

## Biyokompozit membran ile yağlı atık suların saflaştırılması

Filiz UĞUR NİGİZ<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Çanakkale.

e-posta: filiz.ugur@comu.edu.tr. ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-0509-8425>

Geliş Tarihi: 24.07.2022

Kabul Tarihi: 11.11.2022

### Öz

#### Anahtar kelimeler

Biyokompozit membran; Halosit nanotüp, Polilaktik asit membran; Soya yağı ayırımı

Bu çalışmada, biyobozunur polilaktik asit polimerinin yağ-su ayırımıdaki performansı incelenmiştir. Çalışma kapsamında membranlar hazırlanmış ve vakum filtrasyon işlemi uygulanmıştır. Membranın yağ ve suya olan ilgisi, yağ ve su içindeki şişme testleriyle belirlenmiştir. Membranın hidrofilitasını arttırmak ve performansını iyileştirmek için içine halosit nanotüp (HNT) eklenmiş ve nanokompozit haline getirilmiştir. Membranın yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskopuyla (SEM) ile belirlenmiştir. Çalışmada halosit nanotüp oranının (%0-20), yağ/su şişme oranlarına (adsorpsiyon oranına), membrandan geçen sıvı akısına ve yağ reddine etkisi belirlenmiştir. Çalışmada model yağ olarak soya yağı seçilmiştir. Soya yağı-su emülsiyonu hazırlanarak ayırım testleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre soya yağı ayırımında %5 HNT katkısında %97.2 saflıkta su alt akımdan elde edilmiştir. Yüksek ayırımın yanında 1714.3 üzerinde saatte litre bazında su akısı elde edilmiştir.

## Oily water separation by using biocomposite membrane

### Abstract

#### Keywords

Biocomposite membrane; Halloysite nanotube; Polylactic acid membrane; Soybean oil-water separation

In this study, the performance of biodegradable polylactic acid polymer in oil-water separation was investigated. Within the scope of the study, membranes were prepared and vacuum filtration process was applied. The affinity of the membrane for oil and water was determined by swelling tests in oil and water. In order to increase the hydrophilicity of the membrane and improve its performance, haloside nanotube (HNT) was added and turned into nanocomposite. The surface morphology of the membrane was determined by scanning electron microscopy (SEM). In the study, the effects of halocyt nanotube ratio (0-20%) on oil/water swelling ratios (adsorption ratio), fluid flux through the membrane and oil rejection were determined. Soybean oil was chosen as the model oil in the study. Separation tests were carried out by preparing soybean oil-water emulsion. According to the results obtained, 97.2% pure water was obtained from the bottom stream with the addition of 5% HNT by weight in the soybean oil separation. Besides the high separation, the water flow on the basis of liters per hour was obtained over 1714.3 LMH.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

### 1. Giriş

Dünya nüfusunun hızla artmasıyla birlikte suya duyulan talep de artmaktadır. Dünyanın büyük bir kısmı sularla kaplıdır. Ancak bu suyun sadece %2'den daha az bir kısmı insanların kullanıma uygun tatlı suyu oluşturmaktadır. Bu nedenle, doğrudan kullanılmayan su kaynaklarından suyun üretilmesi veya mevcut kirli suların temizlenerek kullanılması gün geçtikçe önemini arttıran bir araştırma konusu haline gelmiştir. Doğal su kaynaklarından kimyasal

kirliliklerin giderilmesi bu alanda önemli bir araştırma konusudur. Deterjan atıkları, boyar maddeler, ağır metaller bu kirliliklerin büyük bir kısmını oluşturmaktadır. Her ne kadar birincil kirlilik kaynağı olarak ön plana çıkmasa da yağlar, bu kirlleticilerin başında gelmektedir.

Endüstriyel gelişmelerle birlikte, farklı alanda kullanılan yağların miktarında da artışlar olmuştur. Nüfusun artışına bağlı taşıt kullanımının artması, petrol ve türevi yağların atık miktarını arttırmıştır. Bu yağlar ayrıca uluslararası ticaretin gelişmesiyle

birlikte, petrol sızıntı kazaları olarak da karşımıza çıkmaktadır. Bunların yanı sıra; gıda, günlük kimyasal, tekstil, deri ve çelik işleme, metal kaplama gibi çeşitli endüstriyel işlemlerin ve organik çözücülerin (toluen, benzen, kloroform, siklohegzan gibi) ortaya çıkardığı yağlı atık sular da su ekosistemini tehdit etmektedir (Yue vd. 2019).

Yağlardan oluşan kirlilikler farklı kaynaklar sebebi ile gelişebilir ve farklı kaynaklara etki edebilir. İçme suyunu ve yer altı sularını etkileyen kirlilikler; tarımsal faaliyetler, fabrikaların atık sularını doğrudan yer altına vermesi, yer altında depolanan kirliliklerin sızması ile ortaya çıkabilir (Yu vd. 2017). Deniz ve okyanus gibi yerüstü sularını etkileyen kirlilikler ise daha çok fabrika ve işletmelerin atık sularını doğrudan doğal kaynaklara vermesi, evsel atıkların düzgün arıtılmaması nedeni ile oluşur. Bunun dışında, tarımsal kirlilikler, insanların günlük faaliyetleri kaynaklı kirlilikler gibi birçok kirlilik çeşidi vardır. Birçok farklı alanda kullanımı olan yağ ve yağ türevlerinin uygun bir şekilde temizlenmemesi çevre güvenliği ve insan sağlığı için büyük bir tehdit oluşturmaktadır. Bu nedenle kaynağında veya oluştuktan sonra mutlaka sudan ayrıştırılması gerekmektedir.

Atık yağlar, yağın damlacık boyutuna göre üç kategoriye ayrılır. Bunlar; serbest yağ/su karışımı (yağ parçacığının boyutu 150 µm'den büyük), yağ/su dispersiyonu (yağ parçacığının boyutu 20-150µm arasında) ve yağ/su emülsiyonudur (yağ parçacığının boyutu 15 µm'den küçük) (Wu vd. 2020; Dmitrieva vd. 2022). Genel olarak, yağ-su emülsiyonlarını arıtmak için çeşitli teknikler kullanılmaktadır (Sun vd. 2020). Yağ- gravite ile ayırma, çözünmüş havalı yüzdürme, koagülasyon-flokülasyon, santrifüj, adsorpsiyon, biyolojik arıtım, elektrokimyasal arıtım ve membran filtrasyonu olarak sınıflandırılmaktadır (Dmitrieva vd. 2022).

Özellikle serbest ve dispersiyon yağlar, mekanik ayırma teknikleri ile veya adsorpsiyonla kolayca toplanabilir. Süngerler, köpükler veya yüzey alanı geniş maddeler, yağların toplanması için uygun adsorbentlerdir. Ancak emülsifiye yağlar yüksek hacimli suların içinde çok küçük parçacıklar

halindedir. Bu parçacıklar bir araya toplanamazlar ve gözle görülemeyecek kadar iyi bir dağılım sağlarlar. Bu nedenle, emülsiyonları ayırmak için ileri ayırma tekniklerinin kullanılması gerekmektedir (Liu vd. 2019).

Membran temelli ayırma teknikleri, basit, kolay uygulanabilir, düşük enerjili teknikler olarak bilinmektedir. Yağ /su karışımlarını ayırmaya yönelik kullanılan birçok membran tekniği vardır. Bu teknikler, gözenek boyutuna göre ayırımın yapıldığı, mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyona (UF), nanofiltrasyon (NF) ve ters osmoz (TO)'dur. Kullanılan membranların gözenek boyutunun değişmesi nedeniyle, bu işlemler için uygulanan basınçlar da değişmektedir. Membranın gözenek boyutu azaldıkça, işletim basıncı önemli ölçüde artmaktadır. Bu teknikler sürekli ayırım yapan, daha çok atıksu arıtım tesislerinde kullanılan tekniklerdir. Ancak bunun yanında, yağların seçici olarak membran yapısına hapsedildiği ve adsorban olarak kullanıldığı yeni teknikler de gelişim aşamasındadır.

Yağ-su arıtımında kullanılan adsorban membranlar yapılarına göre polimerik (organik) membranlar, inorganik membranlar ve karma (kompozit) membranlar olmak üzere sınıflandırılmaktadır. Polimerik membranların üretim ve kullanım kolaylıkları onları yağ-su ayırmak için en uygun membran tipi haline getirmiştir. Ticari olarak en çok kullanılan polimerik membran türleri; poliviniliden florür (PVDF) ve poliakrilonitril (PAN), polisülfon (PSf), polietersülfon (PES) olarak bilinmektedir (Fane vd. 2013)

Bu çalışmada, yağ-su bileşenlerinden yağı seçici olarak ayırmak için adsorban membranların üretilmesi hedeflenmiştir. Bu membranlar aynı zamanda uygun gözenek boyutunda üretildiği takdirde, mikrofiltrasyon/ultrafiltrasyon yönteminde de kullanılarak sürekli bir işleme yağı sudan ayırabilecek kapasitededir. Üretilen membranların yüksek yağ adsorpsiyon kapasitesi yanında yüksek su akışı ve yağ reddine sahip olması beklenmektedir. Çalışma kapsamında polilaktik asit kullanılacaktır. Poli(laktik asit) (PLA), biyolojik veya sentetik yollarla üretilen, biyolojik olarak

parçalanabilen, biyo-uyumlu bir polimerdir. Mısır nişastası, şeker kamışı ve diğer yenilenebilir biyokütle ürünleri gibi kaynaklardan veya atıklardan elde edilebilir (Nofar vd., 2019; İlyas vd. 2021; Hamad vd. 2018). PLA temelli malzemeler yüksek mukavemete sahiptirler ve doğal olmalarından dolayı biyomedikal uygulamalarda ve çok çeşitli mühendislik uygulamalarında kullanılabilirler. PLA temelli membranların, yağ-su ayırmada kullanıldığı sınırlı çalışmalar vardır. Çalışma kapsamında membranın yağ ilgisini arttırmak ve su akısını arttırmak için %0-20 arasında halosit nanotüp kili eklenmiştir. Halosit nanotüpler (HNT'ler), çok duvarlı yapıları ve karbon nanotüplere morfolojik benzerlikleri nedeniyle kompozit malzeme üretiminde tercih edilen kilerdir. HNT'lerin parçacıkları arasındaki çekim kuvveti karbon nanotüplere göre düşük olduğu için, polimerik malzemeler içinde kolayca homojen olarak dağılırlar. HNT'ler çevre dostu malzemelerdir. Biyolojik olarak parçalanabilen polimerlere HNT'lerin eklenmesiyle biyokompozit membranlar üretilebilmektedir (Liu vd., 2019). Literatürde HNT'nin PLA polimerine eklendiği ve farklı tıbbi amaçlarla kullanıldığı birkaç çalışma dışında bir çalışma bulunmamaktadır. Özellikle yağ-su ayırım membranı olarak halosit nanotüp katkılı polilaktik asit kompozit membranların kullanılması mevcut çalışmaya özgün değer sağlamaktadır.

## 2. Materyal ve Metot

Polilaktik asit (PLA)(2003D), Nature Works firmasının Türkiye distribütöründen, N,N-dimetil formamid(DMF)(>%99), kloroform ve metanol (>%99) Merck Chemicals firmasından satın alınmıştır. Halosit nanotüp, ESAN, Eczacıbaşı, Türkiye'den temin edilmiştir.

### 2.1 PLA-HNT membranlarının hazırlanması

Polimer kütlesine göre %0-20 oranındaki HNT 10 ml DMF'de çözünür ve homojenizatör ile 10 dk karıştırılarak dağılımı sağlanır. Dağılan HNT parçacıkları, kütlice %10 PLA içeren PLA-DMF-kloroform çözeltisine eklenerek 2 saat oda sıcaklığında karıştırılır. Karışım bir teflon tabakaya

dökülür ve 1 saat oda koşullarında bekletildikten sonra su banyosuna daldırılarak iki dakika bekletilir. Gözenekli hale getirilen membranların kalınlıkları 200 µm'dir.

### 2.2 Su ve yağ adsorpsiyon testleri

Hazırlanan tüm membranların su ve soya yağına ilgisi adsorpsiyon testleri ile belirlenmiştir. Bu testler için öncelikle membranların kuru ağırlıkları alınır. Membranlar su ve soya yağında 24 saat bekletilir. Saat başı tartım alınır ve sabit tartıma gelmesi beklenir. Ardından membranın yağ ( $W_y$ ) ve kuru tartım ( $W_k$ ) arasındaki fark oransal olarak belirlenir. Denklem 1'de hesaplamalar görülmektedir. Burada adsorpsiyon miktarı şişme derecesi olarak da ifade edilebilir.

$$\text{ŞD (\%)} = \frac{(W_y - W_k)}{(W_k)} * 100 \quad (1)$$

### 2.3 Vakum filtrasyon testleri

Vakum filtrasyon testi için hazırlanan membranlar vakumlu bir test sistemi içine yerleştirilir. Burada önemli olan yağ-su emülsiyonlarını doğru bir şekilde hazırlamaktır. Tüm testler, %1 yağ içeren 100 ml yağ-su karışımları ile yapılmıştır. Bu karışım, filtrasyon öncesi bir saatten fazla ultrasonik banyoda karıştırılarak su içinde tamamen emülsifiye olması beklenir. Karışım sonrası yağ-su çözeltisi süt beyazı bir renk alır.

Sabit hacimli yağ-su karışımı vakum filtrasyon sistemine verilir ve arıtım için geçen süre kaydedilir. Membrandan geçen akım UV-Vis (Shimadzu 1890) ile analiz edilir. Ayrıca belirli bir surede membrandan geçen akımın kütlesi de hesaplanarak akı ve yağ redleri hesaplanır (Denklem 2 ve 3).

Membranların performansları akı ( $J$ ) ( $L/m^2 \cdot h$ )(LMH) ve yağ reddinin ( $R$ )(%) bir fonksiyonu olarak değerlendirilmiştir.  $L$  (Litre), membrandan geçen akımın hacmi,  $t$  işlem süresi (h, saat),  $A$ , ayırımın yapıldığı etkin membran alanı,  $C_f$  ve  $C_p$ , besleme ve süzüntü tarafındaki su içerisinde bulunan yağların

UV ile belirlenen konsantrasyonlarını temsil etmektedir.

$$J \text{ (LMH)} = L/A.t \quad (2)$$

$$R \text{ (\%)} = (C_f - C_p)/(C_f) * 100 \quad (3)$$

## 2.4 Membran karakterizasyonu

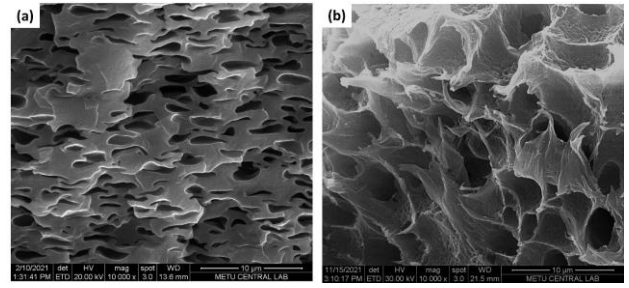
Membranların kesit morfolojileri, taramalı elektron mikroskobu (QUANTA 400F Alan Emisyonu) kullanılarak incelenmiştir. Analiz Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. HNT malzemesinin yüzey alanını ve gözenek karakterizasyonunu belirlemek için Quadrasorb SI Brunauer–Emmett–Teller (BET) cihazı kullanılmıştır. Analiz Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Merkez Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Nanokompozit membranların kimyasal özellikleri Fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopisi (FTIR) (Perkin Elmer) vasıtasıyla belirlenmiştir. Analiz, 4000-650  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde gerçekleştirilmiştir.

## 3. Bulgular

### 3.1 Membran karakterizasyonu

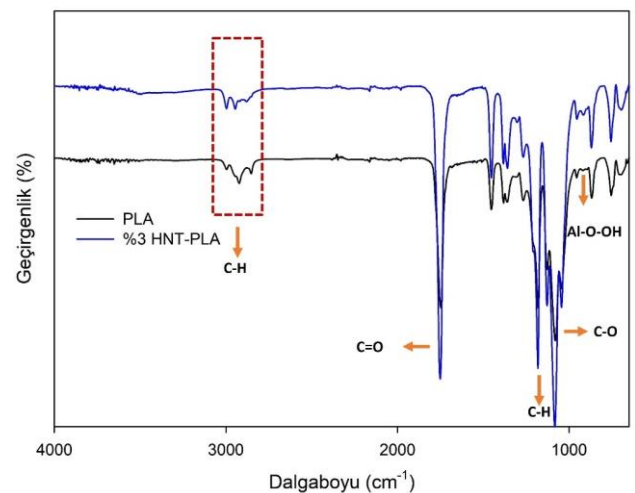
Şekil 1’de Saf (a) ve %5 HNT katkıli (b) membranların SEM analizleri görülmektedir. Özellikle polimerlerdeki düzgün gözenek yapısı, gözenek dağılımı membranların başarılı bir şekilde üretildiğinin göstergesidir

HNT eklenen membranın SEM analizleri incelendiğinde HNT’nin membran yapısını değiştirdiği görülmektedir. HNT eklenen membranların gözenek sayısı azalmış ancak boyutu artmıştır. Literatürde de yapılan bir çalışmada, tıpkı bu çalışmada olduğu gibi HNT eklenmesi membranların gözenek boyutunu arttırmış ancak gözenek sayısını azaltmıştır (Zhu vd. 2019). HNT kili polimerle etkileşerek membranın iç gözenek yapısını değiştirmiştir. Bu durumun membranın yağ-su ilgisine, akı ve yağ reddi değerlerine etkisi şişme deneyleri ve filtrasyon deneyleri sonucunda açıklanacaktır.



Şekil 1. HNT ilave edilmeyen (a) ve ilave edilen (b) membranların SEM görüntüsü

Şekil 2’de HNT eklenen ve eklenmeyen membranların FTIR analizleri görülmektedir. Özellikle membran ve HNT malzemesinin kimyasal etkileşimde bulunup bulunmadığını belirlemek için önemli bir test türüdür. Şekillerdeki bağların, gerinim ve titreşimlerinin şiddetinin veya dalga boyunun değişmesi malzemenin yapısının değiştiğini göstermektedir. HNT oranı arttıkça değişim piklerinin de yoğunluğu artar. Bu çalışmada saf ve %3 HNT katkıli membranın FTIR analizi yapılmıştır. Şekilde görüldüğü gibi, 3440  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki nanokompozit membranların FTIR spektrumları, O-H’nin gerilme titreşiminden kaynaklanır. Saf PLA’da hidroksil grupları olmadığı için düşük oranda HNT eklenmesi dahi bu bölgede bir değişim olduğunu göstermektedir. Grafikte görülen ve sırasıyla 2990  $\text{cm}^{-1}$  ve 2870  $\text{cm}^{-1}$  gerilme titreşimi veren bağlar, asimetrik ve simetrik  $-\text{CH}_3$  gruplarına ait bağlardır. HNT eklenmesi ile pik bölgeleri kaymış ve yoğunlukları azalmıştır. Nanokompozit membran için 1705  $\text{cm}^{-1}$  civarında ortaya çıkan pikler, PLA’nın HNT ve C=O grupları arasındaki etkileşimi göstermektedir (Dong vd. 2015). 910  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki önemli pikler ise HNT içindeki Al-O-OH gruplarından kaynaklanmaktadır (Pereira vd. 2021).



**Şekil 2.** HNT ilave edilen ve edilmeyen membranın FTIR analizi

HNT malzemesi Eczacıbaşı, ESAN firmasından temin edilmiştir. Burada önemli bir bulgu da BET analizidir. Yapılan testler sonunda, HNT'nin mikro gözenekli olduğu toplam yüzey alanının  $120 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dan yüksek olduğu ve literatürde kullanılan HNT'lerden çok daha iyi yüzey alanına sahip olduğu (Ouyang vd. 2018; Foroughirad vd. 2020) görülmüştür. BET analizi ile HNT'nin ortalama gözenek boyutunun  $1.7 \text{ nm}$ 'den küçük olduğu bulunmuştur. Gözenek boyutu, yüzey alanı ve gözenek hacmi sonuçları, literatürde de rapor edilen verilere çok benzer sonuçlar vermiştir (Pereira vd. 2021). Bu bulgu önemlidir çünkü yüksek yüzey alanı, daha iyi ayırım, daha homojen mekanik-fiziksel özellikler demektir.

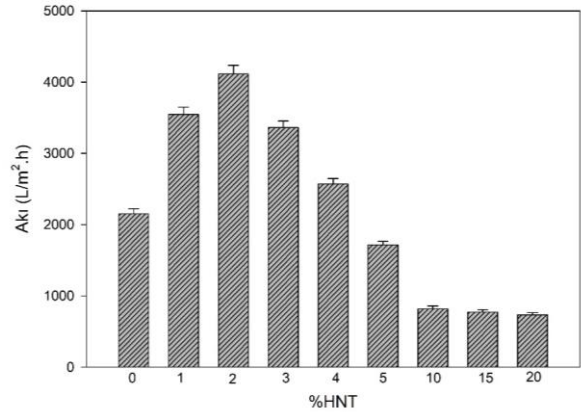
Çizelge 1'de HNT eklenmesinin yağlı sularda şişme üzerindeki etkisi görülmektedir. HNT artışı membranın yağ içindeki şişmesini önemli derecede azaltmıştır. HNT kili, yüksek yüzey alanına ve en boy oranına sahip bir malzemedir. Bu kilin oleofobik yani yağ tutmamasından dolayı yağlı sulardaki şişme değerleri HNT katkısı arttıkça azalmıştır. Deneyler su ile de yapılmış, ancak PLA hidrofob olduğu için %3 HNT katkısından sonra ancak suyu adsorbe ettiği gözlenmiştir. Membrandaki kil içeriği toplam polimer kütlesi içinde ağırlıkça arttıkça saf sudaki şişme değerleri de artmıştır. HNT de diğer kaolinit mineralleri gibi suyu adsorbe eder ancak çok yüksek oranda su adsorpsiyonuna yol açmaz. Bu sayede membranın yapısı da bozulmaz. Bu sonuçlara göre, HNT eklenen membranlarda, su akısının ve yağ reddinin artacağı öngörülebilmektedir.

**Çizelge 1.** HNT katkısının şişmeye oranı

HNT oranı	Soya yağı şişme (%)	Su şişme (%)
0	66.7	0
3	30.8	6.1
5	22.7	8.3
10	21.4	11.1
15	20.0	16.6
20	16.7	22.2

### 3.2. Vakum filtrasyon test sonuçları

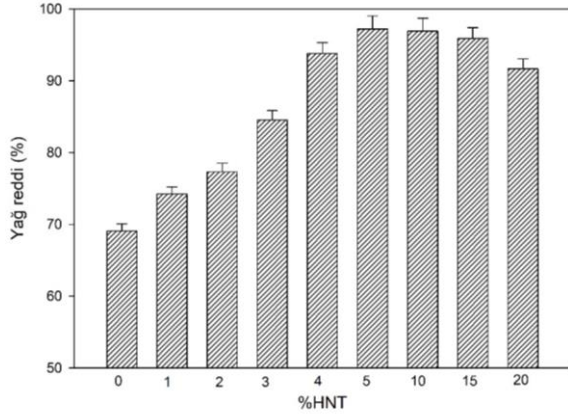
Vakum filtrasyon testi, özellikle membranların ultrafiltrasyon-mikrofiltrasyon testlerindeki başarılarını öngörmek için kullanılan bir testtir. Diğer filtrasyon işlemlerinden farkı, basınç farkının üst akımda atmosferik basınç, alt akımda ise vakum sağlanarak yapılmasıdır. HNT katkısının filtrasyon sonuçlarına etkisi için alt akım basıncı  $985 \text{ mbar}$ 'da sabit tutulmuştur (Yaklaşık  $10 \text{ mbar}$  vakum uygulandı). Şekil 3'de soya yağının ayırma sonuçları görülmektedir. HNT'nin yüksek hidrofilitesi dolayısıyla, HNT oranı %0 den %2'ye arttıkça akı değeri  $2151 \text{ LMH}$ 'dan  $4114 \text{ LMH}$  değerine artış göstermiştir. Ancak bu oransal yüklemekten sonra, HNT malzemesinin aşırı yüklemesi aktif ayırma alanlarını kapatmış ve akıda belirgin düşüşler olmasına neden olmuştur. %4 yükleme oranına kadar elde edilen akı değerleri hala saf membrandan yani HNT eklenmemiş membrandan daha yüksektir. Ancak %5'den sonra değerler saf membrandan daha düşüktür. Bu nedenle, eğer yüksek akı isteniyorsa, HNT katkısının soya yağı ayırımı için %4'ün üzerine çıkmaması gerektiği sonucuna varılmıştır. Ancak, ayırımın performansı sadece akı ile ifade edilemez. Filtrasyon testlerinde suyun arıtılması isteniyorsa yağ reddi değerlerinin de yüksek olması gerekmektedir.



**Şekil 3.** HNT oranının soya yağı-su akısına etkisi

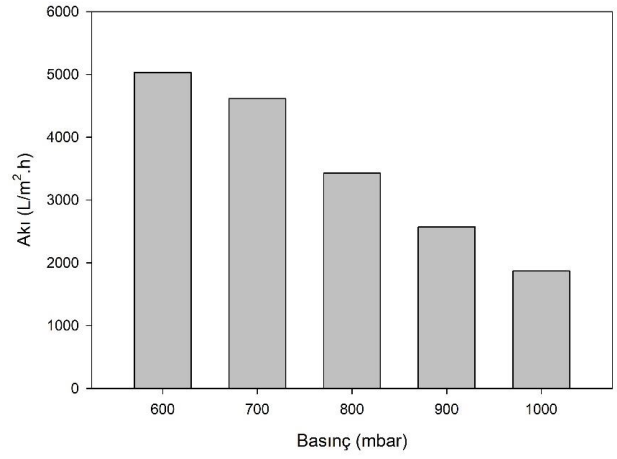
Şekil 4'de HNT katkısının soya yağ retlerine etkisi görülmektedir. Akının aksine, yağ reddi değerleri HNT oranı arttıkça sürekli artmaktadır. Özellikle HNT oranı %4'ü geçtiğinde ret değerleri %93'in üzerine çıkmıştır. En iyi yağ reddi değeri %97.2 olarak %5 HNT yükleme oranında elde edilmiştir. Karşılaştırmalı bakılacak olursa eğer, %97 üzeri yağ reddeden %5 HNT katkılı membranın akısı  $1714.3$

LMH'dır. Benzer şekilde literatürde yapılan birçok çalışmada kullanılan grafen, silika ve benzeri katkılarla dahi elde edilen sonuçlar burada elde edilenden çok daha düşüktür (Venaoult vd. 2018; Al-Anzi vd. 2017; Zhao vd. 2016; Liu vd. 2020)

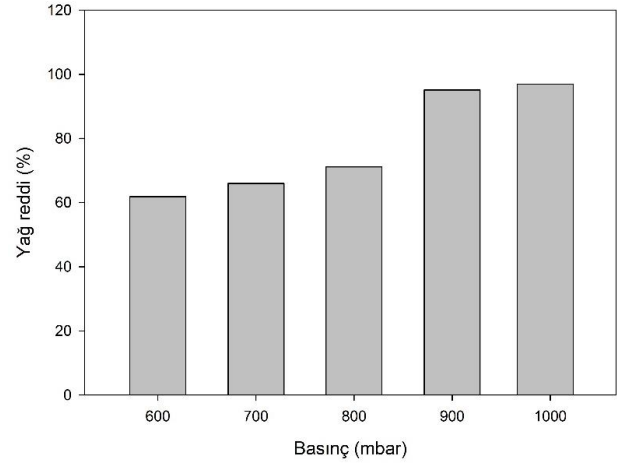


**Şekil 4.** HNT oranının soya yağı reddine etkisi

Şekil 5'de ve Şekil 6'da sırasıyla alt akım basıncının soya yağı akısı ve yağ reddi üzerine etkisi gösterilmektedir. Burada bahsi geçen basınç, gösterge basıncıdır. Kullanılan membran, %5 HNT katkılı membrandır. Gösterge basınç değeri düştükçe diğer bir ifadeyle vakum basıncı arttıkça membranın tarafları arasındaki itici güç arttığı için akı değerleri de artmıştır. Tüm ultrafiltrasyon/mikrofiltrasyon işlemleri basınç farklı işlemlerdir ve bu farkın yüksek olması membran akısını arttırmaktadır. 985 mbar'da yani atmosferik basınca yakın işlem yapılan koşullarda en düşük akılar elde edilmiştir ancak yağ reddi değerleri tam tersine bu değerlerde yüksektir. Vakumun etkisi arttıkça zorlanmış bir geçirim olacağı için yağ reddi değerleri düşmektedir. Soya yağı için gösterge basıncı 700 mbar'dan 985 mbar'a çıktıkça akı değeri 4615.4 LMH değerinden 1714.3'e düşmüştür. Yağ reddi ise %65.98'den %97.2'ye çıkmıştır.



**Şekil 5.** Alt akım basıncının soya yağı-su akısına etkisi



**Şekil 6.** Alt akım basıncının soya yağı reddine etkisi

Çizelge 2'de soya yağı ayırımı için yapılan çalışmalarda elde edilen akı ve yağ reddi sonuçları görülmektedir. Seçilen çalışmalar, mevcut çalışmaya benzer koşullarda yapılmış ve bu koşullardaki çalışmalara yer verilmiştir. Sonuçlara bakıldığında, daha önce PLA membran çalışması olmaması bu çalışmanın özgünlüğünü göstermektedir. Elde edilen akı ve yağ reddi sonucu ise literatüre göre oldukça iyidir.

**Çizelge 2.** Soya yağı ayırım membranları ve karşılaştırmalı sonuçlar

Membran	Akı/Geçirgenlik* (LMH)/LMHbar*	Yağ reddi (%)	Kaynak
Psf/Dopamin	65*	98	Dmitrieva vd. 2022
Psf/Dopamin/PEG	70	98	Dmitrieva vd. 2022
PES	43	>99	Chen vd. 2009
PVDF/Gümüş	310	97	Zhang vd. 2020
PVDF/Farklı malzemeler	100	96	Nayak vd. 2022
PVDF/Titanyum dioksit	314	99.99	Zhang vd. 2021



PLA/HNT 1714.3 97.2 Bu çalışma

*Angewandte Chemie International Edition*, **54(11)**, 3368-3386.

#### 4. Tartışma / Tartışma ve sonuçlar

Bu çalışmada biyo bazlı PLA-HNT nanokompozit membranlar üretilmiş ve bunların yağ-su ayırımındaki performansları araştırılmıştır. HNT kilinin membran içinde homojen dağılımı SEM analizleri ile görülmüştür. HNT ilaveli membranlarda gözenek sayısı azalmasına rağmen, mükemmel su ayırma performansları sergilenmiştir. Ayrıca, yağ reddi değerleri önemli ölçüde artmıştır. En uygun HNT konsantrasyonunun, eğer yüksek akı elde etmek isteniyorsa %2, yüksek yağ reddi elde etmek isteniyorsa %5 olduğu görülmüştür. En yüksek yağ reddi değeri %97.2 ile %5 katkılı membranda elde edilmiştir. Bu noktada akı değeri 1714.3 LMH olup literatürdeki birçok çalışmadan daha yüksektir. Hazırlanan membranın oldukça dayanıklı olduğu ve defalarca kullanılabileceği gözlenmiştir. Sonuç olarak, HNT katkılı PLA membranın, emülsifiye olmuş yağlı atıksuyun ayrılmasında oldukça başarılı olduğu görülmüştür.

#### Teşekkür

Bu çalışma Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi BAP Birimi tarafından FBA-2021-3598 kodlu proje ile finansal olarak desteklenmiştir.

#### 5. Kaynaklar

Al-Anzi, B. S., & Siang, O. C. 2017. Recent developments of carbon based nanomaterials and membranes for oily wastewater treatment. *RSC Advances*, **7(34)**, 20981-20994.

Chen, W., Peng, J., Su, Y., Zheng, L., Wang, L., & Jiang, Z. 2009. Separation of oil/water emulsion using Pluronic F127 modified polyethersulfone ultrafiltration membranes. *Separation and Purification Technology*, **66(3)**, 591-597.

Dmitrieva, E. S., Anokhina, T. S., Novitsky, E. G., Volkov, V. V., Borisov, I. L., & Volkov, A. V. 2022. Polymeric Membranes for Oil-Water Separation: A Review. *Polymers*, **14(5)**, 980.

Dong, Y., Marshall, J., Haroosh, H. J., Mohammadzadehmoghadam, S., Liu, D., Qi, X., & Lau, K. T. 2015. Polylactic acid (PLA)/halloysite nanotube (HNT) composite mats: Influence of HNT content and modification. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **76**, 28-36.

Fane, A. G., Wang, R., & Hu, M. X. 2015. Synthetic membranes for water purification: status and future.

Foroughirad, S., Haddadi-Asl, V., Khosravi, A., & Salami-Kalajahi, M. 2020. Synthesis of magnetic nanoparticles-decorated halloysite nanotubes/poly([2(acryloyloxy)ethyl]trimethylammonium chloride) hybrid nanoparticles for removal of Sunset Yellow from water. *Journal of Polymer Research*, **27(10)**, 1–10.

Hamad, K., Kaseem, M., Ayyoob, M., Joo, J., & Deri, F. 2018. Polylactic acid blends: The future of green, light and tough. *Progress in Polymer Science*, **85**, 83-127.

Ilyas, R. A., Sapuan, S. M., Harussani, M. M., Hakimi, M. Y. A. Y., Haziq, M. Z. M., Atikah, M. S. N. & Asrofi, M. 2021. Polylactic acid (PLA) biocomposite: Processing, additive manufacturing and advanced applications. *Polymers*, **13(8)**, 1326.

Liu, W., Cui, M., Shen, Y., Zhu, G., Luo, L., Li, M., & Li, J. 2019. Waste cigarette filter as nanofibrous membranes for on-demand immiscible oil/water mixtures and emulsions separation. *Journal of colloid and interface science*, **549**, 114-122.

Liu, Y., Zhang, F., Zhu, W., Su, D., Sang, Z., Yan, X., & Dou, S. X. 2020. A multifunctional hierarchical porous SiO<sub>2</sub>/GO membrane for high efficiency oil/water separation and dye removal. *Carbon*, **160**, 88-97.

Nayak, K., Kumar, A., & Tripathi, B. P. 2022. Molecular grafting and zwitterionization based antifouling and underwater superoleophobic PVDF membranes for oil/water separation. *Journal of Membrane Science*, **643**, 120038.

Nofar, M., Sacligil, D., Carreau, P. J., Kamal, M. R., & Heuzey, M. C. 2019. Poly (lactic acid) blends: Processing, properties and applications. *International Journal Of Biological Macromolecules*, **125**, 307-360.

Ouyang, J., Mu, D., Zhang, Y., & Yang, H. 2018. Mineralogy and physico-chemical data of two newly discovered halloysite in China and their contrasts with some typical minerals. *Minerals*, **8(3)**, 108.

Pereira, V., dos Santos Paz, I., Gomes, A. L., Leite, L. A., Fechine, P. B. A., & de Sá Moreira de S. Filho, M. 2021. Effects of acid activation on the halloysite nanotubes for curcumin incorporation and release. *Applied Clay Science*, **200**, 105953.

Sun, Y., Zong, Y., Yang, N., Zhang, N., Jiang, B., Zhang, L., & Xiao, X. 2020. Surface hydrophilic modification of PVDF membranes based on tannin and zwitterionic substance towards effective oil-in-water emulsion

separation. *Separation and Purification Technology*, **234**, 116015.

Venault, A., Chiang, C. H., Chang, H. Y., Hung, W. S., & Chang, Y. 2018. Graphene oxide/PVDF VIPS membranes for switchable, versatile and gravity-driven separation of oil and water. *Journal of Membrane Science*, **565**, 131-144.

Wu, M., Mu, P., Li, B., Wang, Q., Yang, Y., & Li, J. 2020. Pine powders-coated PVDF multifunctional membrane for highly efficient switchable oil/water emulsions separation and dyes adsorption. *Separation and Purification Technology*, **248**, 117028.

Yu, L., Han, M., & He, F. 2017. A review of treating oily wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, **10**, S1913-S1922.

Yu, L., Wang, H., Zhang, Y., Zhang, B., & Liu, J. 2016. Recent advances in halloysite nanotube derived composites for water treatment. *Environmental Science: Nano*, **3(1)**, 28-44.

Yue, X., Li, Z., Zhang, T., Yang, D., & Qiu, F. 2019. Design and fabrication of superwetting fiber-based membranes for oil/water separation applications. *Chemical Engineering Journal*, **364**, 292-309.

Zhang, N., Yang, N., Zhang, L., Jiang, B., Sun, Y., Ma, J., & Peng, F. 2020. Facile hydrophilic modification of PVDF membrane with Ag/EGCG decorated micro/nanostructural surface for efficient oil-in-water emulsion separation. *Chemical Engineering Journal*, **402**, 126200.

Zhang, X., Wei, C., Ma, S., Zhang, C., Li, Y., Chen, D., ... & Huang, X. 2021. Janus poly (vinylidene fluoride)-graft-(TiO<sub>2</sub> nanoparticles and PFDS) membranes with loose architecture and asymmetric wettability for efficient switchable separation of surfactant-stabilized oil/water emulsions. *Journal of Membrane Science*, **640**, 119837.

Zhao, X., Su, Y., Liu, Y., Li, Y., & Jiang, Z. 2016. Free-standing graphene oxide-palygorskite nanohybrid membrane for oil/water separation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **8(12)**, 8247-8256.

Zhu, F., Su, J., Zhao, Y., Hussain, M., Yasin, S., Yu, B., & Han, J. 2019. Influence of halloysite nanotubes on poly (lactic acid) melt-blown nonwovens compatibilized by dual-monomer melt-grafted poly (lactic acid). *Textile Research Journal*, **89**, 4173-4185.