarda oluşan geri dönüştürülemez tıkanmanın membran yüzeyindeki çift katman kapasitans değerlerinin düşmesine sebep olduğunu ve nanoparçacığın membran matrisi içerisinde homojen olarak dağıtılabilmesinin membran performansının iyileştirilmesinde önemli rol oynadığını göstermiştir.

Bu çalışmada ise benzer dış çaplara sahip olan farklı karakteristikteki nanokompozit membranların üretimi ve performanslarının değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Bu sebeple antitıkanma özelliğine sahip TiO₂ ile mekanik dayanım üzerine pozitif etkisi olduğu bilinen ÇDKNT nanoparçacık kullanılmıştır. Genceli vd. (2017) çalışmasında 20-30 nm boyutundaki ÇDKNT ile üretilmiş olduğu nanokompozit membranların verileri ile 10-30 nm boyutundaki TiO₂ katkısı ile üretilen membranların sonuçlarını karşılaştırmıştır. Bu çalışmada, Genceli vd. (2017) tarafından farklı çaplarda ve konsantrasyonlarda ÇDKNT katkılı üretilmiş olan membranlardan TiO₂ boyutuna yakın olan 20-30 nm boyutundaki ÇDKNT ile üretilmiş olan nanokompozit membranların verileri esas alınarak karşılaştırma yapılmıştır. Her bir nanoparçacık (ÇDKNT (20-30 nm) ve TiO₂ (10-30 nm)) dört farklı konsantrasyonda (ağırlıkça % 0.01; % 0.05; % 0.2; % 0.5) membran döküm çözeltisine ilave edilerek UF HF membranlar üretilmiş ve membranların performansları nanoparçacık içermeyen saf membran ile kıyaslanarak değerlendirilmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1 UF membranların üretim yöntemi

Çalışma çerçevesinde UF HF membranların üretiminde kullanılan kimyasallar Çizelge 1'de verilmektedir.

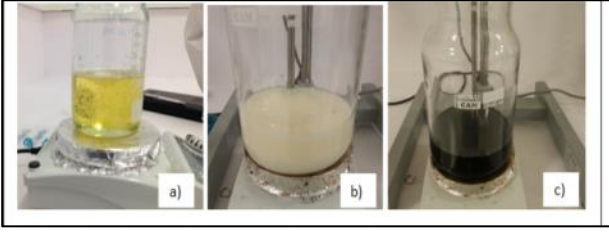
Membran dökme çözeltilerinin hazırlanması

Membran dökme çözeltisi hazırlanırken öncelikle Polisülfon (PS) 100 °C'lik etüvde 2 saat boyunca kurutulmuş ve kurutulan PS ve gözenek oluşturu Polivinilpirolidon (PVP), solvent içerisine eklenerek homojen hale gelene kadar mekanik olarak karıştırılmıştır.

Nanoparçacık katkılı membran dökme çözeltileri hazırlanırken, saflığı %99.5 olan 1-metil-2-pirolidon (NMP) solventi içerisine ilk olarak nanoparçacık eklenerek homojenizatör yardımı ile nanoparçacığın solvent içerisinde topaklanmadan dağılması sağlanmıştır. Bu aşamadan sonra çözeltinin içerisine PS ve PVP eklenerek homojen hale gelene kadar karıştırılmıştır. Membran dökümüne başlamadan önce membran dökme çözeltisi içinde varsa kalan hava kabarcıklarını giderme amacı ile vakum uygulanmıştır. Ayrıca her membran dökme çözeltisinde viskozite (AND vibro viskozimetre SV-10 (UK)) ölçümü yapılmıştır. Nanoparçacık (TiO₂, ÇDKNT) katkılı ve katkısız membran dökme çözeltileri Şekil 1'de verilmektedir.

Çizelge 1. UF HF membranların üretiminde kullanılan kimyasallar

Malzemeler	Kısaltması	Marka	Lot #
Polisülfon, 10kDa	PS	BASF Ultrason S 6010	09186867 J0
Polivinilpirolidon, 360kDa	PVP	Sigma-Aldrich	BCBH436 5V
1-Metil-2-pirolidon	NMP	Sigma-Aldrich	328634
Titanyum oksit (anataz) (10-30 nm)	TiO ₂ (10-30 nm)	NanoAmor	5420-122211
Karboksil fonksiyonel kısa çuk duvarlı karbon nanotüp (20-30 nm)	ÇDKNT-COOH (20-30 nm)	NanoAmor	1257-110314
Bovın serum Albumin	BSA	Sigma-Aldrich	SLBB347 6V
Sodyum hipoklorit	NaOCl	Tekkım	7681-52-9



Şekil 1. Nanoparçacık katkısız ve katkılı membran dökme çözeltileri (a) Katkısız, (b) TiO₂ katkılı, (c) ÇDKNT katkılı.

Nanoparçacık katkılı membranların üretimi

İnce boşluklu membranların üretiminde önceki çalışmalarımızda UF HF membranları üretmek için kullanılan, su banyosuna daldırma ile faz dönüşümü metodu uygulanmıştır (Sengur-Tasdemir vd. 2016; Genceli vd. 2017). Membran üretiminde boşluk oluşturu (bore) ve membran dökme çözeltisi (dope) azot gazı yardımıyla basınçlandırılarak sisteme verilmiştir. Membran dökme çözeltisi hızının boşluk oluşturu çözeltinin hızına oranı 2:1 olarak seçilmiştir. Spinneret adı verilen ince boşluklu yapıyı oluşturacak ekipmanda birleşen çözeltiler öncelikle birinci koagülasyon banyosuna girerek burada koagüle olmaya başlamış ve ikinci koagülasyon banyosunda solvent ve solvent olmayan sıvı arasındaki geçiş devam etmiştir. İkinci koagülasyon banyosu sonrası üretilen membranlar, membran toplama tekerleğine (son sarım) sardırılmıştır. Döküm işlemi tamamlanan membranlar, saf su içerisinde 1 gece bekletilmiş ve üretim sonrası performans iyileştirme amacı ile 4000 ppm'lik NaOCl çözeltisi içerisinde iki gün boyunca bekletilmiştir. Performans iyileştirmedeki amaç reaksiyona girmemiş PVP'nin membran matrisinden uzaklaştırılmasıdır. Nihai olarak distile su içerisine alınarak membranların karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir.

2.2 Laboratuvar ölçekli modüllerin hazırlanması

Geçirgenlik ve BSA filtrasyonu analizleri için performans iyileştirmesi gerçekleştirilen ince boşluklu membranlar kullanılarak laboratuvar ölçekli membran modülleri hazırlanmış ve bu modüllerin içerisinde yer alan membranların alanları hesaplanmıştır (Şekil 2). Membranların seçici tabakası dış yüzeyde olduğu için modüller dıştan içe çalıştırılacak şekilde silikon ile yapıştırılmıştır. Hazırlanan membran modülleri kullanılarak üç farklı

işletme basıncında saf su akıları alınmıştır. Akı hesabı için denklem 1 kullanılmıştır.



Şekil 2. Laboratuvar ölçekli modül.

$$J = \frac{V}{A * T} \quad (1)$$

J = akı (L/m².saat), V = süzüntü hacmi (L), A = alan (m²), T = zaman (saat).

2.3. Üretilen membranların yüzey karakterizasyonuna ait testler

Üretilen ince boşluklu membranların morfolojileri, FEI Quanta FEG 200 taramalı elektron mikroskobu kullanılarak karakterize edilmiş ve ÇDKNT ile TiO₂ varlığının tespiti için EDS ölçümü yapılmıştır. Zeta potansiyeli ölçümleri, Anton PAAR SurPASS elektrokinetik analiz cihazıyla gerçekleştirilmiştir. Membranların yüzey yüklerinde farklı pH değerlerinde oluşan değişimler izlenmiştir. Membranlara ait yüzey pürüzlülükleri Zygo marka optik profilometre ile belirlenmiştir. Her membran numunesi için üç farklı bölgeden örnek alınıp, yüzey pürüzlülük değerleri kaydedilmiştir. Elde edilen yüzey pürüzlülüğü değerlerinin ortalaması alınarak değerlendirilmiştir. Üretilen UF HF membranların hidrofilik özelliğini belirleyebilmek için temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Attension T200 Theta cihazı temas açısı ölçümlerinde kullanılmıştır. Her bir numuneden en az beş farklı örnek alınarak ölçümler gerçekleştirilmiştir. Membranların yüzey fonksiyonelliklerini karakterize etmek için Perkin Elmer Spektrum 100 FTIR Spektrofotometresi kullanılmıştır.

2.4. Membran performanslarının bulunması

Filtrasyon deneyleri için (geçirgenlik ve protein giderim verimi) basınçlı filtrasyon hücresi (Sterlitech) kullanılmıştır. Geçirgenlik deneyleri öncesinde üretilen membranlara saf su ile 30 dk boyunca sıkıştırma işlemi uygulanmıştır. Sıkıştırma işlemi ile membran akısının, membran matrisi içerisinde kalabilecek herhangi bir PVP ya da

solventten etkilenmesinin önlenmesi amaçlanmıştır. Sıkıştırma sonrası 3 farklı basınçta saf su akıları belirlenmiştir. Akı, denklem 1'e göre hesaplanmıştır.

Daha sonra elde edilen üç farklı akı değeri için grafik çizilerek grafiğin eğiminden geçirgenlik değerleri belirlenmiştir.

UF seviyesinde üretilmiş ince boşluklu membranların giderim performansları, bovin serum albumin (BSA) proteini (100 ppm) kullanılarak oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. 1 saat boyunca BSA çözeltisi 1 bar işletme basıncında membrandan filtre edilmiştir. Hem süzüntü hem de konsantreden numune alınarak ölçümler gerçekleştirilmiştir. Daha sonra membranlar saf su ile temizlenmiştir. Temizlenen membranlardan akı geri kazanım oranının hesaplanabilmesi için membrandan 15 dk boyunca saf su geçirilmiş ve akı değerleri hesaplanmıştır. Alınan numunelerde Lowry metodu kullanılarak protein tayini yapılmıştır. Süzüntü ve konsantredeki BSA konsantrasyonu Hach Lange DR500 UV Spektrofotometre ile ölçülmüştür. BSA protein giderimi denklem 2'ye göre hesaplanmıştır.

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) * 100 \% \quad (2)$$

R: giderim (%), C_p : süzüntü konsantrasyonu (ağırlıkça %), C_f : besleme konsantrasyonu (ağırlıkça %).

Protein giderimi dışında UF seviyesindeki ince boşluklu membranların akı geri kazanım oranları (FRR) (%), toplam tıkanma oranları (R_t) (%); geri dönüştürülebilir (R_r) ve geri dönüştürülemez (R_{ir}) tıkanma oranları (%) sırasıyla denklem 3, 4, 5, 6 ve 7'ye göre hesaplanmıştır (Vatanpour vd. 2012):

$$FRR(\%) = \frac{J_{W,2}}{J_{W,1}} * 100 \quad (3)$$

$$R_t = \left(1 - \frac{J_p}{J_{W,1}}\right) * 100 \quad (4)$$

$$R_r = \left(\frac{J_{W,2} - J_p}{J_{W,1}}\right) * 100 \quad (5)$$

$$R_{ir} = \left(\frac{J_{W,1} - J_{W,2}}{J_{W,1}}\right) * 100 \quad (6)$$

$$R_t = R_r + R_{ir} \quad (7)$$

$J_{W,2}$ =temizlenen membran için su akısı, $J_{W,1}$ =su akısı
 J_p =protein çözeltisi için akı, R_t =toplam tıkanma oranı (%), R_r =geri dönüştürülebilir tıkanma oranı (%), R_{ir} =geri dönüştürülemez tıkanma oranı (%).

2.5. Üretilen membranların mekanik dayanımının belirlenmesi

İnce boşluklu membranların mekanik dayanımlarını belirleyebilmek için SII DMS 6100 exstar dinamik mekanik analiz cihazı kullanılmıştır. Her membran örneği için üç farklı noktadan numune alınarak ölçümler tekrarlanmış ve bunların ortalamaları alınmıştır. Kopma mukavemeti, uzama katsayısı ve Young modülü (8, 9, 10) aşağıda verilen denklemlere göre hesaplanmıştır (Şengür 2013).

$$\text{Kopmamukavemeti} = \frac{F}{A_0} \quad (8)$$

$$\text{Uzama katsayısı} = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (9)$$

$$\text{Young Modülü (E)} = \frac{\text{Kopma mukavemeti}}{\text{Uzama katsayısı}} \quad (10)$$

F: örneğe uygulanan kuvvet (N)

A_0 : uzamadan önce örneğin kesit alanı

ΔL : uygulanan maksimum kuvvetteki yer değiştirme miktarı (mm)

L_0 : başlangıç anındaki numunenin uzunluğu

2.6. Nanoparçacık katkılı UF HF membranların optimizasyonu

Üretilen membranlar ve membran çekme (spinning) parametreleri

Çalışma öncesi katkısız ince boşluklu membranlar optimize edilmiş ve optimizasyon sonucu % 16 PS, % 10 PVP 360, % 74 NMP kompozisyonunda hazırlanan çözelti kullanılarak membranların üretimine karar verilmiştir (Sengur-Tasdemir vd. 2016). Çalışma çerçevesinde nanoparçacık katkılı UF HF membranlar, katkısız membranların optimizasyonu sonucu belirlenen membran çekme parametreleri (koagülasyon banyosu sıcaklığı 45 °C, hava boşluğu mesafesi 0 cm, 330 rpm çekme hızı) kullanılarak faz

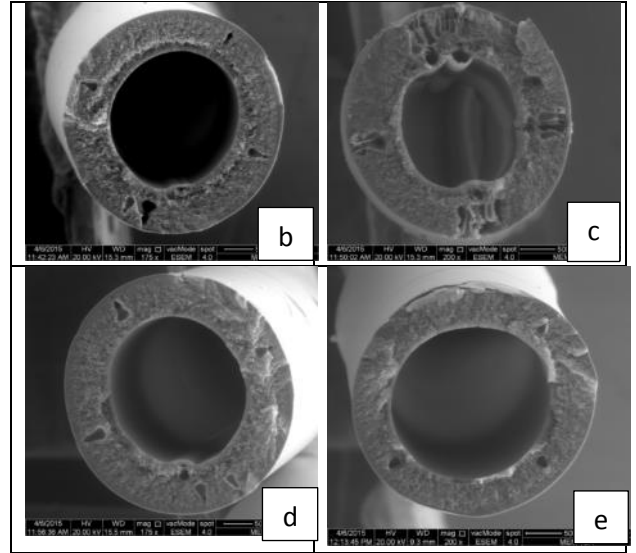
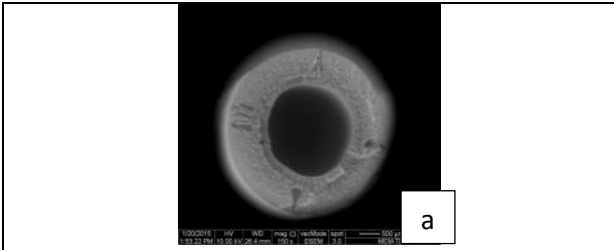
dönüşümü metodu ile üretilmiştir. Nanoparçacık katkısının membran performansı üzerindeki etkisini belirleyebilmek için katkısız ince boşluklu UF membranlar, referans membran olarak üretilmiştir. Nanoparçacık içeren membranların üretimi için katkısız membran çözeltisi içerisine dört farklı konsantrasyonda (% 0.01; % 0.05; % 0.2; % 0.5) TiO_2 ve ÇDKNT ilave edilerek membran döküm çözeltileri hazırlanmıştır. Nanoparçacık ilavesi yapılan membranlarda solvent miktarı aynı oranda azaltılmıştır (Genceli vd. 2017).

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. SEM görüntüleri

Üretilen membranlara ait SEM görüntüleri Şekil 3 ve Şekil 4'te verilmiştir. Nanoparçacık olarak destek tabakasına TiO_2 ilavesi ile üretilen membranların yapısı, saf membranların yapısına benzer süngerimsi bir özellik göstermiştir. TiO_2 ilavesinin artması ile kısa parmaklı yapılar az da olsa izlenmiştir. Elde edilen bu sonuçlar Razmjou vd. (2012) tarafından yapılmış olan çalışma sonuçları ile benzerlik göstermektedir.

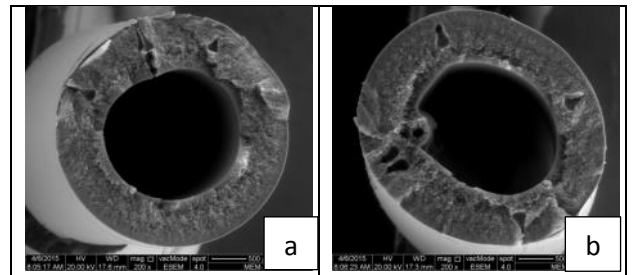
20-30 nm dış çapa sahip ÇDKNT katkısı ile birlikte membranların süngerimsi yapısında bir değişiklik gözlenmemiş olup % 0.2 ÇDKNT konsantrasyonu hariç diğer membranlarda birkaç tane mikrogözenek belirlenmiştir (Genceli vd., 2017). Literatürdeki verilere göre ÇDKNT katkısı ile birlikte membranlarda makrogözeneklerin azaldığı ve morfolojinin süngerimsi yapı özelliğinde olduğu yönündedir. Karboksil fonksiyonel özelliğe sahip olan ÇDKNT, membran döküm çözeltisinin viskozitesini arttırmakta ve bu nedenle geciktirilmiş karışım elde edilmektedir (Şengür vd. 2015, Wang vd. 2015).

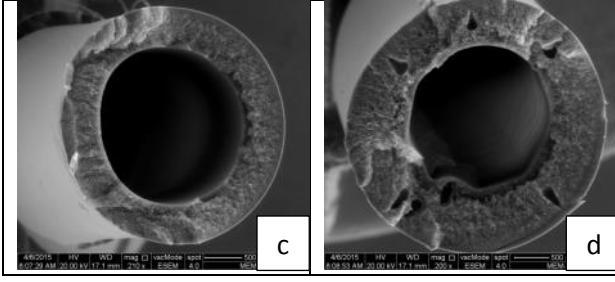


Şekil 3. a) Katkısız, b) % 0.01, c) % 0.05, d) % 0.2, e) % 0.5 TiO_2 katkılı ince boşluklu membranlara ait SEM görüntüleri.

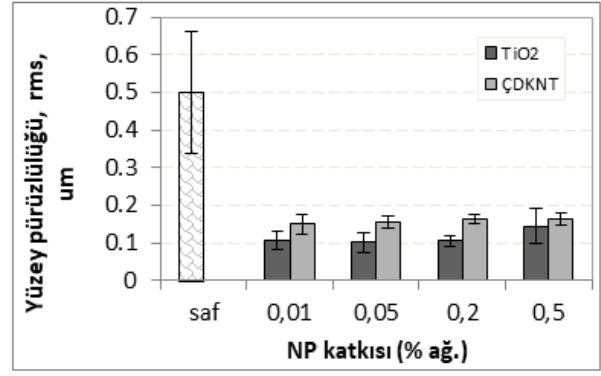
Nanoparçacık olarak destek tabakasına TiO_2 ilavesi sonucu membranlar saf membranlarda olduğu gibi genel anlamda süngerimsi yapı göstermeye devam etmişler ancak % 0.05 TiO_2 katkısı ile üretilen membranların çevresinde (4 tarafında) parmaklı yapı gözlemlenmiştir.

Membranlarda yapılan EDS ölçümü sonuçlarına göre ÇDKNT eklentisi ile birlikte membran matrisi içerisindeki karbon elementi miktarı incelenmiştir. Buna göre karbon yüzdesi % 0.01 - % 0.5 konsantrasyonları arasında sırasıyla % 5.61, % 16.16, % 10.54 ve % 10.13 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar ÇDKNT'nin belirli bir konsantrasyondan sonra membran matrisinde tutunamaması ya da agglomer olmasına alakalı olabilir. Öte yandan TiO_2 'nin varlığı EDS haritalaması yapılarak gösterilmiştir (Şekil 5) ve TiO_2 'nin homojen bir dağılım sergilediği görülmüştür.

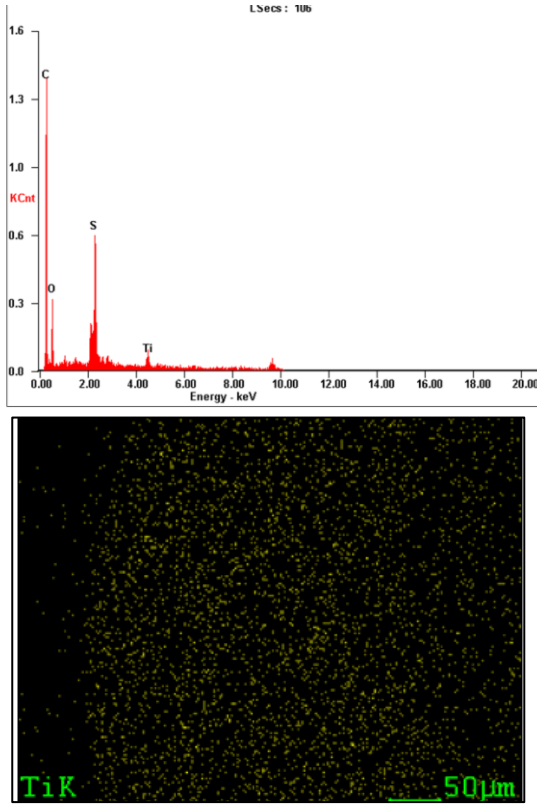




Şekil 4. 20-30 nm dış çapa sahip a) % 0.01, b) % 0.05, c) % 0.2, d) % 0.5 ÇDKNT katkıli ince boşluklu membranlara ait SEM görüntüleri.



Şekil 6. Üretilen membranlara ait yüzey pürüzlülüğü değerleri.



Şekil 5: TiO₂ katkıli membrana ait EDS haritalama görüntüleri

Yüzey pürüzlülüğü

Yüzey pürüzlülüğü, membranların geçirgenlik performansı ve antitıkanma özellikleri ile yakından ilgilidir. Üretilen membranlara ait yüzey pürüzlülüğü değerleri Şekil 6'da verilmektedir. Saf membrana ait yüzey pürüzlülüğü değeri $0.5 \pm 0.15 \mu\text{m}$ iken TiO₂ nanoparçacık katkıli membranlarda bu değer 0.1-0.2 μm arasında değişmektedir.

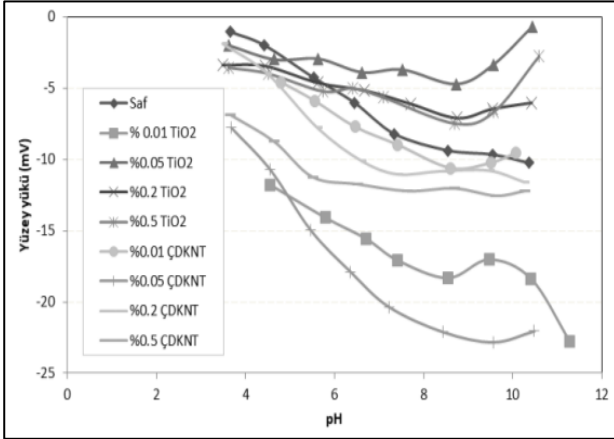
Literatürde ÇDKNT katkıli membranlar atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile incelenmiş ve yüzey pürüzlülüğü değerinin ÇDKNT katkısı ile birlikte azaldığı belirlenmiştir (Zhang vd. 2014). Yapılan çalışmada konsantrasyon artışına bağlı olarak elde edilen yüzey pürüzlülüğü değerlerinde bir değişim eğilimi izlenmemiştir. Elde edilen veriler çerçevesinde nanoparçacık katkısının, yüzey pürüzlülüğü değerini, saf membranlara oranla azaltma eğiliminde olduğu sonucuna varılmıştır. Ancak kullanılan bütün nanoparçacıklar, konsantrasyon artışıyla birlikte aynı eğilimi göstermemiştir. ÇDKNT katkısı ile üretilen membranlar, TiO₂ katkısı ile üretilen membranlarla kıyaslandığında, TiO₂ katkıli membranların yüzey pürüzlülüğünün daha düşük değerlerde olduğu belirlenmiştir. Çalışma çerçevesinde elde edilen veriler literatür ile uyumlu olarak belirlenmiştir.

Yüzey yükü

Üretilen membranlara ait yüzey yükü değerleri Şekil 7'de verilmektedir. Genel eğilim olarak pH arttıkça membranların yüzey yükü daha negatif hale gelmiştir. % 0.01 oranında nanoparçacık katkıli membranların yüzey yükü değeri, pH artışı ile negatif yönde değişimini sürdürmüştür. % 0.05 oranında TiO₂ nanoparçacık katkıli membran, pH artışına bağlı olarak önce negatif yönde değişim gösterirken pH 9'dan sonra pozitif yönde değişim göstermiştir. % 0.2 oranında TiO₂ nanoparçacık katkıli membranlarda ise saf membrana yakın yüzey yükü değerleri belirlenmiştir. Bu membranlarda da saf membranlarda olduğu gibi pH değeri arttıkça

negatif eğilim izlenirken pH 10'dan sonra pozitif değerlere doğru bir yönelme izlenmiştir.

% 0.01 oranında ÇDKNT katkıli membranlarda yüzey yükü değerleri, nanoparçacık katkısiz membrana göre daha pozitive yaklaştığı belirlenmiştir. Karboksil gruplar negatif yüklüdür (Zhu vd. 2015). Bu sebeple karboksil (COOH) fonksiyonel ÇDKNT katkıli membranların negatif yüklü çıkması, membranın içermiş olduğu fonksiyonel grup ile açıklanabilir. Veerababu vd. (2014), yaptıkları bir çalışmada, yüzeyde daha fazla -COOH grubunun bulunması ile membranların yüzey yükünün daha negatif olduğunu göstermiştir. Bazı durumlar hariç, saf membrana göre bu negatif değer yüksek olması, yüzeyde ÇDKNT'nin varlığının göstergesi olarak açıklanabilmektedir. Lee vd. (2007) farklı fonksiyonellikteki KNT'lerin polar ve polar olmayan sıvılardaki dispersiyonunu inceledikleri çalışmalarında, pH 7'de karboksil fonksiyonel ÇDKNT'lerin negatif yüzey yükü sergilediğini gözlemlemiştir. Bu çalışma çerçevesinde elde edilen bulgular literatür ile uyumaktadır.



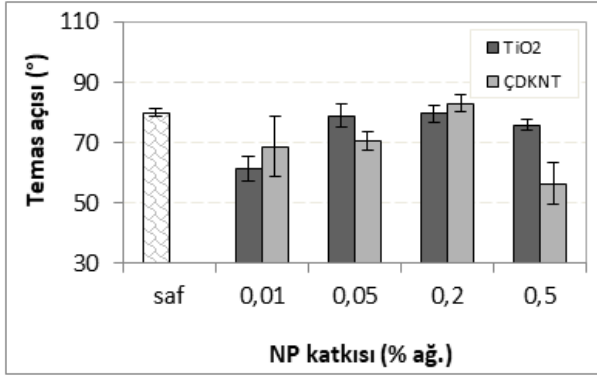
Şekil 7. Üretilen membranlara ait yüzey yükü değerleri.

Temas açısı

ÇDKNT ve TiO₂ nanoparçacık katkıli membranların temas açısı sonuçları Şekil 8'de verilmektedir. Sonuçlara bakıldığında temas açısı değerlerinde sistematik bir artış ya da azalış izlenmemiştir. Bu çalışma çerçevesinde üretilen membranlarda nanoparçacık katkısı ile birlikte membranların hidrofilik özelliğinde düzenli bir artış gözlemlenmemiştir. Bu durum nanoparçacıkların

yüzeye homojen olarak dağılamaması veya agrege olması ile açıklanabilmektedir.

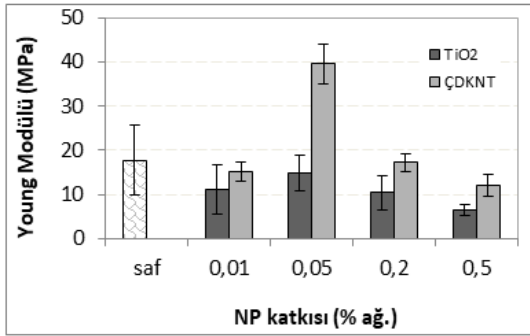
Yu vd. (2009) yaptıkları çalışmalarında sol-jel ya da karışım (blend) metodu uygulayarak ürettikleri TiO₂ katkıli membranlarda, belirli bir TiO₂ konsantrasyonuna kadar (%1) membranların hidrofilik özelliğinde artışın izlendiğini belirlemiştir. Bunun nedeni, hidroksil grubu içeren TiO₂ nanoparçacıkların hidrofilik özellikte olması ve membran yüzeyine adsorbe olup membranın hidrofilik özelliğini arttırması olarak açıklanmıştır. Ayrıca konsantrasyon arttıkça TiO₂ nanoparçacıklarının agrege olması sebebiyle bu özelliklerini sergileyemedikleri belirtilmiştir. Razmjou vd. (2012), TiO₂ nanoparçacıkları kimyasal ve mekanik olarak modifiye etmiş ve kimyasal olarak modifiye edilen TiO₂ nanoparçacık katkısı ile üretilen membranların en hidrofilik özellikte olduğunu göstermiştir. Çalışma çerçevesinde üretilen membranlarda TiO₂ katkısı ile birlikte membranların hidrofilik özelliğinde düzenli olarak bir artış gözlemlenmemesinin nedeni, TiO₂'nin yüzeye homojen olarak dağılmaması veya agrege olması ile açıklanabilir. Literatür verilerine göre ÇDKNT katkısı ile birlikte membranların hidrofilik özelliğinde artış gözlemlenmiştir. Hidrofilik özellikteki ÇDKNT'lerin faz ayrımı sırasında membran yüzeyine doğru ilerlediği görüşü literatürde yer almaktadır. Membran içerisine yerleşmiş ÇDKNT'lerin bu sayede hidrofilik özelliği arttırdığı, aynı zamanda da membran kirlenmesini azalttığı belirtilmektedir (Yin vd. 2013). Bu çalışmada ÇDKNT (20-30 nm'lik dış çapa sahip) kullanılarak üretilen membranlarda, temas açısı değerinde belirgin bir değişim izlenmemiştir. ÇDKNT'lerin membran matrisi içerisinde hapsolmesi sonucu beklenen etkinin görülmediği, ayrıca agregasyonun da önemli ölçüde temas açısı değerlerini etkilediği düşünülmektedir.



Şekil 8. Üretilen membranlara temas açısı değerleri.

Mekanik dayanıklılık

Stereo mikroskop sonuçlarına göre membranlara ait iç çap, dış çap, ve et kalınlık değerleri Çizelge 2’de verilmiştir. Bu değerler, mekanik dayanım testi için kullanılmıştır. Üretilen membranlara ait mekanik dayanım sonuçları Şekil 9’da verilmektedir. TiO₂ katkılı membranların mekanik dayanımları % 0.05’lik konsantrasyonda, bir miktar artmakla beraber genel olarak 0.05 ÇDKNT hariç diğer nanoparçacık katkılı membranlarda mekanik dayanım değerleri saf membrana göre belirgin bir artış göstermemiştir. Membranların mekanik dayanımları, nanoparçacık konsantrasyonu dışında bu nanoparçacığın membran matrisi içerisinde dağılımı ve uyumluluğuna bağlıdır (Zhang vd. 2014). Çalışma çerçevesinde üretilen membranlarda belirlenen mekanik dayanım değerlerinin düzgün bir değişim göstermemesi, nanoparçacıkların düzgün dağıtılamamış olması ile açıklanabilir.



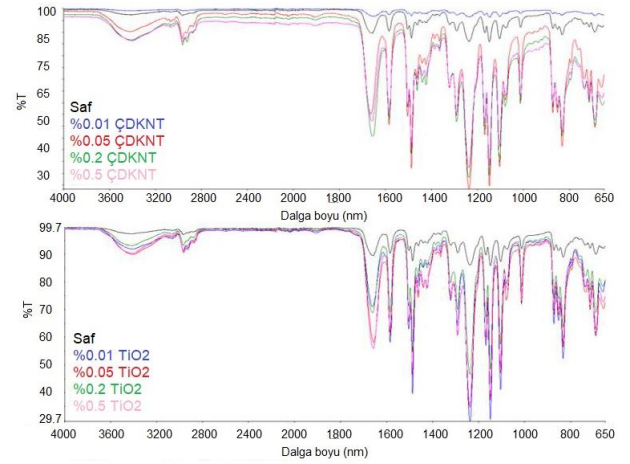
Şekil 9: Mekanik dayanım sonuçları.

Çizelge 2. Membranlara ait iç, dış çap ve etkin membran kalınlığı değerleri

Nanoparçacık türü	Nanoparçacık konsantrasyon (%)	0.01	0.05	0.2	0.5
ÇDKNT (20-30 nm)	Dış çap (mm)	1.21	1.08	1.06	1.28
	İç çap (mm)	0.72	0.73	0.71	0.76
	Etkin membran kalınlığı (mm)	0.24	0.18	0.18	0.25
TiO ₂ (10-30 nm)	Dış çap (mm)	1.24	1.22	1.27	1.29
	İç çap (mm)	0.71	0.73	0.68	0.81
	Etkin membran kalınlığı (mm)	0.29	0.24	0.29	0.27

FTIR

Nanoparçacık katkılı membranlara ait FTIR sonuçları Şekil 10’da verilmektedir. Yapılan inceleme sonucu, nanoparçacık katkılı membranlarda, saf membranda görülen piklerin hepsi izlenmiştir. Bunun dışında ÇDKNT’lerin fonksiyonel COOH grubu içerisindeki C=O piki 1730 cm⁻¹ beklenilmektedir (Li vd. 2013). Çalışma çerçevesinde literatür ile uyumlu olarak bu pikler FTIR sonuçlarında izlenmiştir.

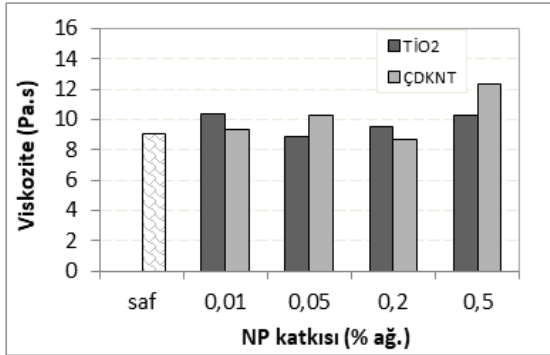


Şekil 10. üst) (ÇDKNT), alt) TiO₂ nanoparçacık katkılı membranlara ait FTIR spektrumu.

Viskozite ölçümleri

Viskozite ölçüm sonuçları (Şekil 11), membran döküm çözeltisi içerisine nanoparçacık ilave edilmesi sonucunda düşük oranlarda değişimlerin olduğunu göstermiştir. % 0.05 oranında TiO₂ nanoparçacık katkılı membran çözeltisinin viskozitesi, saf membrana oranla daha düşük olarak belirlenmiştir. Membran döküm çözeltisine eklenen nanoparçacık oranı % 0.5 olduğu zaman, viskozite değerlerinde saf membrana göre bir artış belirlenmiştir. Ancak bu artışın düşük oranlarda olduğu izlenmiştir.

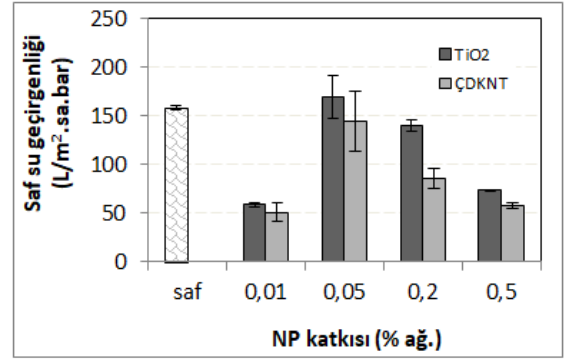
Literatüre göre viskozitenin artmasına neden olan başlıca etmen polimer ya da gözenek yapıcı malzemenin konsantrasyonu veya türünün değişmesidir. Fakat KNT katkısı ile birlikte az da olsa viskozite de bir artış görülmüştür (Yin vd. 2013). Sengur vd. (2015) farklı fonksiyonellikte ÇDKNT kullanarak yaptıkları çalışmalarında, farklı fonksiyonelliklerin çözelti viskozitesini farklı şekilde etkileyebileceğini göstermiştir. ÇDKNT katkısı ile birlikte viskozitede meydana gelen artışın, ÇDKNT'lerin yüksek en-boy oranlarına ve ÇDKNT ile polimer ağının, birleşik zincir yapısı oluşturmaya bağlı olduğu bilinmektedir. Ayrıca ÇDKNT'lerin viskoziteyi arttırması sonucu faz ayırımı yavaşlattığı ve bu sayede makrogözenek oluşumunu azaltıp membran morfolojisinde süngerimsi yapıyı arttırdığı bilinmektedir (Yin vd. 2013). TiO₂ nanoparçacık için literatürde faz ayırımı arttırdığı ve moleküler difüzyonu azalttığı belirtilmektedir (Razmjou vd. 2012).



Şekil 11: Viskozite ölçümleri.

Geçirgenlik sonuçları

Şekil 12'ye göre katkısız membranda 158.41 L/m².sa.bar olarak belirlenen geçirgenlik değeri % 0.01 oranında nanoparçacık katkısı sonucu üretilen membranlarda saf membrana göre oldukça düşük değerler almıştır. Geçirgenlik değeri % 0.05 oranında TiO₂ katkılı membranda 169.40 L/m².sa.bar, % 0.2 oranında TiO₂ katkılı membranda 139.82 L/m².sa.bar ve % 0.5 oranında TiO₂ katkılı membranda ise 73.64 L/m².sa.bar olarak belirlenmiştir.



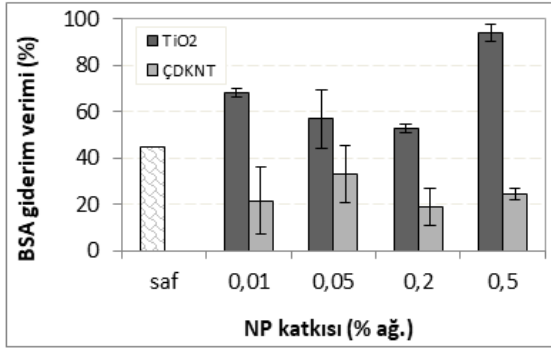
Şekil 12: Saf su geçirgenliği sonuçları.

TiO₂ nanoparçacık katkılı membranların geçirgenlikleri, % 0.05 ve % 0.2 TiO₂ nanoparçacık katkılı membran hariç hepsinde saf membrana kıyasla çok daha düşük değerler almıştır.

Membranların saf su akışı genellikle membran gözenekliliğine, gözeneklerin membran matrisi içerisinde birbiriyle bağlantılı olup olmadığına, yüzey gözenek çapına ve membranların hidrofiliğine bağlıdır (Yin vd. 2013). Yapılan çalışmalarda farklı fonksiyonelliğe sahip ÇDKNT'lerle üretilen membranlarda, farklı fonksiyonelliklerin membranların saf su geçirgenliklerini farklı şekilde etkilediği izlenmiştir. Karboksil ÇDKNT katkısı ile geçirgenlikte önce azalış, konsantrasyon artışı ile birlikte artış göstermiş; hidroksil fonksiyonelliğe sahip ÇDKNT'lerde ise artmıştır (Şengür vd. 2015). Çalışmada üretilen membranlarda sadece karboksil fonksiyonelliğe sahip ÇDKNT'ler kullanılmıştır. Bu nedenle genel anlamda karboksil fonksiyonelliğine sahip membranlarda geçirgenlik değerlerinin düşük izlenmesi, literatürle uyum göstermektedir; ancak konsantrasyon artışı ile birlikte saf membranın değerlerinin üstünde bir artış gözlemlenmemesi literatürle uyumsuzdur.

BSA Giderimi

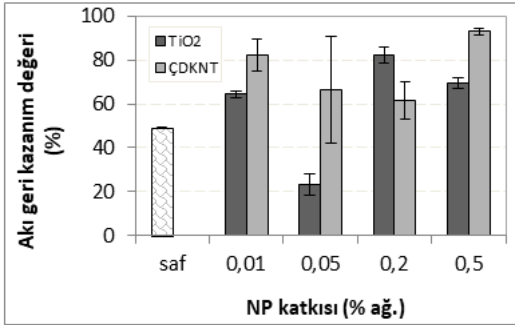
Üretilen membranlara ait BSA proteini giderim verimi ile ilgili sonuçlar Şekil 13'de verilmektedir. Saf membranla kıyaslandığında tüm TiO₂ nanoparçacık katkılı membranlarda BSA giderim verimleri daha yüksek değerlerde ölçülmüştür. ÇDKNT katkılı membranlarda ise bu değer saf membrana göre düşük olarak belirlenmiştir.



Şekil 13: BSA giderim verimleri.

Antitıkanma sonuçları

Membranların antitıkanma özelliklerini belirleyici unsurlar akı geri kazanım oranları, toplam tıkanma ve toplam tıkanma içerisinde geri dönüştürülebilir ve geri dönüştürülemez tıkanma yüzdeleri ve bunlara ait sonuçların değerlendirilmesidir. Antitıkanma özelliklerini belirlemek için BSA proteini süzülerek, BSA proteininin giderim verimleri belirlenmiş ve membranların performansları değerlendirilmiştir. Ayrıca tekrar saf su akısına bakılıp kirlilik sonucunda ilk performansına ne kadar geri dönebildiği de incelenmiştir. Şekil 14’de üretilen membranların akı geri kazanımına ait sonuçlar verilmiştir.



Şekil 14: Akı geri kazanım oranları.

% 0.05 TiO₂ nanoparçacık katkısı ile üretilen membranlar hariç diğer tüm membranlarda nanoparçacık katkısı ile birlikte akı geri kazanım yüzdelerinde saf membranlara göre artış izlenmiştir. % 0.05 oranında TiO₂ nanoparçacık katkısı ile üretilen membranlar ilk performanslarına geri dönmekte saf membrana göre daha etkisiz kalmıştır.

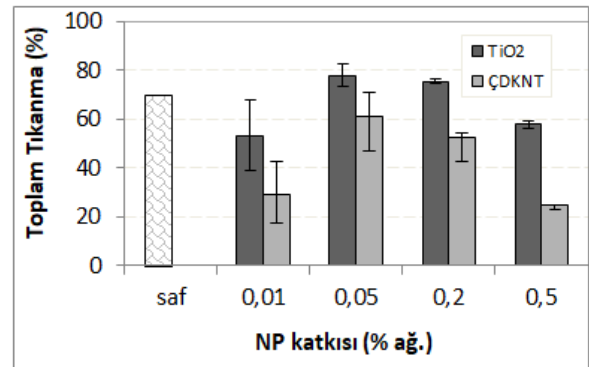
% 0.01 nanoparçacık katkısı ile birlikte membranların akı geri kazanım yüzdelerinde saf membranlara göre artış izlenmiştir. Saf membranın

akı geri kazanım oranı % 49.31 iken nanoparçacık katkısı ile birlikte en yüksek akı geri kazanım oranı % 92.97 ile % 0.5 oranında 20-30 nm’lik ÇDKNT katkılı membranlarda elde edilmiştir ve saf membranla kıyaslandığında akı geri kazanım oranındaki iyileşme % 88.6 olarak hesaplanmıştır.

Üretilen membranlara ait toplam tıkanma oranları Şekil 15’te verilmiştir. % 0.05 ve % 0.2 oranında membrana göre TiO₂ membranlarda toplam tıkanma (sırasıyla % 77.83 ve % 75.46) daha fazla görülmüştür. Tıkanma eğilimleri geçirgenlik değerleriyle paralellik göstermiştir.

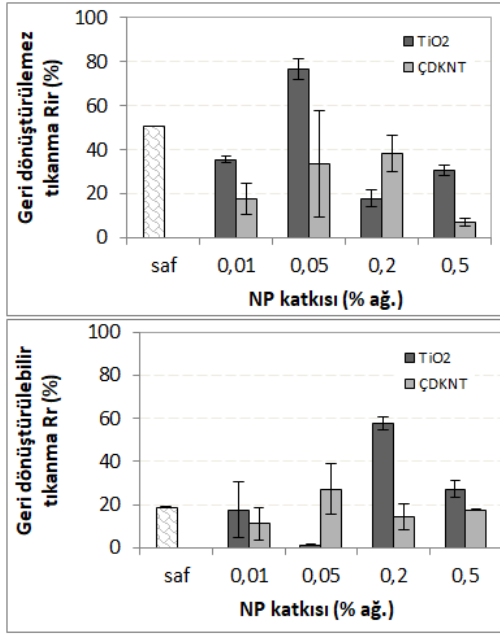
ÇDKNT nanoparçacık katkısı ile birlikte saf membrana göre toplam tıkanma oranında azalma izlenmiştir.

Üretilen membranlara ait geri dönüştürülemez ve geri dönüştürülebilir tıkanma oranları Şekil 16’da verilmiştir. Membranların toplam tıkanma oranları içinde geri dönüştürülemez (R_{ir}) tıkanma oranı daha baskın olarak görülmesine rağmen % 0.2 oranında TiO₂ nanoparçacık katkılı ince boşluklu membranda geri dönüştürülebilir (R_r) tıkanma oranlarının nispeten yüksek çıkması bu membranlarda gözenek tıkanmasının daha az olması ile açıklanabilmektedir.



Şekil 15: Toplam tıkanma oranları.

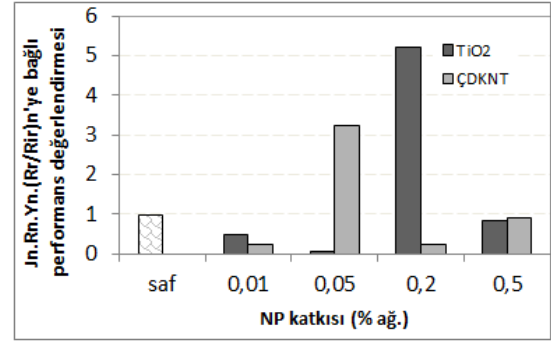
Toplam tıkanma oranları incelendiğinde, saf membrana göre ÇDKNT katkılı membranların hem saf membranlara hem de TiO₂ katkılı membranlara oranla daha düşük tıkanma eğilimi göstermesi ÇDKNT katkılı membranların tıkanmanın önlenmesi amacı ile kullanılmasının iyi bir seçenek olabileceğini göstermiştir.



Şekil 16: Üretilen membranlara ait a) geri dönüştürülemez (Rr) b) geri dönüştürülebilir (Rr) tıkanma oranları.

4. Sonuç ve Değerlendirme

Belirlenen çapta ÇDKNT ve TiO₂ nanoparçacık katkı membranların üretilmesi için dört farklı konsantrasyon değeri (ağırlıkça % 0.01, % 0.05, % 0.2, % 0.5) denenmiştir. Üretilen bu ince boşluklu membranların karakterizasyonu ve performans sonuçlarını görebilmek için; vizkozite, SEM, geçirgenlik, FTIR, yüzey yükü, yüzey pürüzlülüğü, temas açısı, mekanik dayanımı ve anti tıkanma denemeleri gerçekleştirilmiştir. Nanoparçacık katkı ve katkısız membranlar, aynı üretim koşullarında üretilerek kendi içlerinde karşılaştırılmıştır. Elde edilen verilerin saf membrana göre değerlendirilebilmesi için geçirgenlik, Young modülü, BSA giderim değerleri geri dönüştürülebilir /geri dönüştürülemez tıkanma oranları saf membran performansına göre normalize edilmiştir (Şengür-Taşdemir vd. 2016). Şekil 17'de nanoparçacık katkı membranlara ait geçirgenlik, Young modülü ve BSA giderim verilerine ve R_r/R_{ir} oranlarına bağlı olarak yapılan performans değerlendirme sonuçları yer almaktadır.



Şekil 17. Nanoparçacık katkı membranlara ait geçirgenlik, Young modülü ve BSA giderim verimliliği ve R_r/R_{ir} oranlarına bağlı olarak yapılan normalizasyon sonuçları.

Nanoparçacık katkı membranlara ait geçirgenlik, Young modülü ve BSA giderim verimliliği ve R_r/R_{ir} oranlarına bağlı olarak yapılan normalizasyon sonuçları incelendiğinde ÇDKNT için % 0.05, TiO₂ için ise % 0.2 konsantrasyon değerleri hariç üretilen diğer membranların performansları saf membrana kıyasla daha düşük çıkmıştır. 20-30 nm'lik çapa sahip olan ÇDKNT katkı membranda en iyi performansı, % 0.05 oranında saf membrana oranla 3.2 kat fazla bir performans göstermiştir. TiO₂ katkı ince boşluklu membranlarda ise en iyi performans % 0.2 oranında TiO₂ katkısı ile üretilen membranlarda saf membrana göre 5.2 kat fazla olarak belirlenmiştir.

Performans değerlendirme sonuçlarına göre saf membrana kıyasla nanoparçacık (ÇDKNT, TiO₂) katkı membranların en iyi performansı gösterdikleri katkı oranının farklılık gösterdiği görülmüş olup, bu konsantrasyonlar ÇDKNT için % 0.05 iken TiO₂ için % 0.2 olarak belirlenmiştir. Ayrıca nanokompozit membranların performansları Young modülü, BSA giderim verimi, geçirgenlik, tıkanma oranlarına (geri dönüştürülebilir ve geri dönüştürülemez tıkanma) göre normalize edildiği zaman TiO₂ katkı membranların, ÇDKNT membranlara oranla daha iyi performans sergiledikleri belirlenmiştir.

Teşekkür

Bu çalışma 113Y359 no'lu TÜBİTAK destekli proje kapsamında gerçekleştirilmiştir. TÜBİTAK'a katkılarından dolayı teşekkür ederiz.

5. Kaynaklar

- Aslan, M., 2016. Membran Teknolojileri. T.C Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 286.
- Buonomenna, M.G., 2013. Nano-enhanced reverse osmosis membranes. *Desalination*, **314**, 73–88.
- Chou, W.L. and Yang, M.C., 2005. Effect of take-up speed on physical properties and permeation performance of cellulose acetate hollow fibers. *Journal of Membrane Science*, **250**, 259-267.
- Genceli, E.A., Sengur-Tasdemir, R., Urper, G.M., Gumrukcu, S., Guler-Gokce, Z., Dagli, U., Turken, T., Sarac, A.S. and Koyuncu, I., 2017. Effects of carboxylated multi-walled carbon nanotubes having different outer diameters on hollow fiber ultrafiltration membrane fabrication and characterization by electrochemical impedance spectroscopy. *Polymer Bulletin*, DOI 10.1007/s00289-017-2155-3.
- Goh, P.S., Ismail, A.F. and Ng, B.C., 2013. Carbon nanotubes for desalination: Performance evolution and current hurdles. *Desalination*, **308**, 2-14.
- Han, L.F., Xu, Z. L., Yu, L.Y., Wei, Y.M. and Cao, Y., 2010. Performance of PVDF/Multinoparticles composite hollow fibre ultrafiltration membranes. *Iranian Polymer Journal*, **19** (7), 553-565.
- Lee, J., Kim, M., Hong, C.K. and Shim, S.E., 2007. Measurement of the dispersion stability of pristine and surface-modified multiwalled carbon nanotubes in various nonpolar and polar solvents. *Measurement Science and Technology*, **18**, 12,3707–3712.
- Li, R., Wang, X., Ji, Z., Sun, B., Zhang, H., Chang, C.H., Lin, S., Meng, H., Liao, Y.P., Wang, M., Li, Z., Hwang, A.A., Song, T.B., Xu, R., Yang, Y., Zink, J.I., Nel, A.E. and Xia, T., 2013. Surface Charge and Cellular Processing of Covalently Functionalized Multiwall Carbon Nanotubes Determine Pulmonary Toxicity. *ACS Nano*, **7**, 3, 2352–2368.
- Loh, C.H., Wang, R., Shi, L. and Fane, A.G., 2011. Fabrication of high performance polyethersulfone UF hollow fiber membranes using Pluronic block copolymers as pore forming additives. *Journal of Membrane Science*, **380**, 111-123.
- Lonsdale, H.K., 1982. The growth of membrane technology. *Journal of Membrane Science*, **10**, 81-181.
- Mishra, A.K. and Ramaprabhu, S., 2011. Functionalized graphene sheets for arsenic removal and desalination of sea water. *Desalination*, **282**, 39–45.
- Ng, L.Y., Mohammad, A.W., Leo, C.P. and Hilal, N., 2010. Polymeric membranes incorporated with metal/metal oxide nanoparticles: A comprehensive review. *Desalination*, doi: 10.1016/j.desal.2010.11.033.
- Pendergast, M.T.M. and Hoek, E.M.V., 2011. A review of water treatment membrane nanotechnologies. *Energy Environ. Sci.*, **4**, 1946.
- Razmjou, A., Resosudarmo, A., Holmes, R.L. and Li, H., 2012. The effect of modified TiO₂ nanoparticles on the polyethersulfone ultrafiltration hollow fiber membranes. *Desalination*, **287**, 271-280.
- Sengur-Tasdemir, R., Urper, G.M., Turken, T., Genceli, E.A., Tarabara, V.V. and Koyuncu, I., 2016. Combined effects of hollow fiber fabrication conditions and casting mixture composition on the properties of polysulfone ultrafiltration membranes. *Separation Science and Technology*, **51**:12, 2070-2079.
- Sengur, R., Lannoy, C.F., Türken, T., Wiesner, M. And Koyuncu, İ., 2015. Fabrication and characterization of hydroxylated and carboxylated multiwalled carbon nanotube/polyethersulfone (PES) nanocomposite hollow fiber membranes. *Desalination*, **359**, 123–140.
- Şengür, R. 2013. Fabrication and Characterization of Polyethersulfone (PES)/Multiwalled Carbon Nanotube Hollow Fiber Ultrafiltration Membranes. İstanbul Teknik Üniversitesi Yüksek lisans tezi.
- Vatanpour, V., Madaeni, S. S., Moradian, R., Zinadini, S. and Astinchap, B., 2012. Novel antibiofouling nanofiltration polyethersulphone membrane fabricated from embedding TiO₂ coated multiwalled carbon nanotubes. *Separation and Purification Technology*, **90**, 69–82.
- Veerababu, P., Vyas, B.B., Singh, P.S. and Ray, P., 2014. Limiting thickness of polyamide–polysulfone thin-film-composite nanofiltration membrane. *Desalination*, **346**, 19–29.
- Wang, J., Lang, W. Z., Xu, H. P., Zhang, X. and Guo, Y. J., 2015. Improved poly(vinyl butyral) hollow fiber membranes by embedding multi-walled carbon nanotube for the ultrafiltrations of bovine serum albumin and humic acid. *Chemical Engineering Journal*, **260**, 90–98.
- Weyl, P.K., 1967. Recovery of demineralized water from saline waters”, US Patent,US3340186.
- Yin, J., Zhu, G. and Deng, B., 2013. Multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) / polysulfone (PSU) mixed matrix

hollow fiber membranes for enhanced water treatment.

Journal of Membrane Science, **437**, 237–248.

Yu, L.Y., Shen, H.M. and Xu, Z.L., 2009. PVDF–TiO₂ Composite Hollow Fiber Ultrafiltration Membranes Prepared by TiO₂ Sol–Gel Method and Blending Method.

Journal of Applied Polymer Science, **113**, 1763–1772.

Zhang, X., Wang, D.K., Lopez, D.R.S and Costa, J.C.D., 2014. Fabrication of nanostructured TiO₂ hollow fiber photocatalytic membrane and application for wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, **236**, 314–322.

Zhu, W.P., Gao, J., Sun, S.P., Zhang, S. and Chung, T.C., 2015. Poly(amidoamine) dendrimer (PAMAM) grafted on thin film composite (TFC) nanofiltration (NF) hollow fiber membranes for heavy metal removal. *Journal of Membrane Science*, **487**, 117-126.