

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GÜMÜŞ NANOPARTİKÜLLER İLE KOMPOZİT İNCE BOŞLUKLU FİBER
(HOLLOW FIBER) MEMBRAN ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE
UYGULAMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Türker TÜRKEN

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı

OCAK 2013

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GÜMÜŞ NANOPARTİKÜLLER İLE KOMPOZİT İNCE BOŞLUKLU FİBER
(HOLLOW FIBER) MEMBRAN ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE
UYGULAMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Türker TÜRKEN
(501101717)**

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. İsmail KOYUNCU

OCAK 2013

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 501101717 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Türker Türken**'nin, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**GÜMÜŞ NANOPARTİKÜLLER İLE KOMPOZİT İNCE BOŞLUKLU FİBER (HOLLOW FIBER) MEMBRAN ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE UYGULAMASI**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. İsmail KOYUNCU**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. İzzet ÖZTÜRK**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ayhan BOZKURT
Fatih Üniversitesi

Teslim Tarihi : **Aralık 2012**
Savunma Tarihi : **Ocak 2013**

Eşime,

ÖNSÖZ

Çalışma azmi ve disiplini ile kendisinden çok şey öğrendiğim danışmanım Prof. Dr. İsmail Koyuncu'ya, tezimin her aşamasında yardımını esirgemeyen Araş. Gör. Reyhan Şengür'e, çalışma arkadaşlarım Serkan Güçlü, Recep Kaya, M. Emin Paşaoğlu ve Gökhan Deveci'ye, yardımlarından dolayı Ar. Gör. Derya Yüksel İmer'e, bugünlere gelmemde en büyük katkıya sahip aileme ve tez çalışmam boyunca gösterdiği sabırdan dolayı sevgili eşime teşekkürleri bir borç bilirim.

Ocak 2013

Türker Türken
(Çevre Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Anlam ve Önemi	1
1.2 Tezin Amaç ve Kapsamı	2
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	5
2.1 Membranlar	5
2.2 Membran Üretim Teknikleri	8
2.2.1 Simetrik yapılı membranlar	9
2.2.1.1 Boşluk oluşturma (Track Etching)	9
2.2.1.2 Gerdirme (Stretching);	10
2.2.1.3 Sinterleme (Sintering)	10
2.2.1.4 Kalıp filtreleme (template leaching)	11
2.2.2 Asimetrik yapılı membranlar	11
2.2.2.1 Faz ayırım membranları	12
2.2.3 Faz ayırım membranlarının oluşum mekanizması	14
2.2.3.1 Membran oluşum prosesi üzerine PVP (polivinilprolidon)' nin etkisi	15
2.3 Membran Sistemler	16
2.3.1 İnce boşluklu (Hollow Fiber) membranlar.....	16
2.3.2 İnce boşluklu membranların üretim prosesi.....	18
2.3.3 İnce boşluklu membranların üretim teknikleri.....	21
2.3.3.1 Islak çekme yöntemi	21
2.3.3.2 Kuru çekme yöntemi	21
2.3.3.3 Kuru-İslak çekme yöntemi	22
2.3.3.4 Eriyik çekme yöntemi	22
2.4 İnce Boşluklu Membranların Üretimine Etki Eden Parametreler	22
2.4.1 Polimer tipi ve konsantrasyonu	23
2.4.2 Solvent tipi ve polimer çözeltisi içerisinde eklentiler	23
2.4.3 Polimer çözeltisi çekme oranı	24
2.4.4 Hava boşluğu şartları (uzunluk, nem, basınç, sıcaklık)	25
2.4.5 Germe (Son sarım) hızı (Take-up)	26
2.4.6 Koagülasyon banyosu sıcaklığı	26
2.4.7 Dahili (iç) ve dış koagülant içeriği.....	27
2.4.8 Polimer çözeltisinin viskozitesi	28
2.5 Üretim Sonrası İşlemler.....	28

2.5.1 Membran içerisinde tutulan PVP'nin uzaklaştırılması.....	28
2.5.2 Membranların kurutulması.....	30
2.6 Gümüş Nanopartiküllerin Antibakteriyel Etkisi ve Membran Üretimindeki Kullanımları.....	31
3. MATERYAL VE METOT	33
3.1 Kullanılan Kimyasallar ve Malzemeler.....	33
3.2 Membran Çözeltisi Hazırlama Prosedürü	33
3.2.1 Saf polimer çözeltisi hazırlama	33
3.2.2 Gümüş nanopartikül eklentili çözelti hazırlama.....	34
3.3 İnce Boşluklu Membranların Üretimi	35
3.3.1 Üretim sonrası işlemler	37
3.3.2 Test modüllerinin hazırlanması.....	37
3.4 Membranların Karakterizasyonu	38
3.4.1 Filtrasyon deneyleri.....	38
3.4.2 Tıkanma deneyleri.....	39
3.4.3 Toksisite deneyleri	42
3.4.3.1 Besiyeri hazırlanması	42
3.4.4 Membran çözeltisi karakterizasyonu.....	42
3.4.5 Yüzey temas açısı ölçümleri	43
3.4.6 Stereo mikroskop görüntüleme	44
3.4.7 Mekanik dayanım testleri.....	44
3.4.8 Taramalı elektron mikroskop	45
3.4.9 Porozite ölçümleri	46
3.4.10 FTIR-ATR ölçümleri.....	46
3.4.11 Elektro kinetik analizleri	47
3.4.12 Seçilen membranların uygulaması	47
3.4.13 Gümüş nanopartikül salınım deneyleri	48
4. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN SONUÇLARI.....	49
4.1 İnce Boşluklu Membran Üretiminin Optimizasyonu	49
4.1.1 Membran üretimi için polimer çözeltisi içeriğinin belirlenmesi	49
4.1.2 İşletim parametrelerinin seçimi.....	51
4.2 Stereo Mikroskop ve SEM - EDS Görüntülerinin Analizi.....	52
4.2.1 EDS analizleri	65
4.3 Membranların Filtrasyon Performanslarının Sonuçları.....	67
4.3.1 Geçirgenlik deneyi sonuçları.....	67
4.3.2 Protein filtrasyonu ve giderim verimleri	75
4.4 Toksisite Deneyleri.....	83
4.5 Temas Açısı Sonuçları.....	86
4.6 Yüzey Yükü Ölçümleri.....	90
4.7 Porozite Deneyi Sonuçları.....	92
4.8 Mekanik Dayanım Analiz Sonuçları	95
4.9 FTIR-ATR Sonuçları.....	97
4.10 Aktif Çamur Süzme Deneyi Sonuçları	98
4.11 Salınım Deneyi Sonuçları.....	101
5. SONUÇLAR	103
EKLER.....	117
ÖZGEÇMİŞ	117

KISALTMALAR

DMF	: Dimetilformamid
NMP	: Metilprolidon
PES	: Polietersülfon
PEO	: Polietilenoksit
PEG	: Polietilenglikol
PSf	: Polisülfon
PAN	: Poliakrilonitril
CA	: Selüloz Asetat
PVP	: Polivinilprolidon
Ag	: Gümüş

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Sürücü kuvvetlerine göre membran prosesleri.	7
Çizelge 2.2 : Membranların PVP içeriğinin kimyasal yıkama ile zamanla değişimi.	30
Çizelge 2.3 : Farklı kurutma yöntemlerinin membran geçirgenliğine etkisi.	31
Çizelge 3.1 : Filtrasyon sisteminin teknik özelliklerinin.	39
Çizelge 4.1 : İnce boşluklu membran üretimi optimizasyon çalışmaları.	50
Çizelge 4.2 : Seçilen çözelti içeriği.	51
Çizelge 4.3 : Fiber üretimi için seçilen işletim parametreleri.	52
Çizelge 4.4 : Üretilen membranlara ait çap ve duvar kalınlığı değerleri.	65
Çizelge 4.5 : EDS analizine göre membranların yüzeylerindeki Ag oranları.	67
Çizelge 4.6 : Süzüntülere ait bulanıklık değerleri.	98
Çizelge 4.7 : İşletim parametresi 4'e göre (hava boşluğu: 0 cm, fiber çekme hızı: 4,82 m/dk) üretilen membranların süzüntülerinde gümüş salınımları.	101

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1	: Membran ayırma prosesi.	6
Şekil 2.2	: Membran proseslere ait ayırma spektrumu.	8
Şekil 2.3	: Boşluk oluşturma membran üretim tekniğinin şematik gösterilişi.	9
Şekil 2.4	: (a) Tipik genişletilmiş polipropilen film membranının Celgard® durumuyla üretimi. (b) Tek yönlü film gerdirmesinde oluşan mikrobuzuklukların elektron tarama mikroskobundaki görüntüsü.	10
Şekil 2.5	: Kalıp filtreleme (template leaching) yöntemiyle eriyik ekstrüder sistem kullanılarak polipropilen membran yapımı akım şeması.	11
Şekil 2.6	: Bir asimetrik membrana ait şematik kesit görüntüsü.	12
Şekil 2.7	: Faz inversiyonunun şematik gösterimi.	13
Şekil 2.8	: Faz değişimi teorik gösterimi.	14
Şekil 2.9	: İnce boşluklu membran modül.	17
Şekil 2.10	: İnce boşluklu membran tiplerinin şematik gösterimi.	17
Şekil 2.11	: İnce boşluklu membran üretim prosesinin şematik gösterimi.	19
Şekil 2.12	: Spinneret (Nozzle) için şematik gösterim.	19
Şekil 2.13	: Spinneret (Nozzle)'de fiberin oluşumunu gösteren şematik gösterim-I.	20
Şekil 2.14	: Faz ayrımı esnasında spinneret yakınlarında ince boşluklu fiberin oluşumu	20
Şekil 2.15	: Çeşitli sarım hızlarında üretilmiş fiberlerin SEM görüntüleri.	26
Şekil 2.16	: Farkı koagülasyon banyosu sıcaklıklarında membranların yüzey morfolojilerindeki değişim.	27
Şekil 2.17	: Safsu akısı ve 1 g/L BSA için giderim veriminin 4000 ppm NaOCl içerisinde bekleme süresine göre değişimi.	29
Şekil 3.1	: Çözelti hazırlama düzeneği.	34
Şekil 3.2	: Solvent içerisinde nanopartiküllerin homojen dağılımını sağlayan homojenizatör.	34
Şekil 3.3	: Çözelti içerisinde bulunan hava kabarcıklarının alındığı sonikatör.	35
Şekil 3.4	: İnce boşluklu (hollow fiber) membran üretmek amacı ile kullanılan sistem.	36
Şekil 3.5	: Membran üretim akış diyagramı.	36
Şekil 3.6	: Üç kanallı (triple) nozzle şematik gösterimi.	36
Şekil 3.7	: Membran yıkama sistemi.	37
Şekil 3.8	: Hazırlanan membran test modülleri.	38
Şekil 3.9	: a) Normal test hücresi, b) Modifiye edilmiş test hücresi.	38
Şekil 3.10	: Hach Lange DR5000 UV spektrofotometre.	40
Şekil 3.11	: Toksisite deneyleri için kullanılan inkübatör.	42
Şekil 3.12	: Viskozimetre cihazı.	43
Şekil 3.13	: Temas açısı ölçüm cihazı.	44
Şekil 3.14	: Stereo Mikroskop.	44

Şekil 3.15 : Mekanik dayanım ölçme cihazı.....	45
Şekil 3.16 : a) SEM cihazı b) Sputter kaplama cihazı.	46
Şekil 3.17 : Perkin Elmer FTIR-ATR cihazı.	46
Şekil 3.18 : Elektro kinetik analiz cihazı.	47
Şekil 3.19 : Aktif çamur süzme için deney seti.	48
Şekil 4.1 : A) Saf PES membranlara ait kesit görüntüsü, B)Saf PES membranlara ait detay görüntüsü, C)0,2-1 membranlarına ait kesit görüntüsü, D)0,2-1 membranlarına ait detay görüntüsü, E)0,4-1 membranlarına ait kesit görüntüsü, F)0,4-1 membranlarına ait detay görüntüsü, G)0,8-1 membranlarına ait kesit görüntüsü, H)0,8-1 membranlarına ait detay görüntüsü, I)1,2-1 membranlarına ait kesit görüntüsü, J)1,2-1 membranlarına ait detay görüntüsü	53
Şekil 4.2 (devamı) : İşletim parametresi 1'e (hava boşluğu: 0 cm, çekme hızı: 4,82 m/dk) göre üretilen membranların SEM görüntüleri, A1)Saf-1 kesiti, A2)Saf-1 detay, A3)Saf-1 yüzey, B1)0,2-1 kesiti, B2)0,2-1 detay, B3)0,2-1 yüzey, C1)0,4-1 kesiti, C2)0,4-1 detay, C3)0,4-1 yüzey, D1)0,8-1 kesiti, D2)0,8-1 detay, D3)0,8-1 yüzey, E1)1,2-1 kesiti, E2)1,2-1 detay, E3)1,2-1 yüzey görüntüleri (Görüntüler kimyasal iyileştirme uygulanan membranlara aittir).	56
Şekil 4.3 : İşletim parametresi 2'ye (hava boşluğu: 0 cm, çekme hızı: 8,35 m/dk) göre üretilmiş membranlara SEM görüntüleri, A1)Saf-2 kesiti, A2)Saf-2 detay, A3)Saf-2 yüzey, B1)0,2-2 kesiti, B2)0,2-2 detay, B3)0,2-2 yüzey, C1)0,4-2 kesiti, C2)0,4-2 detay, C3)0,4-2 yüzey, D1)0,8-2 kesiti, D2)0,8-2 detay, D3)0,8-2 yüzey, E1)1,2-2 kesiti, E2)1,2-2 detay, E3)1,2-2 detay görüntüleri (Görüntüler kimyasal iyileştirme uygulanan membranlara aittir).	58
Şekil 4.4 : İşletim parametresi 3'e (hava boşluğu: 15 cm, çekme hızı: 8,35 m/dk) göre üretilmiş membranlara SEM görüntüleri, A1)Saf-3 kesiti, A2)Saf-3 detay, A3)Saf-3 yüzey, B1)0,2-3 kesiti, B2)0,2-3 detay, B3)0,2-3 yüzey, C1)0,4-3 kesiti, C2)0,4-3 detay, C3)0,4-3 yüzey, D1)0,8-3 kesiti, D2)0,8-3 detay, D3)0,8-3 yüzey, E1)1,2-3 kesiti, E2)1,2-3 detay, E3)1,2-3 yüzey görüntüleri (Görüntüler kimyasal iyileştirme uygulanan membranlara aittir).	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
Şekil 4.5 : İşletim parametresi 4'e (hava boşluğu: 15 cm, çekme hızı: 4,82 m/dk) göre üretilmiş membranlara ait SEM görüntüleri, A1)Saf-4 kesiti, A2)Saf-4 detay, A3)Saf-4 yüzey, B1)0,2-4 kesiti, B2)0,2-4 detay, B3)0,2-4 yüzey.	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
Şekil 4.6 : İşletim parametresi 1'e göre üretilen membranların dış yüzey görüntüleri. *(A1-2-3: Saf membran, B1-2-3: 0,2-1 kodlu membran, C1-2-3 : 0,4-1 kodlu membran, D1-2-3: 0,8-1 kodlu membran, E1-2-3: 1,2-1 kodlu membran).....	64
Şekil 4.7 : İşletim parametresi 1'e (hava boşluğu: 0cm, çekme hızı: 4,82 m/dk) göre üretilen membranlara ait EDS analiz grafikleri.....	66
Şekil 4.8 : İşletim parametresi 1'e (hava boşluğu: 0 cm, çekme hızı: 4,82 m/dk) göre üretilen membranların geçirgenlik değerleri.	68
Şekil 4.9 : A1-2-3) İşlem görmemiş membran yüzeyi, B1-2-3) İşlem görmüş membran yüzeyi. *(Görüntüler 30 kV'de 8000, 30.000 ve 120.000 büyütmede alınmıştır).....	69
Şekil 4.10 : İşletim parametresi 2'ye göre üretilen membranların geçirgenlik değerleri.....	70

Şekil 4.11 : İşletim parametresi 3'e (hava boşluğu: 15 cm, fiber çekme hızı: 8,35 m/dk) göre üretilen membranların geçirgenlik değerleri.	71
Şekil 4.12 : İşletim parametresi 4'e (hava boşluğu: 15 cm, çekme hızı: 4,35 m/dk) göre üretilen membranların geçirgenlik değerleri.	72
Şekil 4.13 : Üretim parametresine göre saf membranların geçirgenlik değerleri.	73
Şekil 4.14 : Üretim parametresine göre % 0,2 AgNP'li membranların geçirgenlik değerleri.	73
Şekil 4.15 : Üretim parametresine göre % 0,4 AgNP'li membranların geçirgenlik değerleri.	74
Şekil 4.16 : Üretim parametresine göre % 0,8 AgNP'li membranların geçirgenlik değerleri.	74
Şekil 4.17 : Üretim parametresine göre % 1,2 AgNP'li membranların geçirgenlik değerleri.	75
Şekil 4.18 : İşletim parametresi 1'e göre üretilen membranların tıkanma oranı değerleri.	76
Şekil 4.19 : İşletim parametresi 1'e (hava boşluğu: 0 cm, çekme hızı: 4,35 m/dk) göre üretilen membranlara ait AGO değerleri.	76
Şekil 4.20 : İşletim parametresi 2'ye (hava boşluğu: 0 cm, çekme hızı: 8,35 m/dk) göre üretilen membranların tıkanma oranı değerleri.	77
Şekil 4.21 : İşletim parametresi 2'ye göre üretilen membranlara ait AGO değerleri.	78
Şekil 4.22 : İşletim parametresi 3'e (hava boşluğu: 15 cm, çekme oranı: 8,35 m/dk) göre üretilen membranlara ait tıkanma oranı değerleri.	78
Şekil 4.23 : İşletim parametresi 3'e göre üretilen membranlara ait AGO değerleri.	79
Şekil 4.24 : İşletim parametresi 4'e (hava boşluğu: 15 cm, çekme hızı: 4,82 m/dk) göre üretilen membranlara ait tıkanma oranı değerleri.	80
Şekil 4.25 : İşletim parametresi 4'e göre üretilen membranlara ait AGO değerleri.	81
Şekil 4.26 : İşletim parametresi 1'e (hava boşluğu: 0cm, çekme hızı: 4,82 m/dk) göre üretilen membranlara ait protein giderim verimleri.	81
Şekil 4.27 : İşletim parametresi 2'ye (hava boşluğu: 0cm, çekme oranı: 8,35 m/dk) göre üretilen membranlara ait protein giderim verimleri.	82
Şekil 4.28 : İşletim parametresi 3'e (hava boşluğu: 15 cm, çekme hızı: 8,35 m/dk) göre üretilen membranlara ait protein giderim verimleri.	82
Şekil 4.29 : İşletim parametresi 4'e göre üretilen membranlara ait protein giderim verimleri.	83
Şekil 4.30 : İşletim parametresi 1'e (hava boşluğu: 0 cm, çekme hızı: 4,82 m/dk) göre üretilen membranlara ait toksisite görüntüleri.	84
Şekil 4.31 : İşletim parametresi 2'ye (hava boşluğu: 0 cm, çekme hızı: 8,35 m/dk) göre üretilen membranlara ait toksisite görüntüleri.	84
Şekil 4.32 : İşletim parametresi 3'e (hava boşluğu: 15 cm, çekme hızı: 8,35 m/dk) göre üretilen membranlara ait toksisite görüntüleri.	85
Şekil 4.33 : İşletim parametresi 4'e (hava boşluğu: 15 cm, çekme hızı: 4,82 m/dk) göre üretilen membranlara ait toksisite görüntüleri.	85
Şekil 4.34 : İşletim parametresi 1'e (hava boşluğu: 0 cm, çekme hızı: 4,82 m/dk) göre üretilen membranların temas açısı değerleri.	86
Şekil 4.35 : İşletim parametresi 2'ye (hava boşluğu: 0 cm, çekme hızı: 8,35 m/dk) göre üretilen membranların temas açısı değerleri.	87
Şekil 4.36 : İşletim parametresi 3'e (hava boşluğu: 15cm, çekme hızı: 8,35 m/dk) göre üretilen membranların temas açısı değerleri.	88

Şekil 4.37 : İşletim parametresi 4'e (hava boşluğu: 15 cm, çekme hızı: 4,82 m/dk) göre üretilen membranların temas açısı değerleri.	89
Şekil 4.38 : Saf membranlara ait yüzey yükü-pH grafiği.	90
Şekil 4.39 : % 0,2 Ag nanopartikül içerikli membranlara ait yüzey yükü-pH grafiği.	90
Şekil 4.40 : % 0,4 Ag nanopartikül içerikli membranlara ait yüzey yükü-pH grafiği.	91
Şekil 4.41 : % 0,8 Ag nanopartikül içerikli membranlara ait yüzey yükü-pH grafiği.	91
Şekil 4.42 : % 1,2 Ag nanopartikül içerikli membranlara ait yüzey yükü-pH grafiği.	91
Şekil 4.43 : İşletim parametresi 1'e (hava boşluğu: 0cm, çekme hızı: 4,82m/dk) göre üretilmiş membranların porozite değerleri.	93
Şekil 4.44 : İşletim parametresi 2'ye (hava boşluğu: 0cm, çekme hızı: 8,35 m/dk) göre üretilen membranların porozite değerleri.	93
Şekil 4.45 : İşletim parametresi 3'e (hava boşluğu: 15 cm, çekme hızı: 8,35 m/dk) göre üretilen membranların porozite değerleri.	94
Şekil 4.46 : İşletim parametresi 4'e (hava boşluğu: 15cm, çekme hızı: 4,82 m/dk) göre üretilen membranların porozite değerleri.	94
Şekil 4.47 : İşletim Parametresi 1'e (hava boşluğu: 0 cm, çekme hızı: 4,82 m/dk) göre üretilen membranların mekanik sertliği.	95
Şekil 4.48 : İşletim Parametresi 2'ye (hava boşluğu: 0 cm, çekme hızı: 8,35 m/dk) göre üretilen membranların mekanik sertliği.	96
Şekil 4.49 : İşletim Parametresi 3'e (hava boşluğu: 15 cm, çekme hızı: 8,35 m/dk) göre üretilen membranların mekanik sertliği.	96
Şekil 4.50 : İşletim Parametresi 4'e (hava boşluğu: 15 cm, çekme hızı: 4,82 m/dk) göre üretilen membranların mekanik sertliği.	97
Şekil 4.51 : Saf ve nanopartikül eklentili membranlara ait FTIR Spektrumu (Pembe renk; Saf membran, Yeşil; % 0,2 Ag, Kırmızı; % 0,4 Ag, Mavi; %0,8 Ag, Siyah; % 1,2 Ag).	97
Şekil 4.52 : Süzülen aktif çamura ait örnek görüntü.	98
Şekil 4.53 : İşletim parametresi 4'e göre üretilen membranlara ait EPS değerleri.	100
Şekil 4.54 : İşletim parametresi 4'e göre üretilen membranlara ait SMP değerleri.	100

GÜMÜŞ NANOPARTİKÜLLER İLE KOMPOZİT İNCE BOŞLUKLU FİBER (HOLLOW FIBER) MEMBRAN ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE UYGULAMASI

ÖZET

Su günümüzde en değerli doğal kaynakların başında gelmektedir. Artan nüfus ile birlikte değişen iklim şartları ve dünya koşulları su bakımından en zengin ülkeleri bile ilerleyen yıllar da su stresi içerisine sokacaktır. Bu nedenle endüstride ve evsel kullanımda suyun geri kazanılması ihtiyaç haline gelmiştir. Su geri kazanımında en verimli yöntem olarak bahsedebileceğimiz membran teknolojileri günümüzde deniz suyundan içme suyu eldesi, proses suyu, içme suyu ve konsantre sıvılar elde etme de endüstri ve insani amaçlı olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu amaçla polimerik ve seramik malzemeden üretilmiş düz levha ve içi boşluklu (hollow fiber) membranlar kullanılmaktadır. Yaygın kullanımlarının yanı sıra membran teknolojileri, araştırma çalışmalarının yürütülmesi, proseslerin iyileştirilmesi ve membran performanslarının geliştirilmesi gibi birçok araştırma ve Ar-Ge konusunu bünyesinde barındırmaktadır.

Membran üretiminde gümüş (Ag^+) nanopartiküller ile polimerik metariyallerin kombinasyonunun kullanılması gümüşün yüksek iletkenliği, optik ve antibakteriyel özelliklerinden dolayı son zamanlarda dikkat çeken çalışma konularının başında gelmektedir. Ag nanopartiküller yüksek antibakteriyel özelliğe sahip olduklarından dolayı membranların yüzeylerinde birikip tıkanmaya neden olan bakteriler için bir çözüm olacağı düşünülerek kullanılmaktadır. Düşük yükleme oranı ile yüksek antibakteriyel verim elde etmek ve gümüş nanopartiküllerinin polimer matriksi içerisinde homojen dağılımı kompozit membranların üretimi esnasında hesaba katılması gereken unsurlardır. Nano kompozit membran üretiminde selüloz asetat (CA), chitosan, poliakrilonitril (PAN), and polisulfon (PSf) literatürde en çok kullanılan polimerik malzemelerdir. Ancak CA ve PAN solventte zayıf çözünme, maliyet gibi unsurlardan dolayı bazı dezavantajları vardır. Bu sebeple polietersülfon (PES) polimeri organik solventte kolaylıkla çözünebilmesi, ucuz olması, iyi düzeyde kimyasal direnç ve yüksek stabilite özelliklerinden dolayı en çok kullanılan polimerik malzemedir.

Bu çalışmanın amacı gümüş nanopartiküllerinin anti bakteriyel özelliğinden faydalanarak yeni ve yüksek verimli hollow fiber membran üretmektir. Gümüş nanopartiküller membran yüzeyinde biriken bakterileri parçalayarak membranın tıkanma süresini uzatacak veya engelleyecektir. Böylece membran performansı artmış olacaktır. Bunun yanı sıra bu nanopartiküller membranların mekanik dayanımlılığını artırdığı da düşünülmektedir. Üretilen membranlar ultrafiltrasyon düzeyinde olup içme suyu arıtımında ve membran biyoreaktörlerde kullanılacaktır.

Deneyisel çalışmalarda % 0,2-0,4-0,8 ve 1,2 olmak üzere dört farklı gümüş nanopartikül içeren ince boşluklu membran üretilmiştir. şahit numune olarak ise saf polimerden (nanopartiklsz) ince boşluklu membran üretilmiştir. Membranların üretilmesinde ise dört farklı üretim parametresi kullanılmıştır. Koagülasyon banyosu sıcaklığı sabit tutulurken hava boşluğu 0'dan 15 cm'ye, son sarım hızları 4,8'den 8,3 m/dk'ya artırılmıştır. Nanopartikül içeriklerinin membrana ne şekilde etki ettiğinin yanı sıra işletim parametrelerinin membranlara ne şekilde etki edeceği tahkik edilmiştir. Üretilen ince boşluklu membranların taramalı elektron görüntüleri alınmıştır. Aynı zamanda üretilen membranların stereo mikroskop grntleride membranların morfolojik yapılarının incelenmesinde kullanılmıştır. Toksisite deneyi ile gümüş nanopartiküllü membranların bakteriler üzerindeki etkisi gözlemlenmeye çalışılmıştır. Mekanik dayanım analizleri ile membranların mekanik dayanımları tahkik edilmiştir. Porozite deneyleri ile membranların poroziteleri kontrol edilmiş nano partiküllerin poroziteye etkisi olup olmadığı gözlemlenmiştir. Saf su geçirgenlik ve protein filtrasyon deneyleri ile membranların tıkanma eğilimleri tahkik edilerek performansları ortaya konulmuştur.

Deneyisel çalışmaların sonuçlarına göre nanopartiküllü membranlar bakterilerin membran yüzeyinde büyümesini engellemiştir. Ancak gözeneklerde birikmelerinden dolayı membranların performansını dşrmştir.

NANOCOMPOSITE HOLLOW FIBER MEMBRANE FABRICATION WITH SILVER NANOPARTICLE

SUMMARY

Water is one of the leading natural resource nowadays. With the increasing population; changing climate conditions and world circumstances in the forthcoming years even water-rich countries will become water scarce. Because of this reason, water recycling became a necessity in industrial and domestic usage. In the water recycling process the best efficient system is membrane technology which has uses on commonly desalination, process water, drinking water treatment processes, by this way one can obtain concentrate liquids and intended for human consumption. For this purpose flat-sheet and hollow fiber membranes have been produced from polymeric and composite materials. Besides common uses, reseach activites carrying out such as membrane technology studies, improving processes and performances, also on the subject of research and development (R&D) contains within itself.

The goal of this study; take advantage of anti-bacterial characteristics of silver nanoparticles, produce novel and high efficient hollow fiber membrane. Silver nanoparticles kill bacteria accumulated on the surface of the membranes so that membrane clogging time is extended and bacteria formation restrained. Thereby membrane performance increases. In addition to this, nanoparticles which used in the membrane production increases of the mechanical strength. Produced membranes can be classified as Ultrafiltration and their utilization areas are drinking water treatment and membrane bioreactors.

In the experimental studies, four different concentration of silver nanoparticles used in the hollow fiber membrane production as 0,2-0,4-0,8 and 1,2 %. As blank sample, hollow fiber membrane produced from pure polymer(without nanoparticles). In the membrane production step, four types of parameters have taken into consideration. While coagulation bath temperature was set to a constant value, air and winding speed have being increased. Besides the effect of the nanoparticle contents on membrane production; effects of operation parameters have been investigated. SEM (Scanning Electron Microscope) images were taken for produced hollow fiber membranes. With the toxicicity test, effects of silver nanoparticles on bacteria had been observed. Mechanical strength of fabricated membranes have been investigated with mechanical strength analysis. Porosity of membranes was identified with porosity experiments and observation have been made whether nanoparticles have effects on membrane porosity or not. With pure water flux and protein filtration experiments, clogging tendency and performances of membranes have been observed.

Membranes were produced using 4 different parameters. In the first two testing set, air gap was kept at 0 cm. However, take –up speed have increased x2. In the first testing set, take-up speed was chosed as 4,82 m/min , but this value have changed at 8,35 m/min at second testing set. When take-up speed was increased, tensile force was also increased on membranes. According to the first testing set because of tensile force membrane thickness was less than before. Membrane exterior diameter will decrease from 1,4 to 0,9 μm . For the 3. and 4. testing set air gap increased to 15 cm. Take-up speeds were set as 8,35 m/min at the 3. testing set and 4,82 m/min at the 4. testing test. External coagulant that contains the same concentration with the bore liquid continously pumped during air

gap exterior surface of fibers. Solvent in the coagulant decrease the precipitation speed provides more porous membrane selective layer.

According to results of experimental studies, membranes which are included silver nanoparticles prevented growth of bacteria on membrane surface. But, due to accumulation of nanoparticles on membrane pores, membrane performances decreased.

In all testing sets when SEM pictures were analyzed, it can be seen that all pristine membranes have spongelike morphology. Increasing concentration of nanoparticles, macrovoids and finger like structure was formed. As it is explained in the literature, change on membrane morphology is due to solvent exchange. It is considered that nanoparticle based membrane matrix, precipitation rate increases and phase inversion is completed faster. Since silver nanoparticles conduct temperature better, precipitation rate increases. Also, in the 3rd and 4th testing setup air gap changed surface morphology and so interior and exterior surfaces had spongelike structure, middle part or membrane walls had finger like structures.

Permeability tests of hollow fiber membranes were done with distilled water. Flux tests were done at 3 different pressure and membranes pressure- flux graphs drawn. The slope of drawn line gave membrane permeability value. The highest membrane permeability was 198 L/m².h.bar due to the first operation parameter which was 0,2-1 membrane. Membranes that were produced according to the second operation parameter, the highest flux was 177 L/m².h.bar at pristine membranes. While nanoparticle concentration increased, nanoparticles deposited into the membrane pores which results in flux decrease. Meanwhile, in the 2. testing setup since take-up speed increased membranes behave discordantly. Because of this reason due to 1. Testing setup tensile strength on membranes decreased. In the third and fourth setup, air gap was increased. The highest permeability value 211 L/m².h.bar that belongs to 0,2-3 membrane and 212 L/m².h.bar belongs to 0,4-4 membrane at 4th testing set.

Membrane fouling tests were performed with 100 ppm BSA solution which was filtrated from the membranes. At the end of 1 hour filtration, total fouling rate, cake fouling rate and pore fouling rates were calculated. Also FRR values have been calculated and shown in the same graph. FRR value shows fouling resistance of membranes towards to membrane. Meanwhile, BSA removal efficiency have been investigated. BSA removal efficiency was found as over 70%.

Toxicity tests performed on produced membranes to assert nanoparticles antibacterial property. For this experiments pure E.Coli culture was filtered from membranes. After 1 hour filtration membranes were inserted on agar plates and were kept in incubator for 48 hours. At the end of the experiments pristine membranes had colonies around but silver added membranes bacterial growth did not occurred.

Mechanical strength tests were done with Dynamic Mechanical Analyses device. Young's modulus, tensile strength ve elongation rates of membranes were found. Young's Modulus value represents materials stiffness. Higher Young's modulus value means more rigorous membrane structure. According to the mechanical strength analysis, all membranes with nanoparticles had better mechanical strength than pristine membranes.

Zeta potential analysis were done in order to see surface charge of silver nanoparticle added nanocomposite membranes. In this test electrokinetic analyzer device was used and pH range used was between 3 to 10. According to the results at the beginning pristine membrane zeta potential was -15 mV, with the increasing of nanoparticle concentration surface load approached to neutral level then continue to raise up to +5 mV.

Then porosity experiments were done to see the possible effects of silver nanoparticles. According to the experiment results silver addition increased porosity values. But, this increase was due to the change in kinetic and thermodynamic conditions as increase in silver concentration. This situation was supported with SEM pictures.

After morphology and performance experiments membranes were exposed to activated sludge filtration process in order to find the most efficient membrane. According to tests operation parameter 4 was found as the most efficient.

As a result addition of silver nanoparticles in membrane matrix provided anti-bacterial property on membranes and biofouling was decreased.

1. GİRİŞ

1.1 Tezin Anlam ve Önemi

Son yıllarda kaynakların tükenmesi, yüksek yakıt maliyetleri, temiz su kıtlığı ve iklim değişikliğinden kaynaklanan 4 önemli problem ortaya çıkmıştır. Bu problemler enerji, su, ekonomik sağlık hizmetleri ve küresel ısınmadır. Bir çok potansiyel çözümler arasında membran teknolojilerinde ki gelişmeler bahsedilen sofistike konuların çözümü için doğrudan, efektif ve uygulanabilir yaklaşımlar arasındadır. Membran teknolojileri malzeme mühendisliği, kimya mühendisliği, çevre mühendisliği, ayırım ve saflaştırma olayları, moleküler simulasyonunun yanı sıra proses ve ürün dizaynı gibi bir çok teknoloji alanını bünyesinde barındırır.

Günümüzde membran prosesler su arıtımı ve desalinasyon için var olan en etkili ve en verimli teknolojidir. Membranların performanslarının artırılması ve maliyetlerin düşürülmesi için bilim adamları tarafından hala bir çok araştırma ve proje yürütülmektedir.

Membranlar ile su içerisinde bulunan partiküler maddeler, sertlik, bakteri, virüs ve çözünmüş mineraller gibi kirletici unsurlar membran tipine ve uygulanan basınca bağlı olarak efektif şekilde uzaklaştırılabilir (Çulfaz, 2010).

Membran prosesler için membran üretimi genel olarak üretildiği çözeltinin içeriğine bağlıdır. Çözelti içeriğinin yanı sıra bir çok parametre membran morfolojisi ve performansına etki eder. Bu açıdan membran bilimi anlaşılması zor ve hala araştırma aşamasında olan bir çok teori içermektedir. Çoğu bilim insanının tanımı ile membran üretimi bir sanattır.

Membranların giderim verimleri, uygulamada ki esneklikleri ve ulaşılabilirlikleri her ne kadar yüksek olsa da membran proseslerin uygulanmasını kısıtlayan bazı faktörler bulunmaktadır. Kullanılan membranların tıkanma problemi ve maliyet membran proseslerin dezavantajlarıdır. Özellikle membran biyo-tıkanma atıksu ve su arıtımı alanın membran teknolojileri uygulamalarında önemli bir problemidir. Biyotıkanma, zaman içerisinde membran yüzeyinde ve gözeneklerinde mikroorganizmaların

birikmesi sonucu mebranların kullanılmaz hale gelmesine neden olmaktadır. Bu problemin üstesinden gelebilmek için ters yıkama, kimyasal yıkama ve membran yüzeyinin hava ile sıyırılması gibi bir çok uygulama kullanılmasına rağmen hiç biri kesin çözüm sunmamaktadır.

Son yıllarda nanoteknoloji alanında ki gelişmeler geçmişte yapılamayan birçok uygulamayı uygulanabilir hale getirmiştir. Makro düzeyden nano düzeye inildiğinde maddeler asıl özelliklerinden çok farklı özellikler göstermektedir. Nanoteknoloji maddeleri nano düzeyde inceleyerek özellikle metallerin kimyasal, fiziksel ve optik özelliklerinde önemli değişikliklerin meydana geldiğini ortaya koymaktadır. Gümüş nanopartikül elde etmek için kullanılan metalik gümüş potansiyel antimikrobiyal faktör olarak önemli ölçüde öneme sahiptir. Gümüş nanopartiküllerin kullanımı bakterilerin kullanılan kimyasallara karşı dirençlerini artırabilmelerinden dolayı önemlidir.

Membranların performanslarının artırılması, tıkanmaya karşı gösterdikleri direncin geliştirilmesi ve ömürlerinin artırılması için nanopartiküller kullanılarak nanokompozit membranların üretilmesi membran teknolojilerinde yeni bir yaklaşımdır.

Bu amaçla gümüş nanopartikülü ile ince boşluklu fiber membranların üretimi literatürde bulunmaması ve gümüş nanopartikülün antibakteriyel özelliklerinden yararlanarak antibakteriyel membran üretilmesi yeni teknolojilerin uygulanabilirliği ve literatüre yapacağı katkı göz önünde bulundurulduğunda çalışma membran teknolojileri alanında önem arz etmektedir.

1.2 Tezin Amaç ve Kapsamı

Bu tezin amacı, gümüş nanopartikülleri kullanarak nanokompozit ince boşluklu fiber membranlar üretmektir. Gümüş nanopartiküllerin göstermiş olduğu anti-bakteriyel özelliklerden yararlanarak anti-bakteriyel ve anti-biyo tıkanır membranların üretilmesi amaçlanmıştır.

Birinci bölümde çalışmanın anlam ve önemi vurgulanmış, amaç ve kapsamı verilmiştir.

İkinci bölümde membran teknolojileri, membran üretim teknikleri ve ince boşluklu membran üretimi ile ilgili literatür araştırması verilmiştir.

Üçüncü bölümde, deneysel çalışmalarda kullanılan pilot ölçekli ince boşluklu membran üretim cihazının çalıştırılması ve işletilmesi, yapılan analizlerde kullanılan cihazlar ve yapılan hesaplamalara ait formüller verilmiştir.

Dördüncü bölümde çalışmanın amacına yönelik yapılan deneylerin sonuçları bulunmaktadır. Deney sonuçlarına ait tablolar ve grafikler birbirleri ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Beşinci bölümde ise yapılan çalışmaların genel değerlendirmesi yapılmış ve sonuçlara yer verilmiştir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1 Membranlar

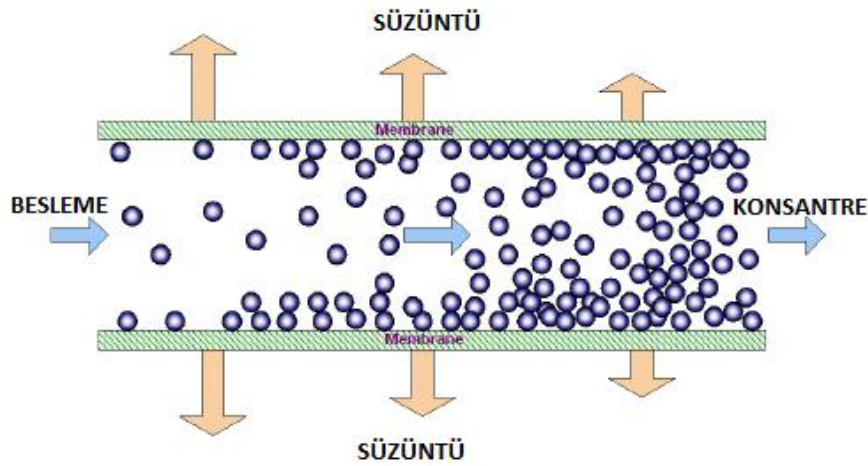
Günümüzde su ve atıksu arıtımına alternatif bir teknoloji olarak geliştirilen membran sistemler, 18. yüzyılın sonlarına doğru osmoz kavramının tanımlanmasıyla ortaya çıkmıştır. 19. ve 20. yüzyılın başlangıcında, membranlar kullanılarak sadece laboratuvar ölçekli çalışmalar gerçekleştirilmiş olup 1960'lı yıllardan itibaren laboratuvar ölçekli sistemlerden büyük ölçekli sistemlere geçiş olmuştur. 1980'li yıllardan sonra ise mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF), ters osmoz (RO) ve elektrodializ (ED) prosesleri yaygın olarak arıtma tesislerinde kullanılmaya başlanmıştır. Son yıllarda, membran üretim teknolojisindeki gelişmeler, membranların, gıda, kimya, petrokimya, maden, metal işleme, biyoteknoloji, elektronik vb. endüstrilerde kullanımını artırmıştır. Başlangıçta çok pahalı bir proses olan membranlar, bu gelişmelerle beraber, diğer fiziksel ayırma yöntemleri olan adsorpsiyon, solvent ayırımı, distilasyon, kristalizasyon ve gaz ayırımı vb. proseslerle karşılaştırılabilir hale gelmiştir.

Membran sistemler ile su kalitesinin iyileştirilmesi son zamanlarda verimli ve etkin bir şekilde kullanılan ileri arıtma yöntemi olmuştur. İyon değiştirme, buharlaştırma, ters elektrodializ vb. tuzluluk giderme yöntemlerinin yerini membran sistemler almaya başlamıştır. Ters osmoz, nanofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon yaygın kullanılan membran proseslerdir. Bu sistemler tek başına kullanılabildiği gibi kademeli sistemler olarak bir arada da uygulanabilmektedir.

Membran, iki fazı birbirinden ayıran seçici geçirgen özelliğe sahip bariyer olarak tanımlanabilir (Chen ve ark., 2004). Loeb and Sourirajan 1950'lerin sonunda faz ayırımı yolu ile asimetric membran üretimini bulduklarından beridir farklı materyaller ile mikro/nano/ultra-filtrasyon, ters osmoz, diyaliz, gaz ayırımı ve pervaporasyon gibi çeşitli uygulamalar için geliştirilmiştir. Şuanda, piyasada düz plaka kompozit membranlar, polimerik hollow fiberler ve inorganik tübüler membranlar gibi bir çok

membran konfigürasyonları mevcuttur. Polimerik malzemeden yapılmış hollow fiber membranlar geçtiğimiz 50 yıl içerisinde ilk olarak Mohan tarafından patentlenmiştir. Hollow fiber membranlar sahip oldukları yararlı özellikler bakımından düz plaka ve inorganik membranlar ile rekabet içerisinde. Diğer membran konfigürasyonlarına göre hollow fiberler sahip oldukları geometri bakımından membran modüllerinin birim hacmi başına daha fazla yüzey alanı sağlarlar. Ek olarak hollow fiber membranlar kendinden mekanik desteklidir. Bu hollow fiber membranlara ters yıkama özelliği kazandırır. Modül olarak dizayn edilmelerinde ve işletilmelerinde kolaylık sağlar (Peng, 2012-Kesting, 1985).

Basit bir membran ayırma prosesi Şekil 2.1’de gösterilmiştir.



Şekil 2.1 : Membran ayırma prosesi.

Membran filtrasyonunda, eğer konsantre akım ayrı bir akım olarak membrandan uzaklaşıyorsa yatay akışlı (çapraz akış) filtrasyon, diğer taraftan konsantre akım ayrı olarak çıkmayıp belli bir havuz içinde toplanıyorsa dik akışlı (ölü uç) filtrasyon olarak adlandırılmaktadır.

Membranlar yapılarına göre ikiye ayrılmaktadır. Bunlar;

1. Gözenekli membranlar (mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF))

- Büyük gözenekli (>50nm)
- Orta gözenekli (2nm-50nm)
- Küçük gözenekli (<2nm)

2. Gözeneksiz (dense) membranlar (nanofiltrasyon (NF), ters osmoz (RO)) olarak ayrılır.

Membranlar üretildikleri malzemeye bağlı olarak; organik membranlar (poli etilen, polipropilen, selüloz asetat, polisülfon), inorganik membranlar (seramik membranlar, sinterlenmiş metal, cam ve zeolit) veya yüklenmiş membranlar olarak farklı gruplara ayrılırlar. Gözenekli MF ve UF membranlarda polimerler, proses ihtiyacına, tıkanma eğilimine ve membranın termal ya da kimyasal stabilitesine göre tercih edilmektedir. Sürücü kuvvetlerine göre membranlar Çizelge 2.1’de verilmiştir.

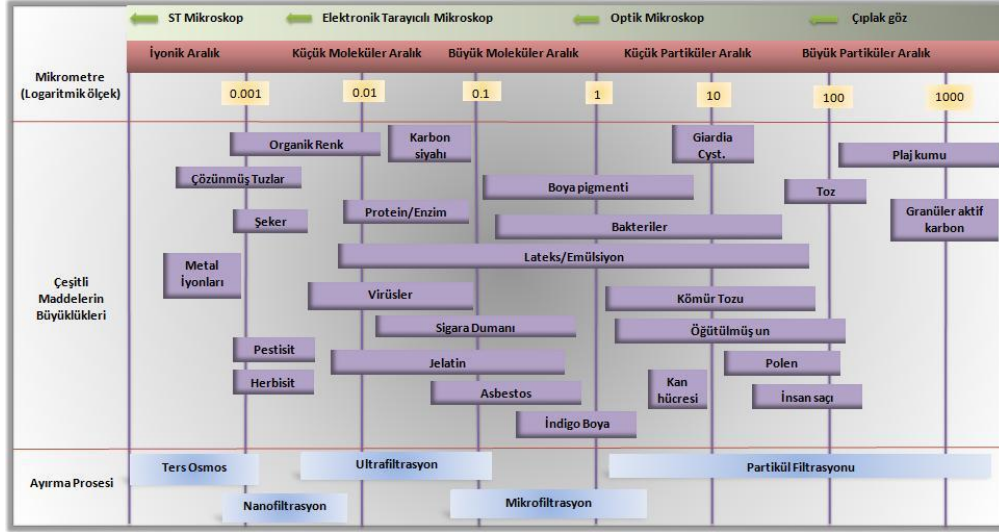
Çizelge 2.1 : Sürücü kuvvetlerine göre membran prosesleri.

<i>Membran Prosesi</i>	<i>Faz I</i>	<i>Faz II</i>	<i>Sürücü Kuvvet</i>
Mikrofiltrasyon (MF)	Sıvı	Sıvı	Basınç
Ultrafiltrasyon (UF)	Sıvı	Sıvı	Basınç
Nanofiltrasyon (NF)	Sıvı	Sıvı	Basınç
Ters Osmoz (RO)	Sıvı	Sıvı	Basınç
Gaz Ayırma	Gaz	Gaz	Basınç
Diyaliz	Sıvı	Sıvı	Konsantrasyon farklılığı
Osmoz	Sıvı	Sıvı	Konsantrasyon farklılığı
Pervaporasyon	Sıvı	Gaz	Basınç
Elektrodiyaliz (ED)	Sıvı	Sıvı	Elektriksel potansiyel farklılığı
Termo-Osmoz	Sıvı	Sıvı	Sıcaklık/Basınç
Membran	Sıvı	Sıvı	Sıcaklık/Basınç
Distilasyonu			

Her membran prosesi belirli ayırma verimine sahiptir. Gözenek büyüklükleri ve partikül madde çaplarına göre ayırım spektrumlarına sahiptirler. Membran proseslere ait spektrum Şekil 2.2’de verilmiştir.

Mikrofiltrasyon membranları, gözenek çapı 0,05 μm ’den 10 μm ’ye kadar olan kolloidal maddeleri ve bakterileri tutabilirler (Shilton ve ark., 1997). Çapı membran gözeneginin çapından daha büyük olan partiküller membran tarafından alıkonurken, çapı gözenek çapından daha küçük olan partiküller membrandan geçmektedir. Çapın, membran gözenek çapına denk olması durumunda ise maddeler gözenekte adsorplanmaktadır.

MF membranı, fermentasyon ürünlerinden mikroorganizmaları uzaklaştırmak için kullanılabildiği gibi, kolloidler, yağ molekülleri ve hücreler gibi heterojen dağılmış parçacıkları da ayırabilir.



Şekil 2.2 : Membran prosellere ait ayırma spektrumu.

İçme suyu arıtımında ise mikroorganizmaların yüksek miktarda tutulmaları, geleneksel arıtma sistemlerine göre daha az dezenfektan ihtiyacı sağlamaktadır. Bu nedenle MF membranlar ile dezenfeksiyon yan ürünü oluşumu daha düşük seviyelere çekilmektedir.

Ultrafiltrasyon membranları protein gibi çözünmüş makro moleküller ve virüslerin sudan uzaklaştırılması için verimli olarak kullanılmaktadır. Ortalama gözenek çapı 10-1000 Å (Angstrom) aralığındadır. Mikrofiltrasyon membranlarının sınıflandırılması gözenek çapına göre yapılırken ultrafiltrasyon membranları moleküler ağırlık engelleme düzeylerine göre sınıflandırılırlar (Baker, 2004). Ultrafiltrasyon membranlarının moleküler engelleme sınırları 1000 DaLon'dan 500.000 Dalton'a kadar değişen aralıktadır.

2.2 Membran Üretim Teknikleri

Sentetik membranlar iki ana geometride üretilir.

1. Düz tabaka membranlar
2. Silindirik membranlar

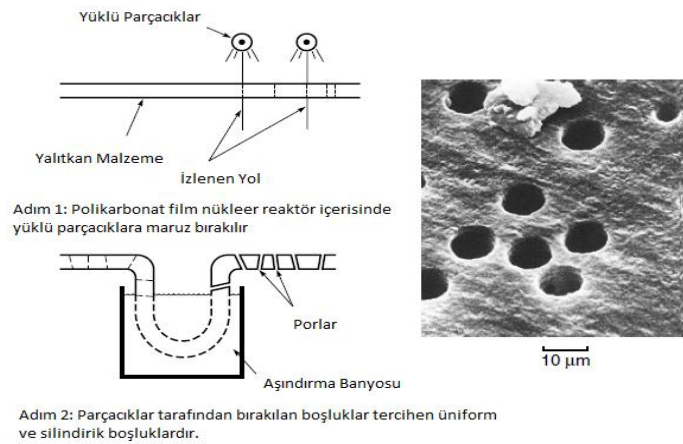
Membranlar hem seramik hemde polimerik materyallerden üretilebilir. Seramik materyaller polimerik olanlara göre daha yüksek kimyasal ve termal dayanıklılık gibi bir kaç avantaja sahiptir. Ancak, polimerik membranların pazar payı seramik membranlara göre çok daha büyüktür. Çünkü polimerik membranları işletmek daha kolay ve daha ucuzlardır. Pratik uygulamaların % 95'inde kullanılmaktadırlar. Sentetik membranlar simetrik ve asimetrik olmak üzere iki farklı morfolojide üretilebilir. Sentetik membranların hazırlanması için farklı teknikler bulunmaktadır.

2.2.1 Simetrik yapıli membranlar

Asimetrik membranların birçok yararı olmasına rağmen bazı membran yapıları simetrik olmalıdır. Aşağıda simetrik membranların hazırlanma yöntemleri sıralanmıştır (Baker, 2004).

2.2.1.1 Boşluk oluşturma (Track Etching)

Polimerik film tabakası bir radyasyon kaynağı altına yerleştirilir ve yüksek enerjili partiküller ile bombardımana tutulur. Partiküllerin bombardımanı film tabakasını geçerek hasara uğratar veya kimyasal olarak değiştirir. Bu aşamadan sonra film tabakası bir alkalın veya hidrojen peroksit çözeltisi içine batırılırsa yüksek enerjili partiküllerin filmde geçtikleri yol boyunca gözenekler oluşacaktır. Bu gözenekler genel olarak silindirik ve oldukça üniform yapıdadır (Shilton ve diğ., 1997). Şekil 2.3'de boşluk oluşturma yönteminin şematik olarak gösterimi verilmiştir.

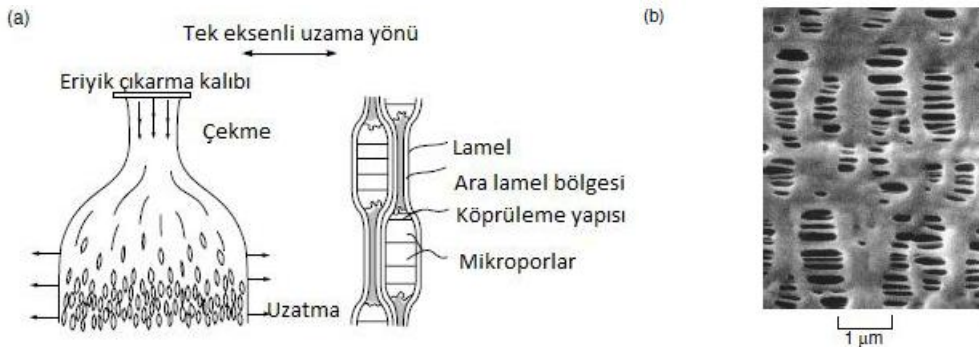


Şekil 2.3 : Boşluk oluşturma membran üretim tekniğinin şematik gösterilişi.

2.2.1.2 Gerdirme (Stretching);

Gerdirme ve sertleştirme prosesleriyle kristalize polimerlerden (polipropilen, polietilen) yapılmaktadırlar. Prosesin ilk basamağında, erimeye yakın bir noktada polipropilen'i çok hızlı bir şekilde çekip uzatmak suretiyle gerdirme uygulanmaktadır. Daha sonra yarı kristalleşmiş polimer içindeki kristalitler germe yönüne doğru hizalanır (Baker, 2004).

Soğutma-sertleştirme işleminden sonra film ikinci bir defa %300'e kadar gerdirilir. Bu ikinci uzatma esnasında kristalitler arasındaki amorf bölgeler deforme olur ve polimer kristalitleri arasında 200 den 2500'e kadar kadar ince uzun delikler açar. Bu tarz membranların porozitesi % 90 civarındadır. Bu işlemlerin şematik gösterimi Şekil 2.4'de verilmiştir (Baker, 2004).



Şekil 2.4 : (a) Tipik genişletilmiş polipropilen film membranının Celgard® durumuyla üretimi. (b) Tek yönlü film gerdirmesinde oluşan mikrobuzuklukların elektron tarama mikroskobundaki görüntüsü (Baker, 2004).

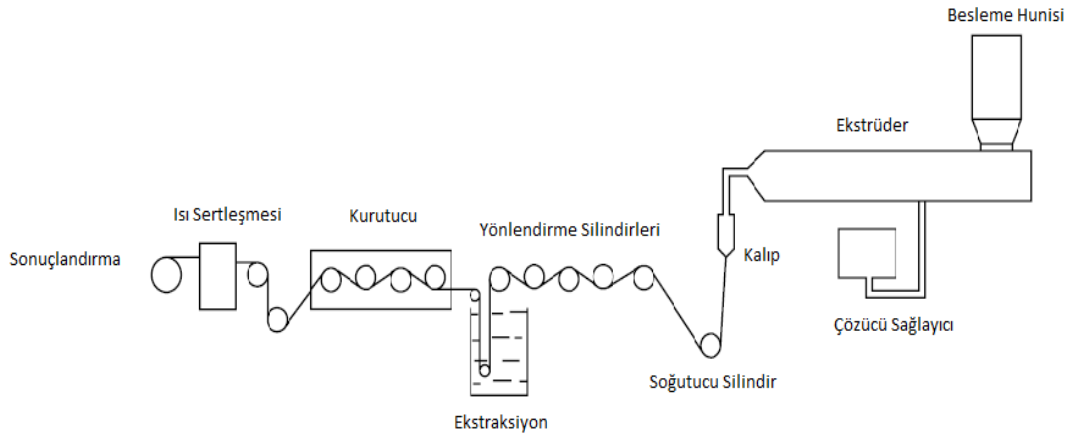
2.2.1.3 Sinterleme (Sintering)

Sinterleme seramik membranların hazırlanması için kullanılır. Bu teknik ile simetrik gözenek yapılı membranlar elde edilir. Kimyasal ve termal dirençli membranların üretiminde uygun yöntemdir. Çünkü solvent içerisinde çözünmeyen malzeme yüksek sıcaklık ve basınç altında film oluşturacak şekilde baskı uygulanır. Bu teknikle gözenek çapı 0,1 µm'den daha büyük gözeneklere sahip membranlar üretilebilir (Wienk, 1993).

2.2.1.4 Kalıp filtreleme (template leaching)

Kalıp filtreleme (template leaching); polietilen, polipropilen ve poli(tetrafluoroetilen) gibi çözünmeyen polimerlerden mikrogözenekli membranlar üretmek için başka bir yöntemdir. Bu proseste, polimerik membran matriks (ana gövde) materyali ile yıkanabilir bileşen (leachable component) kullanılarak homojen bir eriyik hazırlanır. Yıkanabilir bileşeni polimer matriksi içinde iyice dağıtabilmek için, ince film haline getirmeden önce karışım sıklıkla homojenize edilir, sıkılır ve yoğurulur (Baker, 2004).

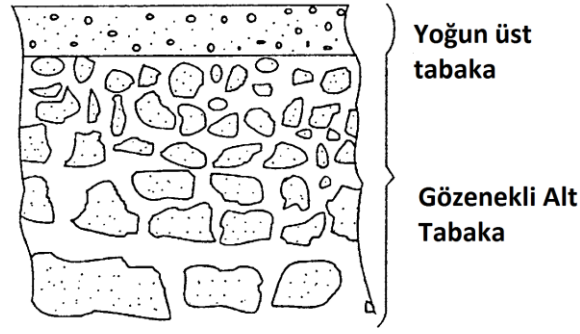
Filme şekil verdikten sonra, yıkanabilir bileşen uygun bir solvent yardımıyla uzaklaştırılır ve mikrogözenekli membran oluşturulur. Yıkanabilir bileşen çözünebilir bir madde, düşük molekül ağırlıklı bir katı, sıvı parafini gibi bir sıvı veya polistren gibi polimerik bir materyal olabilir. Bu tekniğe ait şematik gösterim Şekil 2.5’de verilmiştir (Baker, 2004).



Şekil 2.5 : Kalıp filtreleme (template leaching) yöntemiyle eriyik ekstrüder sistem kullanılarak polipropilen membran yapımı akım şeması (url-1).

2.2.2 Asimetrik yapıli membranlar

Endüstride kullanılan membranların çoğu asimetrik yapıdadır. Şekil 2.6’da bir asimetrik membralara ait tipik bir yan görünüş gösterilmektedir. İki tabakadan oluşan bu yapının üst kısmını çok ince seçici bir tabaka (aktif tabaka) oluşturur. Alt tabaka ise gözenekli destek tabakası şeklindedir. Asimetrik membranlarda üst tabaka membranın performansını belirler. Gözenekli alt tabaka ise sadece membranların mekanik dayanımını sağlar. Simetrik membranlar üst yoğun tabakaya sahip değildir (Shilton ve diğ., 1997).



Şekil 2.6 : Bir asimetrik membrana ait şematik kesit görüntüsü.

Eğer membranların üst tabakası ile gözenekli alt tabakası aynı malzemeden ise bu tarz membranlara bütünleşik ciltli membran denir. Diğer taraftan gözenekli alt tabaka ile üst aktif tabaka farklı malzemelerden ise bu tarz membranlara kompozit membran denir. Kompozit membranların avantajı, toplam performansı geliştirmek için alt ve üst tabaka ayrı olarak optimize edilebilir (Shilton ve diğ., 1997).

Anizotropik membranların dört tipi vardır (Baker, 2004);

- Faz değişim membranları (Phase inversion membranes)
- Arayüzey polimerizasyon membranları (Interfacial polymerization membranes)
- Çözelti kaplamalı kompozit membranlar (Solution-coated composite membranes)
- Diğer anizotropik membranlar

2.2.2.1 Faz ayırım membranları

Ticari amaçlı üretilen membranların geneli bu yöntem ile üretilir. Bir çok farklı morfolojiye sahip membranların hazırlanmasında kullanılan çok amaçlı bir yöntemdir. Membran morfolojisinin değişimi sistemin termodinamik ve kinetik parametrelerinin değişimine bağlıdır. Polimer bir solvent içerisinde çözünür ve çözelti film şeklinde çekilir. Daha sonra polimer çözeltisi bir faz değiştirici sıcaklıktaki değişim yada çözelti kompozisyonunun değişimi tarafından çökeltilir. Bu şekilde sıvı formdan katı forma geçilerek polimerik membran film oluşturulmuş olur (Wienk, 1993).

Faz değişimi 2 farklı yolla yapılabilir.

1. Termal olarak başlatılmış faz ayrımı
2. Difüzyon ile başlatılmış faz ayrımı

Termal Olarak Başlatılmış Faz Ayrımı

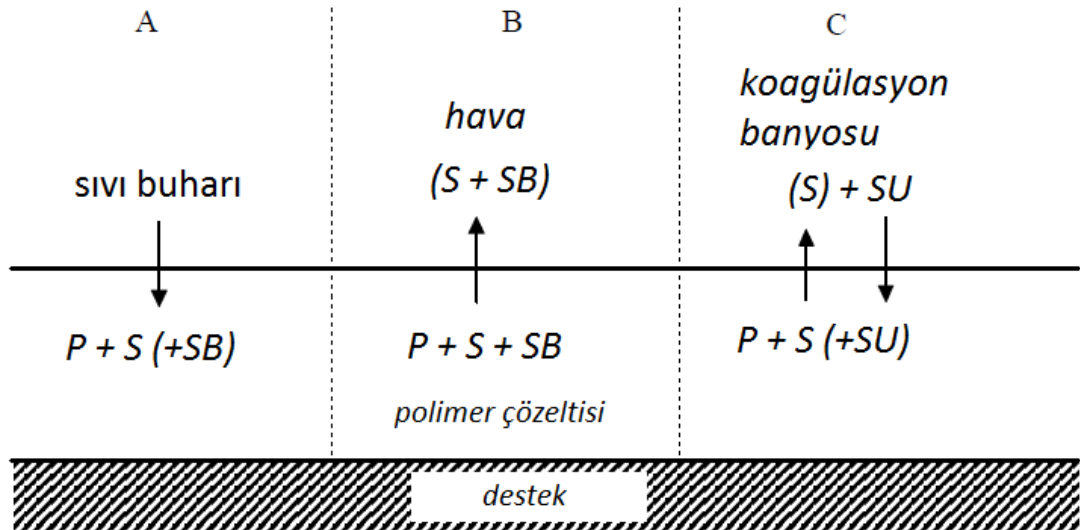
Bu üretim tekniğinde polimer çözeltisi yüksek sıcaklıkta hazırlanır ve ardından soğumaya bırakılır. Eğer solventin buharlaşması üst tabakada polimer konsatrasyonunda bir artış meydana getirirse, süreç sonrası asimetrik yapılı bir membran yapısı elde edilmiş olur (Wienk, 1993).

Difüzyon ile Başlatılmış Faz Ayrımı

Bu üretim tekniğinde polimer çözeltisi su buharı veya bir sıvı ile temas ettirilerek polimer filmin lokal kompozisyonunda difüzyonel değişime yol açılması amaçlanır. Bu şekilde polimer çöktürülerek film katılaştırılır. Sıvı buharı çözelti içerisine difüze olur, sıvı ise çözeltideki solvent ile yer değiştirir. Bu teknik 3 farklı şekilde uygulanabilir.

- Buhar Faz ile Çöktürme (Solvent olmayan bir sıvının buharı ile temas)
- Solvent buharlaştırılması
- Solvent olmayan bir sıvı içerisine daldırma

Difüzyon ve solvent-sıvı değişimini gösteren şematik çizim Şekil 2.7' de verilmiştir.



Şekil 2.7 : Faz inversiyonunun şematik gösterimi.

Buhar faz ile çöktürme; Polimer ve solvent içeren bir polimer çözeltisi film şeklinde çekilir ve bu film solvent buharı ile doyurulmuş solvent olmayan çözelti

buharı ile dolu ortama bırakılır. Ortam polimerin çözündüğü solvent buharına doymun olduğu için bu durum solventin çözültiden buharlaşmasına engel olacaktır. Ancak solvent özelliğinde olmayan çözülti buharı polimer çözültisi içerisinde zamanla difüze olarak faz ayrımının gerçekleşmesine neden olacaktır (Shilton ve diğ., 1997).

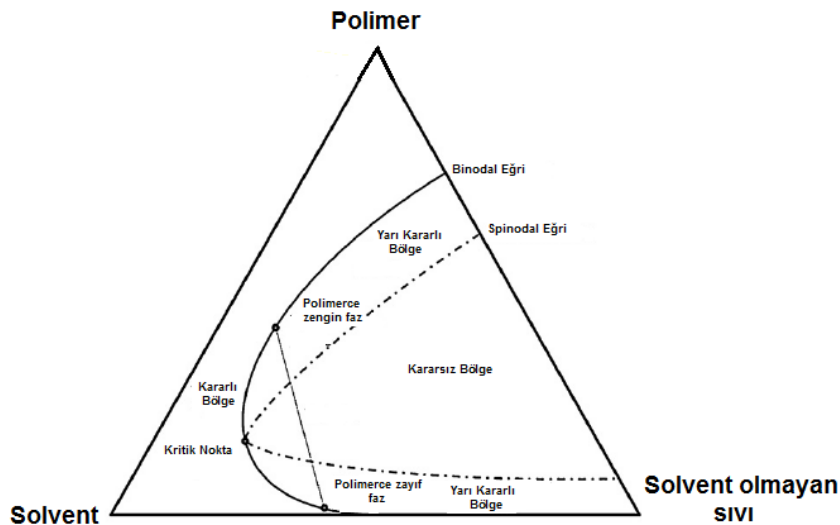
Solvent buharlaştırılması ile çöktürme; Bu metot yoğun homojen membranların yapımında kullanılır. Eğer polimer uçucu ve uçucu özellikte olmayan iki farklı solvent karışımı içerisinde çözünür ve bu çözültiden solvent buharlaştırılırsa poroz membranlar yapmak mümkündür (Baker, 2004).

Su banyosu içerisinde daldırma ile çöktürme; Bu yöntem iki şekilde uygulanabilir. Prosesdeki farklılıklar membranların morfolojik özelliklerini etkilemektedir. Bu yöntemin esasında iki farklı mekanizma vardır. Bunlar koagülasyon banyosu içerisinde polimer çözültisinden solventin difüzyonu ve suyun polimer çözültisi içerisinde difüzyonudur. Ticari membranlar genellikle bu yöntem uygulanarak üretilir (Wienk, 1993).

2.2.3 Faz ayırım membranlarının oluşum mekanizması

Faz ayrımı hem yoğun hemde poroz ticari polimerik membranların yanı sıra kompozit membranların destek tabakalarının üretilmesinde kullanılan en yaygın yöntemdir (Mulder, 2003).

Genelde üçlü sistemlerde faz ayrımını gösteren şematik grafik Şekil 2.8’de verilmiştir.



Şekil 2.8 : Faz değişimi teorik gösterimi.

Diyagramda 2 ana bölge bulunmaktadır. Bunlardan birisi denge faz sınırı dışında kalan homojen faz bölgesi veya tek faz bölgesidir. Diğerisi ise denge faz sınırı içinde kalan iki faz bölgesidir. Denge faz sınırı ve yarı istikrarlı faz sınırı arasında kalan bölge ise yarı kararlı bölgedir. Daldırma ile çökelme metodu ile membran oluşum prosesinde tipik olarak iki mekanizmanın var olduğu kabul edilmektedir. Bu mekanizmalardan birisi membran çözeltisinin koagülasyon banyosu içerisine girdikten hemen sonra membranın oluşturulduğu anlık sıvı-sıvı karışımıdır (hat 2). Diğer mekanizma ise ertelenmiş karışımdır. Bu mekanizmayı diğerinden ayıran özellik çözelti koagülasyon banyosu içerisine daldırıldığında membran oluşum mekanizmasının devreye girmesi yani çökelmenin başlaması için zamana ihtiyaç duyulmasıdır (hat 1). Çözelti koagülasyon banyosuna daldırıldıktan sonra devam eden zaman ile kompozisyon yolu hat 3’de gösterildiği gibi değişecektir. Hızlı karışım şartları altında membranların çok ince üst tabakalı ve bir çok boşluğa sahip alt tabakalı olarak oluşması beklenir. Ertelenmiş karışım ile elde edilen membranlar çok yoğun ve kalın üst tabaka açık veya kapalı hücre yapısına sahiptirler (Khayet, 2011; Huang, 2001).

2.2.3.1 Membran oluşum prosesi üzerine PVP (polivinilprolidon)’ nin etkisi

Polimer çözeltisi içerisine ikincil polimer olarak eklenen PVP gözenek oluşturmak amacı ile kullanılır. PVP polimer çözeltisi içerisine eklendiğinde membranların yapısı önemli ölçüde değişmektedir. PVP çökelme prosesi esnasında kolaylıkla suya geçmektedir. Aynı zamanda çökelme prosesi esnasında polimerce zengin ve fakir olmak üzere iki faz oluşur. Polimerce fakir faz çekirdek şeklinde membran matriksi içerisinde meydana gelir. Oluşan çekirdeklere PVP difüze olmaya çalışır. Çökelme prosesi tamamlandıktan sonra polimerce zengin fazdan fakir faza PVP’nin hareketi gözeneklerin birbirleriyle bağlantılı olmasını sağlamaktadır. Bu durum membranların geçirgenlik olarak performansını artırmaktadır. PVP ve PEI (polieterimid) içeren mikrofiltrasyon membranlarında gözeneklerin yüksek oranda birbirleri ile birleşik olması durumu için bir açıklama getirmiştir. PVP polimer çözeltisi içerisinde ki bütün bileşenler (polimer, solvent ve su) içerisinde yüksek oranda çözünürlüğe sahiptir. Literatür bilgisine göre faz ayrımı boyunca PVP polimerce az faza doğru difüze olmaktadır. Ancak makromolekülleri büyük olduğu için difüzyon oldukça yavaş olduğundan PVP tamamı ile polimerce az faza ulaşamamakta ve polimerce zengin fazın katılaşması esnasında polimer içerisinde

tutulmaktadır. Bu durum gözenek ve polimer arasında yani gözenek duvarlarında PVP'den meydana gelen bir ortam yaratmaktadır. Oluşan bu tabaka kurutma ve üretim sonrası işlemler ile kolaylıkla uzaklaştırılabilir ve porların yüksek oranda birbirleri ile bağlantılı olması (Wienk, 1993).

2.3 Membran Sistemler

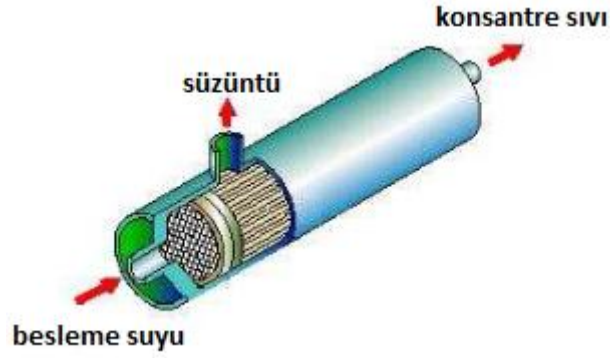
Su arıtma sistemlerinin en önemli bileşeni membran modüllerdir. Membran modüller, içerisine membranların yerleştirildiği basınç kaplarından ibarettir. Membranlar ve membran modüller su elde edilebilmesi için uygulanan basınca dayanıklı olmalıdır. Bu nedenle farklı konfigürasyonlar ile membran modüller üretilir. Düz-çerçeve, tübüler, spiral-sargı ve hollow fiber membran modüller günümüzde en çok kullanılan konfigürasyonlardır (Url-1).

2.3.1 İnce boşluklu (Hollow Fiber) membranlar

İnce boşluklu membranlar tübüler membranlar içerisinde en çok tercih edilen membranlardandır. Bu tip membranlar düz plaka membranlara göre 3 önemli avantaja sahiptir.

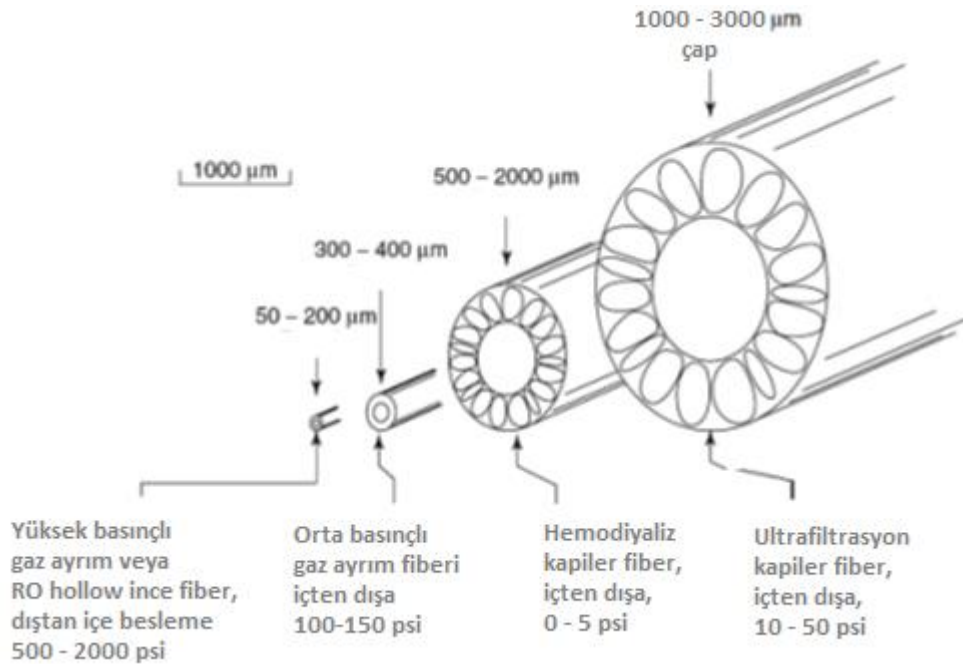
- İlk olarak, ince boşluklu membranlar yüksek paketleme yoğunluğundan dolayı birim hacme daha fazla yüzey alanı ihtiva eder.
- İkinci olarak, kendinden destekli olduklarından dolayı geri yıkama özelliğine sahiptirler.
- Üçüncü ve son olarak yüksek geri kazanım ile çalıştırmak mümkündür. İnce boşluklu membranların sahip olduğu geometriden dolayı kompakt bir modül içerisinde yüksek yüzey alanı ihtiva eder. Bu durum minimum alanda minimum enerji gereksinimi ile büyük hacimlerin filtrasyonunu sağlar.

İnce boşluklu membranlar ölü uç veya çapraz akışlı olarak işletilebilir. Şekil 2.9'da filtrasyon esnasında çapraz akışlı olarak içten dışa çalışan bir ince boşluklu membran modülü gösterilmektedir. Konsantre (membrandan geçmeyen kısım) fiber içerisinden çıkışa giderken filtre edilmiş su membran duvarından geçerek süzüntü kısmına geçmektedir (Url-2)



Şekil 2.9 : İnce boşluklu membran modül (Url-2).

Fiber geometrisine bağlı olarak besleme ya dıştan içe ya da içten dışa doğru yapılabilir. 50-200 μm çaplı ince boşluklu fiber genel olarak yüksek basınç gerektiren proseslerde kullanılır. Fiber çapı 200-500 μm 'den daha büyük olduğu durumlarda besleme genellikle fiberin iç kısmına yapılır. Düşük basınçlı gaz ayrımı, hemodiyaliz ve ultrafiltrasyon için bu besleme şekli en uygundur. Şekil 2.10'da ince boşluklu membranların tipleri arasındaki fark şematik olarak gösterilmiştir (Baker, 2004).



Şekil 2.10 : İnce boşluklu membran tiplerinin şematik gösterimi (Baker, 2004).

Bir membranın yüksek performans vermesine katkıda bulunan bir kaç faktör bulunmaktadır. İlki ve en önemlisi yüksek mekanik ve kimyasal dayanım gösteren uygun membran materyalinin bulunmasıdır. Membran modüllerinin optimal

performansına etki eden faktörler ise uygun sıcaklık ve basınçta ki işletme koşullarıdır.

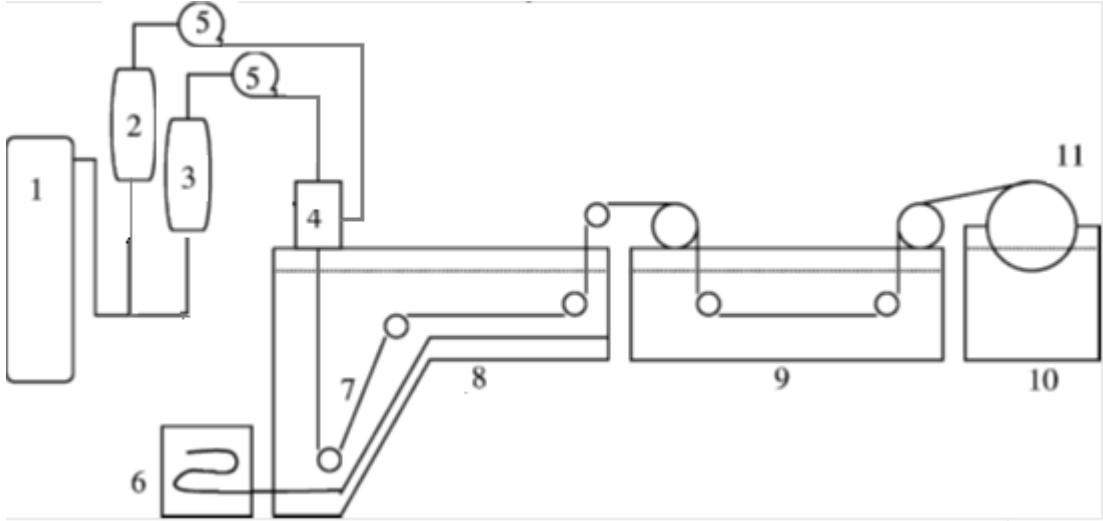
Çoğu selülozik ve sentetik fiberler “spinning” adı verilen bir yöntemle üretilmektedir. Membran spinning terimi ilerleyen bölümlerde membran çekme olarak anılacaktır. Bu yöntemde viskoz bir çözelti “spinneret” isminde ki bir parçadan ince boşluklardan pompa yardımı ile çekilmesi yoluyla fiber yapı oluşturulur (Url-3).

2.3.2 İnce boşluklu membranların üretim prosesi

İnce boşluklu membran üretiminde, spinning çözeltisi denilen polimer çözeltisi katı formdaki polimerin uygun bir çözücü içerisinde çözünerek viskoz akışkan bir çözelti oluşturulması ile elde edilir. Eğer söz konusu polimer termoplastik özellikte ise çözelti oluşturmak için polimer ısıtılarak eritilir. Polimer termoplastik değil ise uygun bir solvent içerisinde çözünür (İdris ve diğ., 2002).

Endüstride, içme suyu arıtımında ve evsel nitelik atıksuların arıtılmasında ticari olarak kullanılan bir çok ince boşluklu fiber bulunmaktadır. Bu fiberlerin potansiyelini ve uygulanabilirliğini etkileyen 3 anahtar faktör vardır. (1) gözenek boyutu ve dağılımı, (2) membran materyalinin kimyasal, mekanik ve fizikokimyasal özellikleri, (3) Membran yüzeyinde ayrımı sağlayan aktif tabakanın ve aL tabakanın morfolojisidir. Bu 3 faktör göz önünde bulundurularak uygun membran materyalinin seçimi yüksek performanslı fiberlerin üretilmesinde en kritik karardır (Peng ve diğ., 2012).

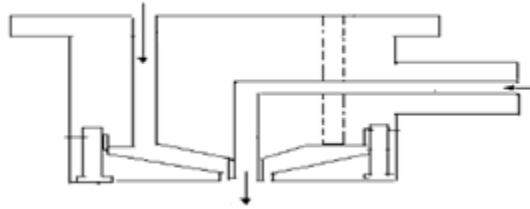
Ticari olarak piyasada bulunan ince boşluklu fiberler genellikle Şekil 2.11’de verilen akım şeması kullanılarak üretilir. Polimer çözeltisi spinneret diğer ismi ile nozzle’dan ayrıldıktan sonra dış (harici) bir koagülant içerisine girer. Koagülasyon banyosu içerisinde faz ayrımı gerçekleşerek membran yapısı oluşmuş olur. Bu konu ile alakalı detaylı bilgi sonra ki bölümlerde verilecektir.



1) Azot gazı, 2) Çözelti tankı, 3) İç koagülant tankı, 4) Spinneret, 5) Pompa, 6) Isıtıcı, 7) Fiber, 8) I. koagülasyon banyosu, 9) II. koagülasyon banyosu, 10) Yıkama haznesi, 11) Son sarım silindiri

Şekil 2.11 : İnce boşluklu membran üretim prosesinin şematik gösterimi.

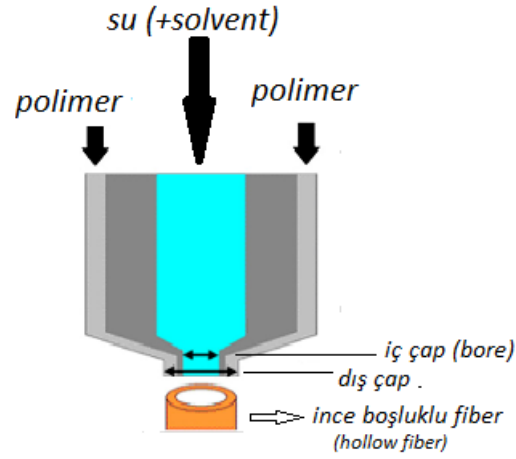
Fiberlere boşluklu yapısını vermek için spinneret isminde ki parça kullanılır. Spinneret için Dow kimyasal firması adına ilk patent Mahon tarafından alınmıştır (Mahon, 1966). Bu spinneret, bir dış orifis içinde bulunan kapiler borudan oluşmaktadır. Dış orifis yaklaşık 400 μm ve iç merkez (boşluk) çapı 200 μm çapa sahiptir. Şekil 2.12’de bahsedilen spinneret şematik olarak gösterilmiştir.



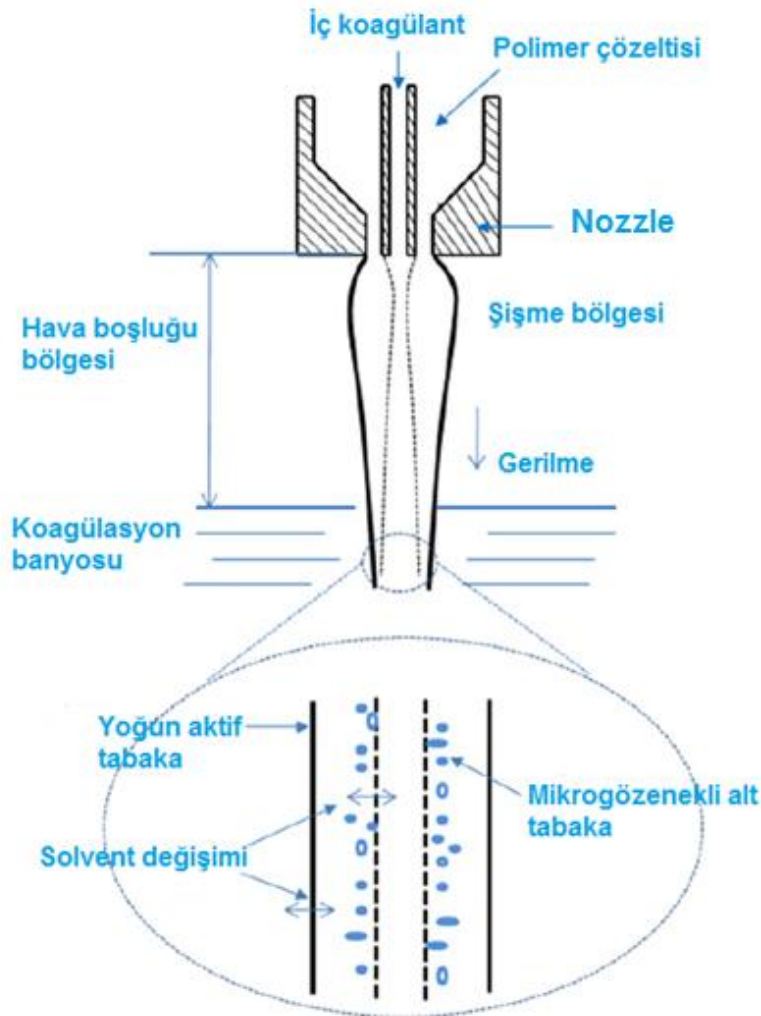
Şekil 2.12 : Spinneret (Nozzle) için şematik gösterim (Mahon, 1966).

Diğer bir adı nozzle olan bu parçanın küçük kanalları ve merkezdeki ince boru dış etkenlere karşı çok hassasdır. Membran üretiminden önce bu parçanın solvent ile temizlenmesi ve düzenli olarak bakımının yapılması gerekmektedir (Url-3)

Nozzle dış orfisinden polimer pompalanır. İçteki boşluğu oluşturmak için ise nozzle merkezinden koagülant olarak su veya su-solvent karışımı pompalanır. Fiber’in nozzle içerisinde nasıl oluştuğunu gösteren şematik gösterim Şekil 2.13’de ve Şekil 2.14’de verilmiştir.



Şekil 2.13 : Spinneret (Nozzle)'de fiberin oluşumunu gösteren şematik gösterim-I (Mahon, 1966).



Şekil 2.14 : Faz ayrımı esnasında spinneret yakınlarında ince boşluklu fiberin oluşumu (Peng ve diğ., 2012).

Şekil 2.14’de verilen şematik gösterime göre ince boşluklu fiber üretiminin adımları şu şekildedir; (1) azot gazının yardımı ile basınçlandırılan polimer çözeltisi ve iç koagülant farklı pompalar tarafından nozzle’a doğru pompalanır, (2) çözelti nozzle kanallarına ulaşarak bitiş noktasından nozzle’dan çıkar, (3) polimer çözeltisi nozzle’dan çıktığı anda iç koagülant ile buluşarak fiberin iç kısmında çökelme meydana gelir ve iç boşluk oluşur, (4) hava boşluğunda fiberin dış yüzeyinden solventin bir kısmı buharlaşır, (5) aynı zamanda havadaki nem hava boşluğu bölgesinde fiber içerisine difüze olur, (6) son sarım silindirin hızına göre fiber çekme ve gerilme kuvvetlerine maruz kalır, (7) fiber koagülasyon banyosuna girdiğinde fiber duvarlarında katılaşma tamamlanmış olur (8) fiber içerisindeki kalıntı solventin giderilmesi amacı ile yıkama banyosu içerisine alınır. Böylelikle üretim prosesi tamamlanmış olur.

Bu proses deney düzeneğinin açıklandığı kısımda detaylı olarak anlatılacaktır.

2.3.3 İnce boşluklu membranların üretim teknikleri

İnce boşluklu membranların üretiminde esas olarak 4 farklı üretim metodu vardır. Bu yöntemler;

- Islak çekme yöntemi
- Kuru çekme yöntemi
- Kuru-Islak çekme yöntemi
- Eriyik çekme yöntemidir.

2.3.3.1 Islak çekme yöntemi

Solvent içerisinde çözünerek bir çözelti haline getirilmiş polimer çözeltisi ile fiber üretmek için bu yöntem kullanılabilir. Polimer-solvent çözeltisi nozzleden geçmesi için basınç uygulanır. Nozzle’dan ayrılan fiber bir hava boşluğundan geçmeden doğrudan koagülasyon havuzu içerisine girerse bu yöntem ile anılır (Url-3). Nispeten daha geniş ve poroz hemodiyaliz ve UF (ultrafiltrasyon) fiberleri üretmek için bu yöntem kullanılır (Baker, 2004).

2.3.3.2 Kuru çekme yöntemi

Bir çok polimer materyali (Asetat, triasetat, acrylic, polipropilen) kullanılarak ince boşluklu membranlar bu yöntem yardımı ile üretilebilir. Uygun bir çözeltide polimer

özölerek özelti hazırlanır. Sıcak özelti nozzledan ayrıldıktan sonra çözelti içerisindeki solvent buharlaşmaya başlar. Membranın katılaşması hava akımı ile hızlandırılabilir. Böylece koagölasyon havuzu prosesden elemine edilmiş olur (Url-3).

2.3.3.3 Kuru-İslak çekme yöntemi

Bu yöntemde daha önce asimetrik membranların üretiminde kullanılan difüzyon ile başlatılan faz ayrımı yönteminde açıklanmış 3 farklı proses geçerlidir:

- Hava boşluğunda dış yüzeye buharın difüzyonu
- Hava boşluğundan geçen fiberin su banyosuna girerek polimerin öktürölmesi
- Çözelti içerisindeki solventin buharlaşması

Nozzle ve koagölasyon banyosu arasındaki hava boşluğunda bol miktarda su buharı bulunur. Su buharı bu bölgede çözelti içerisine difüze olur. Aynı zamanda yine bu bölgede çözelti içerisindeki solvent çözeltiden buharlaşarak çöktürme başlamış olur. Ardından fiber koagölasyon banyosu içerisine girerek proses tamamlanmış olur (Wienk, 1993).

2.3.3.4 Eriyik çekme yöntemi

Bu yöntemde fiber oluşturmak istenen materyal ısıtılarak eritilir. Eritilmiş polimer viskoz bir sıvı olarak nozzle içerisine pompalanır. Nozzle çıkışında fiberler soğutularak katılaştırılır. Bu yöntemde solventin buharlaştırılması ve difüzyon prosesleri geçersizdir. Nylon ve poliester gibi polimerler bu yöntem ile membran üretilmesi için kullanılmaktadır (Url-3).

2.4 İnce Boşluklu Membranların Üretimine Etki Eden Parametreler

Son yıllarda bilim insanları membranların ayırım performansını etkileyen fizikokimyasal özellikleri yüksek ve ultra ince aktif tabakalı ince boşluklu membranların üretilmesi için inovatif yaklaşımlar üzerinde yoğunlaşmışlardır. Öncelik düz plaka membranların üretilmesi için kullanılan şartlar ince boşluklu membranların üretilmesinde kullanılmaya çalışılmıştır. Ancak ince boşluklu membranların üretilmesin de çok daha kompleks mekanizmalar söz konusudur. Öncelikli fark polimer özeltilerindedir. İnce boşluklu fiber oluşturmak için yüksek

polimer konsantrasyonu gereklidir. Çünkü polimer çözeltisi viskozitesi ince boşluklu fiber üretim prosesinde önemli bir faktördür. Genellikle yüksek viskoziteli çözeltilerden ince boşluklu fiber oluşturmak çok daha komplike bir mekanizma gerektirir. Bununla birlikte düz plaka membranlarda faz ayrımı çoğunlukla koagülasyon banyosu içerisine girdiğinde polimer filminin üst tabakasından başlar. Halbuki, ince boşluklu fiber üretiminde 2 farklı koagülant söz konusudur. Sistem ıslak-kuru çekme yöntemine göre düzenlenirse koagülant sayısı 3'e yükselmektedir. İnce boşluklu membranların iç yüzey morfolojisi iç koagülant ile kontrol edilir. Dış koagülant ve koagülasyon banyosu içerisindeki koagülant fiberin dış yüzeyindeki morfolojiyi kontrol etmektedir. İnce boşluklu fiber membran üretiminde membran özelliklerine etki eden diğer parametreler hava boşluğu mesafesi, ortam nemi, uygulanan mekanik gerilme kuvveti, koagülasyon banyosu sıcaklığı olarak sıralanabilir (Peng ve diğ., 2012).

İnce boşluklu membranların yapısına, performansına, yüzey özelliklerine ve mekanik dayanımlarına etki eden bu parametreler aşağıda detaylı şekilde açıklanmıştır.

2.4.1 Polimer tipi ve konsantrasyonu

Membranlar her geçen gün artan çeşitlilikle polimerlerin bir çoğundan üretilir. Özellikle faz ayırma membranlarının üretilmesinde genel olarak Polisülfon (PS), Polietersülfon (PES), Polivinilidenflorid (PVDF) ve Polyakrilonitril (PAN) kullanılmaktadır (Url-4; Url-5; Url-6).

Polimer konsantrasyonu toplam fiber performansını ve morfolojisini etkileyen önemli parametrelerden biridir. Genellikle gaz ayrımı ve pervaporasyon için fiber üretmede ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon için gerekli olandan çok daha yüksek polimer konsantrasyonuna ihtiyaç vardır. Yüksek polimer konsantrasyonu viskoziteyi artırarak üretilen membranlarda meydana gelen mikro boşluk oluşumunu engellemektedir (Peng ve diğ., 2012).

2.4.2 Solvent tipi ve polimer çözeltisi içerisine eklentiler

Polimer çözeltisi hazırlamak için bir veya daha fazla solvent aynı anda kullanılabilir. Hem solvent hemde solvent olmayan bir sıvı karıştırılarak polimer çözeltisinin üniform ve stabil kalması sağlanabilir (Rugbani, 2009).

Solvent olmayan bir sıvının polimer çözeltisine eklenmesi membranların aktif tabakasına pozitif veya negatif etkiye bulunabilir. Örneğin; kuru-ıslak faz ayırım prosesinde kuru evrede solvent ve/veya eklentinin fiber yüzeyinden buharlaşmasından dolayı lokal olarak polimer konsantrasyonu artar. Eğer ki solventin kaynama noktası eklentinin kaynama noktasından daha yüksek ise solvent olmayan sıvının buharlaşmasından dolayı kalın ve yoğun yapılu bir aktif tabaka oluşacaktır. Tersine, solvent molekülleri daha hızlı buharlaşır ise ince ve poroz bir aktif tabaka meydana gelecektir (Zhang, 2004).

Eklentilerin buharlaşma katsayısı uçuculuklarının yanına sıra polimer çözeltisi sıcaklığı ve atmosferik şartlara da bağlıdır. Etanol, metanol, propanol, butanol, pentanol, etilen glikol, dietilen glikol gibi su ve solvent olarak kullanılan dimetilasetamit (DMAC) içerisinde tamamiyle çözünen iyi derecede uçucu özelliğe sahip olan eklentilerdir (Rugbani, 2009).

Yeow ve arkadaşları DMAc, dimetilformamid (DMF), metilprolidon (NMP) ve trietilfosfat gibi iyi derecede solvent özelliğine sahip 4 farklı solventi kullanarak ürettikleri PVDF membranları karşılaştırmışlardır. Genel olarak, PVDF/DMAc sisteminde farklı eklentilerin (etanol, glycerol, LiCl, LiClO₄ ve su) morfoloji üzerine olan etkilerini incelemeye odaklanmışlardır. Wienk ve arkadaşları PES polimer çözeltisinden membran üretilmesinde eklenti olarak polivinilprolidon kullanımının membran morfolojisi ve performansı üzerine etkisini açıklamışlardır

Genelde, PVP, polietilenglikol (PEG) ve polietilenoksit (PEO) gibi yüksek molekül ağırlıklı eklentiler membranlarda makroboşluklar oluşturmak için kullanılan eklentilerdir (Simone ve diğ., 2010, Mansourizadeh ve diğ., 2010). Bu eklentilerin eklenmesi ile çözelti viskozitesi artar. PVP ve PEO gibi yüksek molekül ağırlıklı hidrofilik pimerlerin eklenmesi nihai membranların geçirgenliğini artırır (Yeow ve diğ., 2003).

2.4.3 Polimer çözeltisi çekme oranı

Polimer çözeltisi çekme oranı ince boşluklu membranların üretilmesi esnasında dikkate alınması gereken en önemli faktörlerden birisidir. Bu parametre doğrudan oluşturulan membranların yapısına etki etmektedir (Rugbani, 2009).

Qin ve diğ. polimer çözeltisi çekme oranının nihai membranların performansı, termal ve mekanik özellikleri üzerine etkisini araştırmışlardır. Onların sonuçları gösteriyor

ki nozzledaki daha hızlı akış oranı UF ince boşluklu membranlarda daha küçük gözenek çapına, daha yoğun aktif tabakaya neden olur. Çünkü daha yüksek hızda daha fazla iyi moleküler oryantasyon meydana gelecektir. Sonuç olarak çözelti çekme hızı arttığında gözenek çapı, su geçirgenliği ve nihai membranların elastikliği düşecek ama ayırma performansı, modülüs değerleri ve mekanik dayanımları artacaktır (Qin ve diğ., 1999).

2.4.4 Hava boşluğu şartları (uzunluk, nem, basınç, sıcaklık)

Hava boşluğu şartlarında önemli ölçüde membran morfolojisini etkilemektedir. Bu konu literatürde yaygın şekilde araştırılmaktadır. Khayet bir çalışmada hava boşluğunun membran morfolojisi üzerindeki etkisini araştırmıştır. Bu çalışmanın sonuçlarına göre hava boşluğu mesafesi 1’de 8 cm’e doğru artarken membranlar daha az geçirgenlik özelliği göstermektedir. Bunun yanında katı madde ayırım yüzdesi hava boşluğu attıkça artmaktadır.

Miao ve arkadaşları ise hava boşluğunda ki uzunluk 14,4 cm den 16,1 cm’ye çıktığında fiberlerin morfolojisinin dış aktif yüzeye doğru farklılıklar göstermeye başladığını belirtmişlerdir.

Genelde hava boşluğu uzunluğunun artışı fiberin çevre şartlarına maruz kalma süresini artıracaktır. Ancak buharlaşma periyodu çok uzun olduğunda membranların mekanik özellikleri ve performansını olumsuz yönde etkilemektedir. Sharpe ve arkadaşlarına göre fiberin hava boşluğunda kalma süresi (RT) hava boşluğu uzunluğunun fiber hızına bölünmesi ile bulunur.

$$RT = \frac{H}{v} \quad (2.1)$$

RT: Boşlukta kalma süresi (saniye)

H: Hava boşluğu uzunluğu (m)

v: Fiber hızı (m/s).

Fiber hızı, çözelti çekme hızının spinneret yanal alanına bölünmesi ile bulunur.

$$v = \frac{(4 \text{ DER})}{(\pi (OD^2 - ID^2))} \quad (2.2)$$

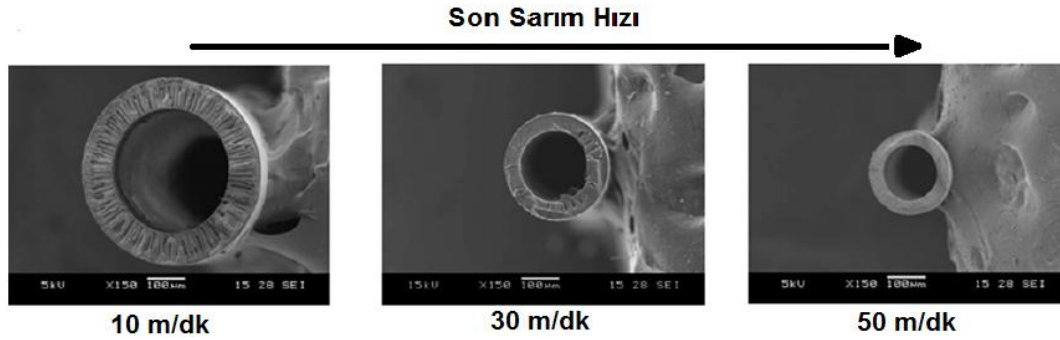
DER: Polimer çözeltisi çekme hızı (ml/dk)

OD and ID: Nozzle iç ve dış çapları

2.4.5 Germe (Son sarım) hızı (Take-up)

Son sarım silindiri tarafından uygulanan harici çekme kuvveti ve fiberlerin kütlesinden kaynaklanan yerçekimi kuvvetinin toplamı olan toplam çekme kuvveti özellikle yüksek hava boşluğu ve sarım hızlarında fiber yüzey ve kesit morfolojileri önemli ölçüde etkilenir (Peng, 2012).

Şekil 2.15’ de poli imid fiberlerde sarım hızının fiber morfolojisi üzerine etkisini göstermek için SEM görüntüleri verilmiştir. Boşluk oluşumunun sarım hızının artması ile süngerimsi yapıya doğru değişimi görülmektedir.



Şekil 2.15 : Çeşitli sarım hızlarında üretilmiş fiberlerin SEM görüntüleri (Peng ve diğ., 2012).

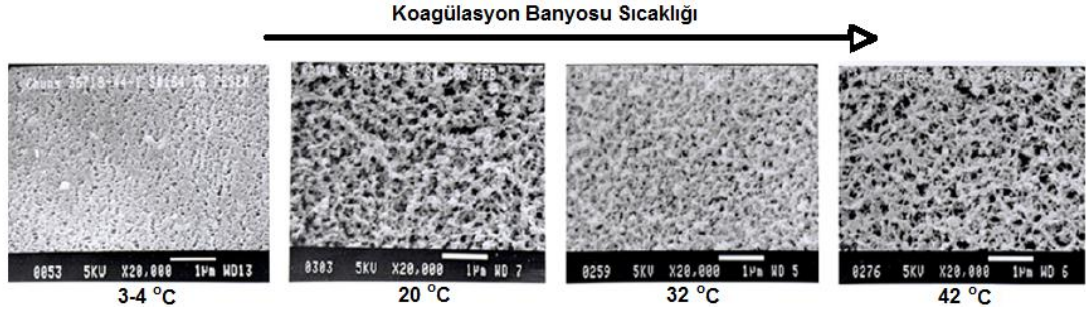
Fiber duvarlarının özelliklerini (porozite, asimetri gibi) tam olarak kontrol edebilmek için nispeten düşük hızlarda membran çekmek gerekir. Örneğin, PP fiberleri 76,6 cm/dk hızda çekilebiliyorken (Kim, 1994), başka bir çalışmada Kim ve arkadaşları aynı fiberi üretmek için 10-35 m/dk hız aralığını kullanmışlardır (Kim ve diğ., 1995).

Chou ve arkadaşlarının germe hızının fiberlerin mekanik, termal, geçirgenlik ve yüzey karakterizasyonlarına nasıl etki ettiğini gözlemledikleri çalışmalarında germe hızının artırılması ile hem iç hemde dış çapların azaldığı görülmüştür. Germe hızı artırıldığında fiber yapısındaki makro boşluklar azalmış ve bu da mekanik özelliklerinin artmasına neden olmuştur (Chou ve diğ., 2005).

2.4.6 Koagülasyon banyosu sıcaklığı

Araştırılan bir çok üretim parametresi (çözelti viskozitesi, çözünürlük parametresi ve koagülasyon hızı) sıcaklığın bir fonksiyonudur. Koagülasyon banyosu sıcaklığı fiber

morfolojisi üzerinde önemli bir etkiye sahip olan parametredir. Koagülasyon banyosunda ki sıcaklık artışı solvent değişim hızında ve çözünürlük artışına neden olacaktır (Chung ve diğ., 1997). Şekil 2.16’da koagülasyon banyosu sıcaklığının membran yüzeyi ve morfolojisi üzerine etkisini gösteren SEM görüntüleri verilmiştir. Koagülasyon banyosu sıcaklığında ki artış 6FDA/6FDAM fiberlerinde ertelenmiş karışım (çökelme) nedeni ile daha gözenekli bir yapının oluşmasına neden olmuştur.



Şekil 2.16 : Farkı koagülasyon banyosu sıcaklıklarında membranların yüzey morfolojilerindeki değişim.

Koagülasyon banyosu sıcaklığı hava boşluğu uzunluğu ile birlikte UF membranlarının moleküler kesme sınırı üzerine önemli etkileri bulunmaktadır. Yeow koagülasyon banyosu sıcaklığının nihai membranların geçirgenlik özellikleri ve gözenek dağılımı üzerine etkilerini araştırmıştır. Bu çalışmanın sonucu olarak koagülasyon banyosu sıcaklığındaki artış daha yüksek geçirgenlik oranı sağlayarak sıcaklığın bir avantaj sağladığı anlaşılmıştır. Aynı zamanda daha düşük koagülasyon sıcaklığında üretilen membranlara göre daha yüksek ortalama gözenek çapı dağılımı göstermişlerdir (Yeow ve diğ., 2005).

Genellikle su banyosu sıcaklığı yüksek ise difüzyon katsayısı da doğru orantılı olarak yükselecektir. Bununla birlikte yüksek sıcaklıkta daha geniş gözenek çapları beklenmektedir.

2.4.7 Dahili (iç) ve dış koagülant içeriği

İnce boşluklu fiber üretiminde iki farklı koagülasyon eş zamanlı gerçekleştirdiği için bilim adamları fiber kesit morfolojisinin yanı sıra seçici tabakanın özelliklerini polimer çözeltisi ve koagülantlar arasında ki çözünürlük farkını uygun özelliklerde ayarlayarak kontrol ederler (Peng ve diğ., 2012).

Dahili koagülant ince boşluklu membranların üretiminde membran kalitesine etki eden faktörlerden bir başkasıdır. Membranın dış yüzeyini etkilemeden membranların iç yüzeyinde oldukça açık gözenekli bir yapı oluşturur (Pesek ve diğ., 1994). Dahili koagülant şüphesiz ki fiberlerin iç yapısını morfolojik olarak değiştirir. Diğer bir ifade ile fiber iç yüzeyinin yapısı ve özellikleri iç koagülantın özelliğine bağlıdır.

İdris yapmış olduğu çalışmada iki farklı koagülant tipini karşılaştırmıştır (İdris ve diğ., 2002). Bu koagülantlar su ve ağırlıkça %20'lik potasyum asetat çözeltisidir. Çalışmada suyun daha iyi bir koagülant olduğunu göstermiştir.

Koagülant içerisinde ki solvent miktarı attıkça iç ve dış yüzeydeki gözenek büyüklüklerinin arttığı gözlemlenmiştir (Bakeria ve diğ., 2012).

2.4.8 Polimer çözeltisinin viskozitesi

Literatürdeki bir çok çalışmada gösterdiği gibi çözelti viskozitesi en önemli parametrelerden birisidir. Viskozitenin artırılması veya düşürülmesi membranların nihai yapısını değiştirerek fiberlerin performansını etkilemektedir. Çözeltideki polimerin konsantrasyonundaki artış çözeltinin viskozitesini artırır. Aksi durumda çözeltideki solventin yüzdesi arttırıldığında çözelti viskozitesi düşecektir (Munari ve diğ., 1983). Düşük çözelti viskozitesinde fiber üretimi yapıldığında fiberin iç çapı çok küçük olacak ve formu oluşturmak oldukça zorlaşacaktır. Yüzey gerilimi ve yer çekimi kuvvetlerinden dolayı nozzleden çıkan fiber kopacaktır. Diğer taraftan yüksek viskoziteye sahip çözelti ile membran yapılması durumunda fiberin koagülasyon banyosu içerisinde iken suyun çözelti içerisine difüzyonu engellenir (Rugbani, 2009).

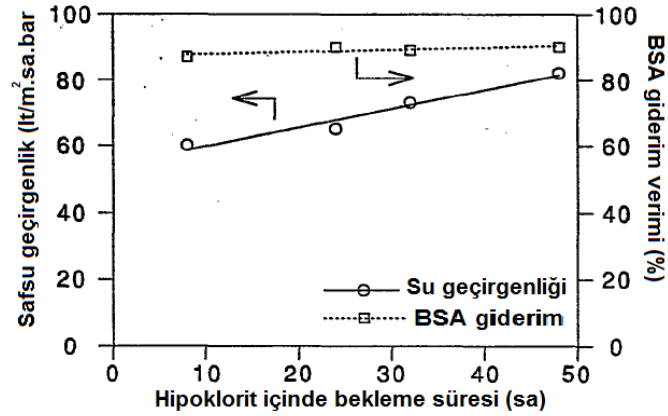
2.5 Üretim Sonrası İşlemler

2.5.1 Membran içerisinde tutulan PVP'nin uzaklaştırılması

PVP gibi suda çözünür polimerler ile üretilen ince boşluklu membranların performanslarının artırılabilmesi için üretim sonrası işlemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Çünkü membran oluşum prosesinde yapı içerisinde tutulan PVP'nin polimer zincirleri gözenekler içerisinde uzamaktadır. Membran içerisinde PVP'nin toplam miktarı düşüktür. Ancak PVP konsantrasyonu membranın yüzeyinde göz ardı edilemeyecek kadar yüksektir (Wienk, 1993). Özellikle ultrafiltrasyon

membranlarının yüzeyindeki gözeneklerde PVP'nin bulunması düşük su geçirgenliğine neden olan gözenek yapılarının şişme problemine neden olmaktadır. Bu sebeple membranların geçirgenliğini artırmak için üretim sonrası özel işlemlere ihtiyaç duyulmaktadır. PVP içeren membranların su akılarını artırmak için geçerli olan en uygun yöntem NaOCl (sodyumhipoklorit) ile kimyasal yıkamadır.

Roensk ve arkadaşları ürettikleri PEI ve PVP karışımı mikrofiltrasyon membranlarının akılarının pore yapıları ile alakalı olmadığını elektron mikroskobu görüntüleri ile desteklemişlerdir. Membranlardaki akının azalması gözenekler içerisinde ki PVP'nin şişmesinden kaynaklandığı yönünde açıklanmıştır. Roensk, üretilen membranların 48 saat için 4000 ppm NaOCl içerisinde bekletilmesi PVP'nin bu şişme problemini elemine edeceğini savunmuştur. Şekil 2.17'de membranların 4000 ppm hipoklorit çözeltisi içerisinde bekletilme süresine bağlı olarak geçirgenlik ve giderim veriminin nasıl değiştiği gösterilmektedir (Wienk, 1993).



Şekil 2.17 : Safsu akısı ve 1 g/L BSA için giderim veriminin 4000 ppm NaOCl içerisinde bekleme süresine göre değişimi (Wienk, 1993).

Aynı çalışmada ultrafiltrasyon membranları bünyesindeki PVP miktarı bulunmuştur. PVP içeriği NaOCl içerisinde uzun süre bekleyen membranlar da daha düşüktür. Sonuçlar gösteriyor ki PVP membran matriksinden etkili olarak uzaklaştırılmaktadır. PVP ile hipoklorit arasındaki reaksiyon PVP molekül zincirlerinin ayrılmasına neden olmaktadır. Membranın porlarında bulunan PVP molekül kuyruklarının uzaklaştırılması molekül ağırlığının azaltılmasından dolayı kolaylaştırılır. PES polimerden yapılan membranlar hipoklorite oldukça dayanıklıdır. Çizelge 2.2'de zaman ile membran içerisinde kalan PVP oranının değişimi verilmiştir.

Çizelge 2.2 : Membranların PVP içeriğinin kimyasal yıkama ile zamanla değişimi.

Hipoklorit Uygulama (sa)	PVP/PVP+PES (%wt)
8	2,3
24	1,3
32	1,2
48	1,1

2.5.2 Membranların kurutulması

Membranlar üretildikten sonra uygun bir kurutma prosesi kullanılarak kurutulmalıdır. Membranlar sadece açık havada kurutulduklarının da poroz yapıda geçirgenliği azaltan deformasyonlar meydana gelmektedir. Bu sebeple ticari olarak üretilen membranlar uygun çözelti ve yöntemler kullanılarak kurutulurlar.

Membran yüzeyinde verimi etkileyen küçük gözenekler bulunmaktadır. Gözenekler içerisindeki sıvı gözeneklerden çıkarken kapiler kuvvetler meydana getirmektedir ve gözeneklerden çıkan sıvının yüzey gerilimine bağlı olarak kritik bir gözenek çapı hesaplanabilir. Bu kritik gözenek çapının altında kalan gözenekler kapiler kuvvetler nedeni ile büzülerek deforme olurlar (Wienk, 1993).

Çizelge 2.3’ de kimyasal yıkama uygulanmış ve uygulanmamış membranlar için verilen farklı kurutma proseslerinin geçirgenlik üzerine etkisi verilmiştir. Çizelgede 1 ile yapılan kodlama hipoklorit ile herhangi bir işlem uygulanmadığını, 2: membranların üretim sonrası 4000 ppm hipoklorit içerisinde 48 saat boyunca bekletildiği, A: gözenekleri su ile dolu membranın açık havada kurutulmasını, B: Membranın sırası ile su, etanol ve hekzan havuzu ardından havada kurutulmasını, C: % 10’luk su gliserol çözeltisinde 12 saat bekletilip havada kurutulduğu prosesleri tanımlamaktadır.

Çizelge 2.3 : Farklı kurutma yöntemlerinin membran geçirgenliğine etkisi (Wienk, 1993).

Membran Türü	Kurutma Sıvısı	Gaz geçirgenliği (L/m ² .sa.bar)	Hekzan geçirgenliği (L/m ² .sa.bar)	Su geçirgenliği (L/m ² .sa.bar)
Hipokloritsiz				
1A	Su	0	0	0
1B	Hekzan	35	39	2 (1)
1C	Gliserol	-	3 (2)	22 (4)
Hipoklorit				
2A	Su	4 (1)	50	14 (2)
2B	Hekzan	45	63	13 (1)
2C	Gliserol	-	483	217

Ultrafiltrasyon membranları için en uygun kurutma yöntemi gliserol ve su karışımıdır (buda güzel). Bunun esas nedeni yüzey gerilimi değildir. Gliserol uçucu olmayan bir sıvıdır. Aynı zamanda gliserol çok iyi bir su tutucudur. Bu yüzden membranların gözeneklerinde ki suyun bir kısmını gliserol tutacaktır. Gerçek bir ifade ile gliserol tam olarak bir kurutma prosesi değildir. Gliserol gözeneklerdeki suyu depolayarak gözeneklerde ki deformasyonu engellemektedir (Wienk, 1993).

2.6 Gümüş Nanopartiküllerin Antibakteriyel Etkisi ve Membran Üretimindeki Kullanımları

Nano düzeyde metaryaller birim hacme düşen yüksek yüzey alanları ve eşsiz kimyasal ve fiziksel özelliklerinden dolayı yeni nesil anibakteriyel etken maddeler olarak kullanılmaktadırlar (Morones ve diğ.; 2005; Kim ve diğ, 2007).

Bakır, titanyum, magnezyum-altın ve gümüş gibi farklı nanopartiküllerin kullanımı her geçen gün artmasına rağmen gümüş nanopartiküller bakteri, virüs ve diğer ökaryotlara karşı en verimli antimikrobiyal özelliği göstermektedir (Gong ve ark.,

2007). Gümüş metalik formda inert bir maddedir ancak nem ve sıvı akımları içerisinde reaksiyon vererek iyonize olur. İyonize gümüş yüksek oranda reaktif özelliktedir. İyonize haldeki gümüş hücrenin protein dokularına bağlanabilir ve bakteriyel hücrelerin ölmelerine yol açan yapısal değişikliklere neden olabilir. Aynı zamanda gümüş nanopartikül bakteriyel bölünmeyi hücresel DNA ve RNA'ya bağlanarak engellemektedir (Lansdown, 2002). Gümüş iyonları S-H bağı ile proteinlere bağlanarak etkisiz hale getirmektedir (Mathew, 2012).

Basri ve diğ. AgNO₃ kullanarak ultrafiltrasyon PES membranı üretmişlerdir. Çalışmanın sonucuna göre gümüş membran matriksi içerisine homojen şekilde dağılmış ve membranların stabilitesine katkıda bulunmuştur. 24 saatlik inkübasyon ile membran yüzeyinde *E.Coli* büyümesini gözlemlemiştir. Bakteri uzaklaştırma ve dezenfeksiyon açısından gümüşün membranlarda kullanılması büyük potansiyele sahip olduğu ortaya konulmuştur (Basri, 2011).

Hoek ve diğ. PAN membranlarda gümüş, gümüş-zeolit, silika ve zeolit gibi farklı nanopartiküller kullanarak üretim yapmışlardır. Zeolit içeren membranlar daha iyi protein tıkanma direnci göstermelerine rağmen gümüş içerikli membranlar daha iyi bakteriyel tıkanma direnci gösterdiği sonucuna varmışlardır (Hoek, 2011).

Taurozzi ve diğ. Yaptıkları çalışmada gümüş nanopartikül eklentisinin membranların fiziksel özellikleri üzerinde ki etkisini incelemiştir. Çalışmanın sonucuna göre daha büyük çaplı nanopartiküller membran yüzeyinde birikirken küçük çaplı olanlar membran matriksi içerisinde homojen olarak dağılmıştır. Büyük çaplı nanopartiküller membranların mekanik dayanımlarını düşürmektedir. Aynı zamanda iyonik gümüş membran yüzeyinde biyofilm oluşmasını inhibe ettiği gözlemlenmiştir (Taurozzi, 2008).

3. MATERYAL VE METOT

3.1 Kullanılan Kimyasallar ve Malzemeler

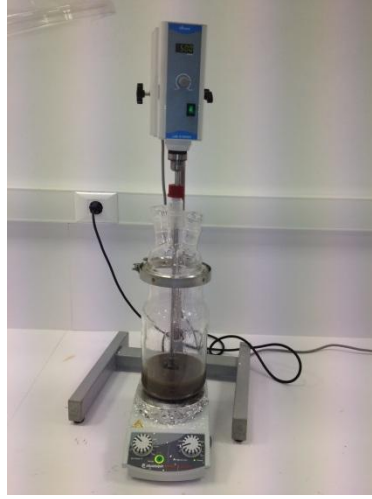
Bu çalışmada polimer olarak kullanılan polietersülfon (ULrason 6020 E) BASF , polivinilprolidon (PVP K30 ve K90) ISP, solvent olarak kullanılan dimetilformamit (DMF) ise Tekkim firmasından temin edilmiştir. Gümüş nanopartiküller (<35 nm) ise Nanoamor firmasından temin edilmiştir. Kimyasallar kullanılmadan önce herhangi bir işlemde geçirilmemiştir. Kullanımda dikkat edilmesi gereken nokta ise polimerler nemden arındırılmış olmalıdır. Bu sebeple polimerler kullanılmadan önce 90 °C sıcaklıkta 2 saat bekletildikten sonra kullanıma hazır hale getirilmiştir.

3.2 Membran Çözeltisi Hazırlama Prosedürü

Uygun membran çözeltisi seçilmeden önce uzun süren optimizasyon çalışması yapılmıştır. Bu amaçla iki farklı membran çözeltisi kullanılmıştır ve bu çözeltilerin hazırlanma prosedürleri aşağıda verilmiştir.

3.2.1 Saf polimer çözeltisi hazırlama

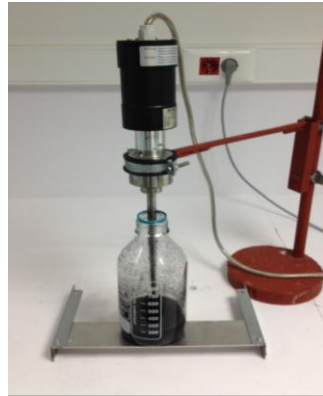
Polietersülfon (PES) polimeri kullanılmadan önce 90 °C'de 2 saat boyunca kurutulmuştur. Çözeltiyi hazırlamak için solvent olarak dimetilformamid (DMF) kullanılmıştır. Membran çözeltisinin hazırlanmasında ilk olarak belirli miktarda PES polimeri solventin içerisine eklenmiş ve oda sıcaklığında 200 rpm'de karıştırılmaya başlanmıştır. Solvent içerisine atılan PES çözündükçe ve konsantrasyon arttıkça karıştırma hızı kademeli olarak arttırılmıştır. Ardından PVP K30 ve PVP K90 çözeltiye yavaş yavaş eklenmiştir. Hazırlanan çözelti 12 saat boyunca 90 °C sıcaklıkta karıştırılmıştır. Hazırlanan çözelti kullanılmadan önce içerisindeki hava kabarcıklarının uzaklaştırılması için 30 dk boyunca vakum altında bırakılmıştır. Şekil 3.1'de çözelti hazırlamak için kullanılan düzenek gösterilmiştir.



Şekil 3.1 : Çözelti hazırlama düzeneği.

3.2.2 Gümüş nanopartikül eklentili çözelti hazırlama

Gümüş nanopartiküllerinin homojen olarak çözelti içerisinde dağılmasını sağlamak için Bandelin-Sonopuls (Germany) homojenizatör kullanılmıştır (Şekil 3.2). İlk olarak belirli miktarda nanopartiküller solventin içerisine eklenerek homojenizatöre yerleştirilmiştir. Bu sistemde 15 dk boyunca uygulanan ses dalgaları ile nanopartiküllerin dağılması sağlanmıştır. PES polimeri kullanılmadan önce 70 °C’de 2 saat kurutulmuş ve içerisinde nanopartikül olan solventin içerisine kademeli olarak eklenmiştir. PES çözündükten sonra PVP K90 ve PVP K30 çözelti içerisine eklenerek 70 °C’de 12 saat boyunca karıştırılmıştır. Çözelti hazırlandıktan sonra içerisindeki hava kabarcıklarının alınması için Everest Ultrasonik Banyo (Şekil 3.3) içinde 30 dk bekletilmiştir. Burada da saf polimer hazırlamada olduğu gibi membran üretimine geçilmeden önce vakum altına alınmış ve bu şekilde kullanıma hazır hale getirilmiştir.



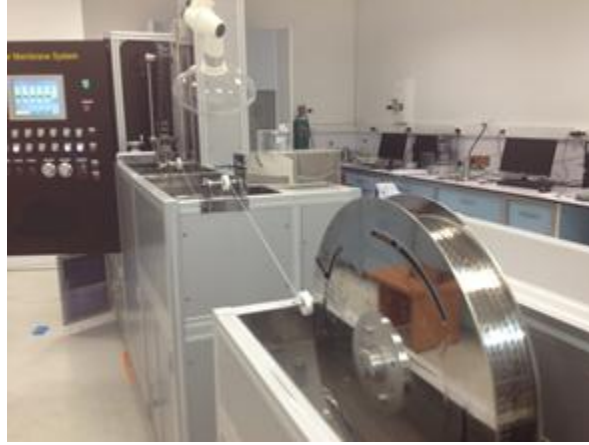
Şekil 3.2 : Solvent içerisinde nanopartiküllerin homojen dağılımını sağlayan homojenizatör.



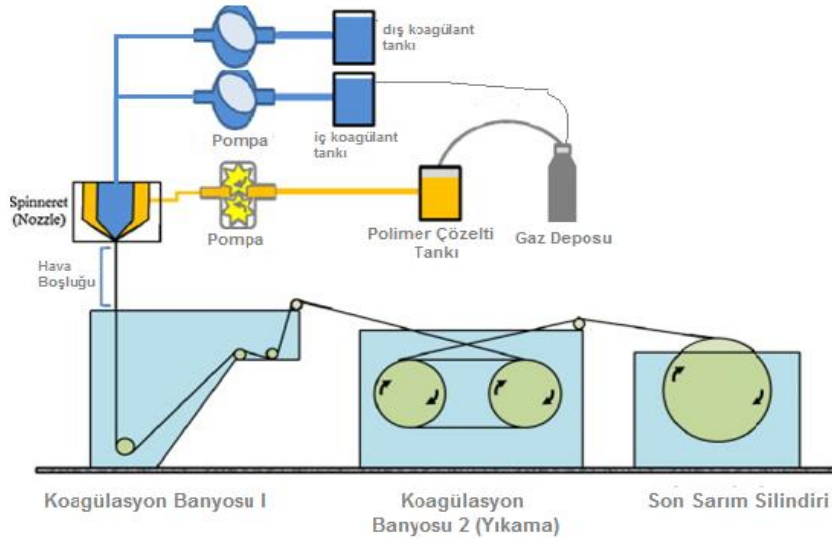
Şekil 3.3 : Çözelti içerisinde bulunan hava kabarcıklarının alındığı sonikatör.

3.3 İnce Boşluklu Membranların Üretimi

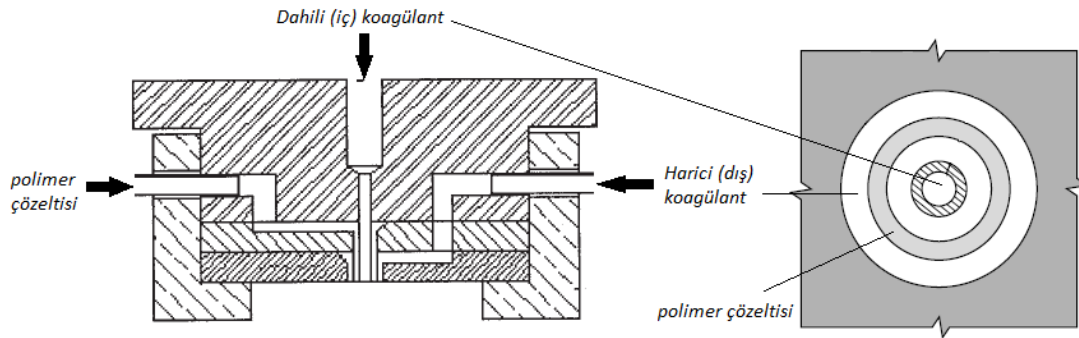
Bu çalışmada ince boşluklu membranlar faz değişimi metodu ile üretilmiştir. Fiberlerin üretilmesi için Şekil 3.4 'de verilen membran üretim cihazı kullanılmıştır. Bu cihaz sırası ile basınç kaynağı, çözelti tankları, pompalar, nozzle ve koagülasyon banyoları gibi sistem parçalarından oluşmaktadır (Şekil 3.5). Nozzle olarak Şekil 3.6'da detayları verilen 3 gözlü (triple) nozzle kullanılmıştır. Fiber çekme oranı , dahili koagülant ve dış koagülant hızları pompalar yardımı ile kontrol edilmektedir. Polimer çözeltisi ile dahili koagülant aynı anda nozzle'a doğru pompalanmaktadır. Koagülasyon havuzu haricindeki bir dış koagülant fiber nozzleden çıkmaya başladığı anda nozzle'ın 3. kanalından pompalanmaya başlanmaktadır. Hava boşluğundan geçtiği sırada dış koagülanttan dolayı fiber dış yüzeyinde membran oluşma mekanizması başlatılmıştır. Dış koagülantta ki solvent konsantrasyonu artırılarak membran dış yüzeyinin gözenek çapı kontrol edilebilmektedir. Koagülasyon banyosundan sonra fiberler ikinci bir havuza alınır. Burada fiber içerisinde tutulmuş olan solventin yıkanması amaçlanmaktadır. Ayrıca ikinci koagülasyon banyosunda bulunan silindirlerle de fiberler sarılmaktadır. Son sarım (take-up) ile ikinci banyodaki silindirler arasında ki hızın kontrolüyle fiberler gerdirilip daha küçük gözenekli ve daha küçük çaplı fiberler üretmek mümkün olmaktadır.



Şekil 3.4 : İnce boşluklu (hollow fiber) membran üretmek amacı ile kullanılan sistem.



Şekil 3.5 : Membran üretim akış diyagramı.



Şekil 3.6 : Üç kanallı (triple) nozzle şematik gösterimi.

3.3.1 Üretim sonrası işlemler

Farklı üretim parametrelerinde üretilen membranlar son sarım silindirinde sınıflandırılıp membran yıkama sistemi içerisine alınır (Şekil 3.7). İçerisine su doldurulan bu sistemde havalandırma difüzörleri yardımı ile membranların havalandırılıp membran yapısı içerisindeki solventin tamamının uzaklaştırılması hedeflenmektedir. Ayrıca su 50 °C'de tutularak solventin difüzyonunun hızlandırılması amaçlanmaktadır. İşlem prosedürü olarak membranlar 12 saat boyunca 50 °C de bu cihaz içerisinde havalandırılmıştır.



Şekil 3.7 : Membran yıkama sistemi.

Yıkama işlemi tamamlandıktan sonra membran yapısında mevcut olan PVP'nin uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu sebeple üretilen membranlar filtrasyon sırasında şişerek gözeneklerden su geçmesini engelleyen gözenek oluşturucu PVP'nin parçalanması için 4000 ppm sodyumhipoklorit (NaOCl) içerisinde 2 gün boyunca bekletilmiştir.

Son olarak üretilen bütün membranlar gözenek yapılarının zarar görmemesi için hacimce %10 gliserol - %90 su çözeltisi içerisinde 12 saat boyunca bekletilmiştir. Bu adımdan sonra membranlar oda sıcaklığında kurutularak modül yapımı için hazır hale getirilmiştir.

3.3.2 Test modüllerinin hazırlanması

Bütün üretim ve üretim sonrası işlemler tamamlandıktan sonra membranların performans testleri için modül haline getirilmeleri gerekmektedir. Bu nedenle membranlardan Şekil 3.8'de gösterildiği gibi ölü uç prensibine göre çalışan küçük test modülleri hazırlanmıştır. Fiberler 20-30 cm uzunluğunda kesilerek orta

noktalarından ikiye kıvrılmışlardır. Fiberler modül görevi görmesi amacıyla uç taraflarına doğru borular içerisine yerleştirilerek yapıştırıcı ile beslenmiştir. Kurumaları amacı ile 12-15 saat aralığında bekletilmişlerdir.

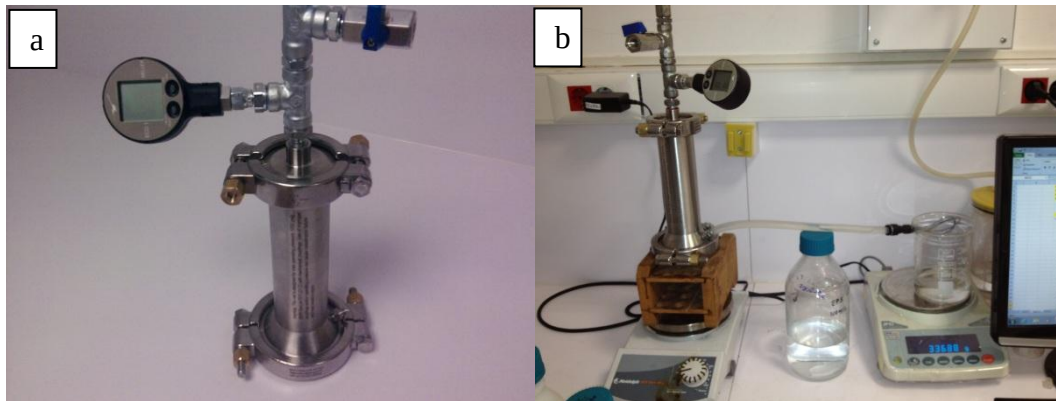


Şekil 3.8 : Hazırlanan membran test modülleri.

3.4 Membranların Karakterizasyonu

3.4.1 Filtrasyon deneyleri

Üretilen membranlar modül olarak hazırlandıktan sonra filtrasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla Sterlitech (USA) firmasından alınan filtrasyon test ünitesi ince boşluklu membranların test edilmesine uygun hale getirilecek şekilde modifiye edilerek kullanılmıştır (Şekil 3.9). Üretici firmadan temin edilen filtrasyon hücresine ait özellikler Çizelge 3.1’de verilmiştir. Aynı zamanda çamur filtrasyon deneyleride Çizelge 3.1’deki sistem kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 3.9 : a) Normal test hücresi, b) Modifiye edilmiş test hücresi.

Çizelge 3.1 : Filtrasyon sisteminin teknik özelliklerinin.

Parametre	Değer
Membran çapı	49 mm
Aktif membran alanı	14.6 cm ²
Hacim	300 ml
Maksimum basınç	69 bar
Maksimum sıcaklık	121 ⁰ C

Geçirgenlik deneyi öncesinde reaksiyona girmemiş polimer ve solvent kalıntılarının giderilmesi ve gözenek yapılarının son şeklini alması amacıyla membranlardan 1 saat süreyle yüksek basınç altında distile su fiLre edilmiştir. Bu deney literatürde sıkıştırma olarak isimlendirilmektedir. Sıkıştırma deneyinin ardından filtrasyon hücresine tekrar distile su doldurulmuş ve üç farklı basınç altında aşağıdaki formüle göre distile su akıları hesaplanmıştır. Daha sonra Excel programında hesaplanan distile su akıları ile basınç arasında grafik çizilmiştir. Grafikteki noktalar arasında lineer regresyon yöntemi ile bir doğru çizilerek $y=mx$ şeklinde doğru denklemi elde edilmiştir. Bu doğrunun eğimi geçirgenlik değerini vermektedir. Eşitlik (3.1)'de saf su akısının formülü verilmiştir.

$$J_{su} = \frac{V}{A.T} \quad (3.1)$$

J: Akı (L/m²sa)

A: Membranın efektif alanı (m²)

T: Zaman aralığı (sa)

V: Süzüntü hacmi (L)

3.4.2 Tıkanma deneyleri

Üretilen membranların tıkanma performanslarını belirleyebilmek için protein tutunumları tespit edilmiştir. Protein çözeltisinin hazırlanmasında Bovin Serum Albumin (BSA) kimyasalı kullanılmıştır. BSA'nın 100 mg/l konsantrasyonda hazırlanmış çözeltisi filtrasyon hücresinde 1 bar basınç altında 1 saat fiLre edilmiş ve akı değerleri bilgisayarda kaydedilmiştir. Giriş ve süzüntüden numuneler alınarak

Lowry metodu ile protein analizi yapılmıştır. Bu metotta, analizde kullanmak üzere üç ana çözelti hazırlanmıştır (A, B ve C çözeltileri). Çözelti A için, 2.86 g NaOH ve 14.31 g Na_2CO_3 saf suda çözülür ve 500 ml'ye tamamlanır. Çözelti B için, 1.42 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 100 ml saf suda çözülür. Çözelti C için ise, 2.85 g Na_2 tartarate. $2\text{H}_2\text{O}$ 100 ml saf suda hazırlanır. Lowry solüsyonu, bu üç çözeltinin 100:1:1 (A:B:C) oranı ile karıştırılarak ve analizin yapılacağı gün hazırlanır. 0.5 ml örneğe 0.7 ml Lowry çözeltisi eklenir, hızlıca karıştırıldıktan sonra 20 dak. oda sıcaklığında ve karanlıkta bekletilir. Bu sırada folin çözeltisi hazırlanır. 5 ml 2N Folin 6 ml saf su ile karıştırılır. 0.5 ml örneğe 0.1 ml folin çözeltisi eklenir. Hızlıca karıştırdıktan sonra oda sıcaklığında ve karanlıkta 30 dak. bekletilir. Bu sürenin sonunda numuneler, protein içeriklerine bağlı olarak açık maviden koyu maviye doğru renklenirler. Ölçümler Şekil 3.10'da verilmiş olan Hach Lange marka UV spektrofotometrede, 660 nm sabit dalga boyunda aynı koşullarda hazırlanan şahite karşı okunur.

Karbonhidrat analizi için “fenol-sülfürik asit metodu” (Dubois) modifiye edilerek kullanılmıştır. Analizde %80'lik fenol çözeltisi ve derişik %95-97'lik H_2SO_4 kullanılmıştır.

1 mL numuneye 25 μL %80'lik fenol ve 2.5 mL H_2SO_4 ekleyip oda sıcaklığında soğuması beklenir. Numunelerin rengi içerdikleri karbonhidrat miktarına bağlı olarak açık sarıdan koyu sarıya doğru değişmiştir. Oluşan renk UV Spektrofotometre'de 490 nm dalga boyunda okunur.



Şekil 3.10 : Hach Lange DR5000 UV spektrofotometre.

Girişte ve çıkışta gerçekleştirilmiş olan protein ölçümlerinden membranların % tutunum oranları aşağıdaki formüle (3.2) göre hesaplanmıştır.

(3.2)

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100$$

R: Tutunum verimi (%)

C_p: Çıkış protein konsantrasyonu (mg/L)

C_f: Giriş protein konsantrasyonu konsantrasyonu (mg/L)

Bu deneysel sistemlerde membranların kirlenme ve fiziksel temizleme performanslarının belirlenmesi için akı geri kazanım oranları (AGO) (3.3), toplam tıkanma oranı (R_t) (3.4), geri döndürülebilir tıkanma oranı (R_r) (3.5), geri döndürülemez tıkanma oranı (R_{ir}) (3.6) aşağıda verilen formüller ile hesaplanır. .

$$AGO = \left(\frac{J_{su2}}{J_{su}}\right) \times 100 \quad (3.3)$$

$$R_t = \left(1 - \frac{JB_{SA}}{J_{su}}\right) \times 100 \quad (3.4)$$

$$R_r = \left(\left(\frac{J_{su2}}{JB_{SA}}\right) / (J_{su})\right) \times 100 \quad (3.5)$$

$$R_{ir} = \left(\left(\frac{J_{su2}}{JB_{SA}}\right) / (J_{su})\right) \times 100 \quad (3.6)$$

J_{su,2} : Temizlenmiş membranın saf su akısı

J_{su} : Saf Su akısı

JB_{SA} : BSA çözeltisi akısı

R_t : Toplam Tıkanma oranı (%)

R_r : Geri döndürülebilir tıkanma oranı (%)

R_{ir} : Geri döndürülemez tıkanma oranı (%)

3.4.3 Toksisite deneyleri

Gümüş nanopartiküllerinin bakteriler üzerindeki etkisinin gözlemlenmesi amacı ile toksisite deneyleri gerçekleştirilmiştir. Saf *E.Coli* kültüründen 0,1 ml alınarak 1 L saf su içerisine karıştırılmıştır. Hazırlanan karışımda *E.Coli* sayımı yapılmıştır. Yapılan sayım sonucunda karışımın bakteri içeriği 10^5 adet/ml *E.Coli* olarak bulunmuştur. Bu karışımın 200 ml'si beher içerisine dökülerek membranlar içerisine daldırılmıştır. 0,5 bar'lık vakum altında yarım saat filtrasyon uygulanmıştır. Filtrasyon sonunda fiberler agar üzerine yerleştirilerek 37 °C 48 saat inkübatör içerisinde bekletilmiştir. İnkübasyon süresi sonunda agar'lar çıkarılarak membran yüzeyi üzerinde meydana gelen bakteri büyümesi gözlemlenmiştir. Her bir agar fotoğraflanarak bakteri büyüme miktarları karşılaştırılmıştır. İnkübasyon için kullanılan inkübar Şekil 3.11'de verilmiştir.



Şekil 3.11 : Toksisite deneyleri için kullanılan inkübatör.

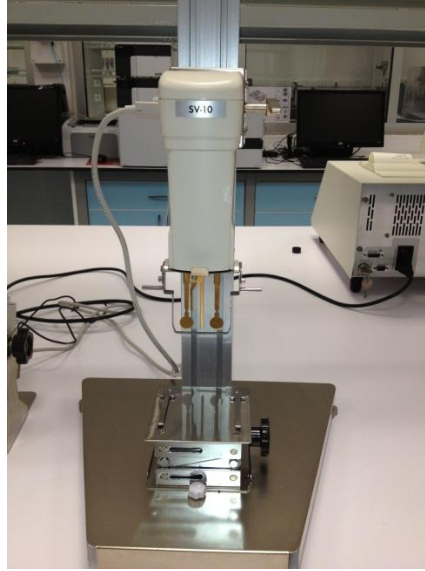
3.4.3.1 Besiyeri hazırlanması

500 ml'lik besiyeri hazırlanması için 5gr thryptone, 2.5gr yeast, 5 gr NaCl tartılarak 7.5 gr bakto agar ilavesiyle 500ml' ye saf su ile tamamlandı. Yaklaşık 60 °C sıcaklıkta 1 saat boyunca magnetik karıştırıcı vasıtasıyla karıştırılarak çözünmesi sağlandı. Daha sonra otoklavda 1.5 saat bekletilerek steril hale getirildikten sonra 25 adet katı besiyeri plaka-agar oluşturuldu.

3.4.4 Membran çözeltisi karakterizasyonu

Membran dökümünden önce membran çözeltisinin viskozite değerleri ses dalgası kullanılarak ölçüm yapan AND marka Vibro Viscometer-SV10 model viskozimetre cihazı ile ölçülmüştür (Şekil 3.12). Viskozite ölçümleri oda sıcaklığında yaklaşık 30

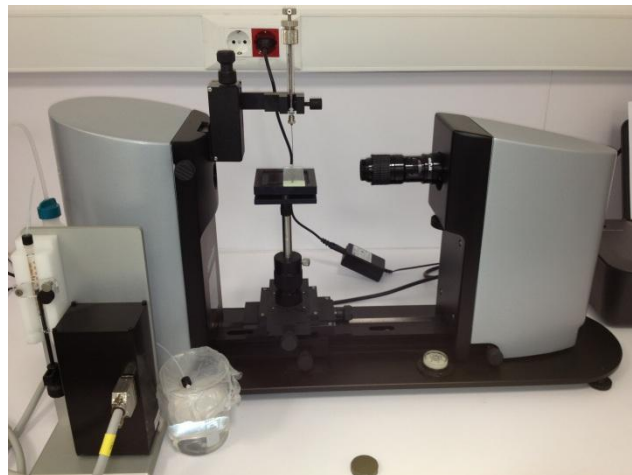
ml çözelti hacmi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Cihaz her ölçümden önce saf su ile kalibre edilmiştir.



Şekil 3.12 : Viskozimetre cihazı.

3.4.5 Yüzey temas açısı ölçümleri

Membranların ıslanabilirliğinin bir göstergesi olan hidrofilik veya hidrofobik özelliğin ölçümü için Şekil 3.13’de gösterilmiş olan KSV Attension Theta marka temas açısı cihazı kullanılmış ve damlatma yöntemi ile ölçümler gerçekleştirilmiştir. Bir şırınga sistemi ile 2-5 μ l hacmindeki su damlası membran yüzeyine bırakılmış ve su damlasının membran yüzeyi ile yaptığı açı ölçülmüştür. Yüzeydeki damlanın yüzey ile yaptığı açı arttıkça hidrofobik özelliği artmaktadır. Temas açısının azalması ise membranın hidrofilik özelliğinin arttığını göstermektedir. Ölçümler 3 farklı noktadan yapılarak ortalamalar alınmıştır.



Şekil 3.13 : Temas açısı ölçüm cihazı.

3.4.6 Stereo mikroskop görüntüleme

Fiberlerin üretiminden sonra morfolojik yapılarının hızlı bir şekilde görüntülenebilmesi için stereo mikroskop görüntülerinden yararlanılmıştır. Görüntüleme için kullanılan cihaz Leica S8APO Şekil 3.14’de verilmiştir.



Şekil 3.14 : Stereo Mikroskop.

3.4.7 Mekanik dayanım testleri

Üretilen ince boşluklu fiberlerin mekanik dayanımlarının test edilebilmesi için SII DMS 6100 Exstar cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.15). İnce boşluklu membranlar iki sıkıştırma haznesi arasında sıkıştırılmış ve çok küçük miktarda çekme kuvveti uygulanarak membran kopana kadar uzama miktarı, uygulanan kuvvet ve kopma anındaki toplam kuvvet verileri kaydedilmiştir. Bu veriler yardımı ile mekanik dayanım değerleri hesaplanmaktadır. Hesaplamalarda kullanılmak için elde edilen veriler 3 farklı ölçüm alındıktan sonra ortalamaları alınarak gerçekleştirilmiştir.

Gerilme direnci, kopma anındaki yüzde uzama ve Young’s Modülüs olarak bilinen sertlik ölçüm değerleri hesaplama yöntemi denklem (3.7), (3.8), (3.9)’da verilmiştir (Munari, 1983).



Şekil 3.15 : Mekanik dayanım ölçme cihazı.

$$\text{Gerilme Direnci} : \frac{F}{AO} \quad (3.7)$$

$$\text{Çekme Deformasyonu} : \frac{\Delta L}{LO} \quad (3.8)$$

$$\text{Young's Modulus (E)} : \frac{\text{Gerilme Direnci}}{\text{Çekme Deformasyonu}} \quad (3.9)$$

F : Örneğe uygulanan kuvvet (N)

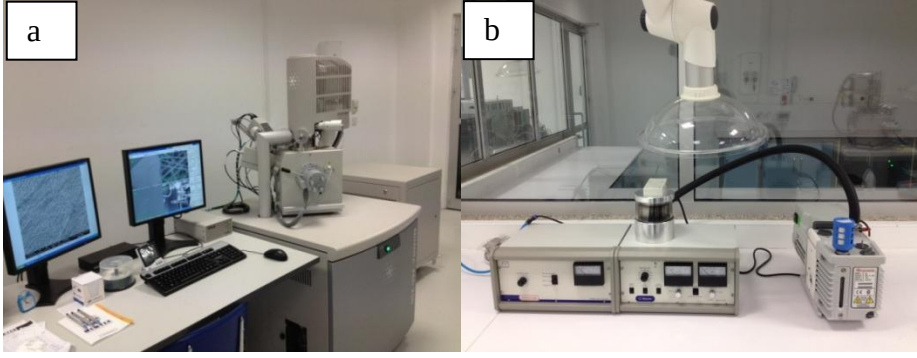
AO : Uzamadan önceki yanal alan

ΔL : Maksimum kuvvetteki uzama (mm)

LO : Örneğin başlangıçtaki uzunluğu

3.4.8 Taramalı elektron mikroskop

Membranların morfoloji ve yüzey görüntülerinin alınması için FEI Quanta FEG 250 SEM cihazı kullanılmıştır. Membranlar görüntülenmeden önce üzerleri 3-4 nm kadar altın-paladyum (Pd-Au) ile kaplanmıştır. Kaplama için Quorum SC7620 model sputter kaplama cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.16).



Şekil 3.16 : a) SEM cihazı b) Sputter kaplama cihazı.

3.4.9 Porozite ölçümleri

Membranların porozitesi (ϵ %) gravimetrik olarak hesaplanmıştır. Membranların toplam porozite hesaplamaları denklem (3.10)'a göre yapılmıştır.

$$\epsilon = ((w_1 - w_2) / \rho \times A \times L) \quad (3.10)$$

w_1 : Islak membranların ağırlığı (g)

w_2 : Kuru membranların ağırlığı (g)

ρ : Su yoğunluğu (0.998g/cm³)

A : membranın etkili alanı (m²)

L : membran kalınlığı (m)

3.4.10 FTIR-ATR ölçümleri

Membranların yüzeyinde ki bağların ne olduğunu bulup bunları değerlendirmek amacı ile Perkin Elmer FTIR-ATR cihazı kullanılmıştır. Özellikle yüzey karakterizasyonu yapmak ve fonksiyonel grupların membran yüzeyindeki varlığını bulmada sıkça kullanılan bir cihazdır. Şekil 3.17'de kullanılan cihazın görüntüsü verilmiştir.



Şekil 3.17 : Perkin Elmer FTIR-ATR cihazı.

3.4.11 Elektro kinetik analizleri

Elektro kinetik analiz cihazı ile membranların yüzey yükleri ölçülmüştür. Bu ölçümler için Anton Paar Surpaas cihazı kullanılmıştır. Yüzey karakterizasyonu yapmak ve membran yüzeyindeki fonksiyonel grupların yüzey özelliklerini elektriksel yük açısından ne şekilde değiştirdiğini değerlendirmek amacı ile elektro kinetik analizleri yapılmaktadır. Şekil 3.18’de kullanılan cihazın görüntüsü verilmiştir.

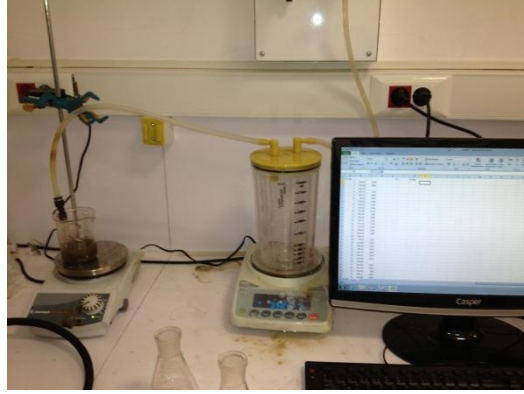


Şekil 3.18 : Elektro kinetik analiz cihazı.

3.4.12 Seçilen membranların uygulaması

Yapılan karakterizasyon ve performans deneylerinin ardından kullanılmaya karar verilen membranlarda aktif çamur süzme işlemi uygulanmıştır. Şekil 3.19’da gösterilen deney düzeneği ile aktif çamur membranlardan vakum uygulanarak süzölmüştür. Süzölen çamur ardından membranların antibakteriyel özelliklerinin değerlendirilebilmesi amacı ile membran yüzeyinde protein ve karbonhidrat analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla askıda katı madde konsantrasyonu 3000 mg/L olan ve sentetik olarak beslenen çamur kullanılmıştır. Yaklaşık 500 ml aktif çamur dolu beher içerisinde membran modöü daldırılmıştır. Ardından -0,8 bar vakum uygulanarak 3 saat boyunca işlem devam ettirilmiştir. Süzme işlemi ardından membran çıkarılarak yüzeyinde biriken biyofilm tabakasının su içerisinde geçirilmesi amacı ile 5 ml su içerisinde membranlar modölden kesilerek yerleştirilmiştir. +4 °C’de 24 saat boyunca su içerisindeki membran karıştırıcıda bekletilmiştir. Ayrıca membran yüzeyindeki biyofilm tabakası spatöl yardımı ile sıyrılarak su içerisinde geçirilmiştir. Elde edilen karışım da protein ve karbonhidrat analizleri

gerçekleştirilerek mikroorganizmaların yaşamsal salgılarının miktarının gümüş nanopartikülleri tarafından etkilenip etkilenmediği araştırılmıştır.



Şekil 3.19 : Aktif çamur süzme için deney seti.

3.4.13 Gümüş nanopartikül salınım deneyleri

Üretilen ince boşluklu fiber membranlardan nanopartiküllerin salınımını gözlemlemek amacı ile Taurozzi'nin kullandığı prosedür kullanılmıştır. Starlitech içerisine 300 ml saf su doldurularak 4 gün boyunca süzme işlemi gerçekleştirilmiştir. Su daimi olarak sirküle edilmiştir. 4. günün sonunda alınan numune ICP'de (Perkin Elmer) analiz edilip süzüntünün gümüş içeriği okunmuştur.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN SONUÇLARI

4.1 İnce Boşluklu Membran Üretiminin Optimizasyonu

4.1.1 Membran üretimi için polimer çözeltisi içeriğinin belirlenmesi

İnce boşluklu membranlar üretilmeden önce en uygun özelliklere sahip membranın üretilmesi için bir çok deneme yapılmıştır. Bu denemelerin amacı, maksimum akıyı, minimum yüzey hatalı ve maksimum giderme verimine sahip membranların üretilmesidir. Çözelti özelliklerinin yanı sıra işletim parametreleride farklı hız ve oranlarda ayarlanarak optimum özelliklerde membran elde edilmeye çalışılmıştır. Optimizasyon çalışmalarına ait deney matriksi Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Polimer çözeltisi içerisinde ki polimer konsantrasyonu değiştirilerek gözenek çapları ve çözelti viskozitesi değiştirilmiştir. Polimer konsantrasyonu arttıkça çözeltinin viskozitesi artacaktır. Bunun yanı sıra oluşan nihai membranlara ait gözenek çapları küçülecektir.

Polimer çözeltisi içerisinde gözenek oluşturunca olarak PVP kullanılmıştır. PVP suda çözünabilir özellikte olduğu için polimer çözeltisi koagülasyon banyosu içerisine girdiğinde PVP suya geçerek gözenekleri oluşturmaktadır. Eklenen PVP’nin molekül ağırlığı koagülasyon banyosuna geçiş hızını dolayısı ile çökeltme hızını belirleyecektir. PVP optimizasyon çalışmaları esnasında farklı konsantrasyon ve farklı molekül ağırlıklarında PVP kullanılmıştır.

Bazı denemelerde çözelti içerisine tuz eklenmiştir (LiCl). Bu tarz tuzlar membran gözenek yapılarının şekillerini düzenlemektedir. Aynı zamanda molekül ağırlıkları küçük olduğundan mikro gözenek yapılarını oluşturup membranların akılarına katkıda bulunmaktadır. Bu amaçla bazı denemelerde LiCl kullanılmıştır.

Aynı zamanda ince boşluklu membranların boşluklu yapısını oluşturan iç koagülant içerisinde ki solvent miktarı ayarlanarak membran yüzeyinde seçici geçirgen yoğun

tabakanın inceltilmesi veya kalınlaştırılması amaçlanmıştır. Bu doğrultuda su içerisine belirli yüzdelere de solvent eklenerek koagülant hazırlanmıştır.

Çizelge 4.1 : İnce boşluklu membran üretimi optimizasyon çalışmaları.

Polimer Çözültisi Numarası	Çözelti İçeriği									
	Polimer Çözültisi						İç koagülant		Dış koagülant	
	PES (wt%)	PVP K90 (wt%)	PVP K30 (wt%)	Solvent DMF (wt%)	LiCl (wt%)	Su (wt%)	Solvent (wt%)	Su (wt%)	Solvent DMF %	Su (wt%)
Deneme-1	18	7	-	75	-	-	70	30	70	30
Deneme-2	18	2	5	75	-	-	70	30	70	30
Deneme-3	18	5	2	75	-	-	70	30	70	30
Deneme-4	18	-	7	75	-	-	70	30	70	30
Deneme-5	18	5	-	75	-	2	70	30	70	30
Deneme-6	18	2	3	75	-	2	70	30	70	30
Deneme-7	18	-	5	75	-	2	70	30	70	30
Deneme-8	20	2	5	73	-	-	70	30	70	30
Deneme-9	20	-	7	73	-	-	70	30	70	30
Deneme-10	20	2	3	73	-	2	70	30	70	30
Deneme-11	20	2	5	72	1	-	70	30	70	30

Yapılan denemelerin bir kısmında özellikle Deneme-1,3 ve 5’ de düşük akıllı membranlar elde edilmiştir. Deneme-2, 6 ve 7’ye göre üretilen membranlarda viskozite problemi yaşandığından iç çaplarda şekilsiz yapıların oluşması ile karşılaşmıştır. Aynı şekilde Deneme- 4, 8, 9 ve 10’da diğer denemeler de görülen

benzer problemler ile karşılanmış ancak elde edilen membranların özellikleri değerlendirildiğinde saf membranların üretilmesinde Deneme 11'in kullanılmasına karar verilmiştir.

Saf membranların ve nanopartikül eklentili membranların üretileceği polimer çözeltisi kompozisyonu Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2 : Seçilen çözelti içeriği.

Polimer Çözeltisi Numarası	Çözelti İçeriği								
	Polimer Çözeltisi					İç Koagülant		Dış Koagülant	
	PES (wt%)	PVP K90 (wt%)	PVP K30 (wt%)	Solvent DMF (wt%)	Gümüş Nanop. (wt%)	Solvent (wt%)	Water (wt%)	Solvent DMF %	Water (wt%)
Çöz.-1	20	2	5	73	-	50	50	50	50
Çöz.-2	20	2	5	72,8	0,2	50	50	50	50
Çöz.-3	20	2	5	72,6	0,4	50	50	50	50
Çöz.-4	20	2	5	72,2	0,8	50	50	50	50
Çöz.-5	20	2	5	71,8	1,2	50	50	50	50

Çözelti 1 saf membranların üretilmesinde kullanılmıştır. Bu çözelti baz alınarak sırası ile farklı konsantrasyondaki gümüş nanopartikülleri eklenerek aynı oranda solvent çözeltiden eksiltilmiştir.

4.1.2 İşletim parametrelerinin seçimi

İnce boşluklu membranların üretilmesinde işletim parametrelerinin membran karakterizasyonu üzerine önemli ölçüde etkisi bulunmaktadır. Bahsedilen bu parametreler membran karakterizasyonunu nasıl değiştirdiği literatür kısmında anlatılmıştır. Hava boşluğu ve çözelti çekme hızlarının deneyler esnasındaki değişimleri Çizelge 4.3'de verilmiştir.

Nozzle içerisinde oluşabilecek kesme kuvvetlerinin etkisini en aza indirebilmek ve doğru karşılaştırmalar yapılabilmesi açısından çekme hızları oranları yaklaşık 2:1 oranında tutulmuştur. Bunun haricinde iki farklı hava boşluğu uzunluğu denenmiştir. Sonuçlar kısmında membranlar üzerine bu parametrelerin etkileri açıklanmıştır.

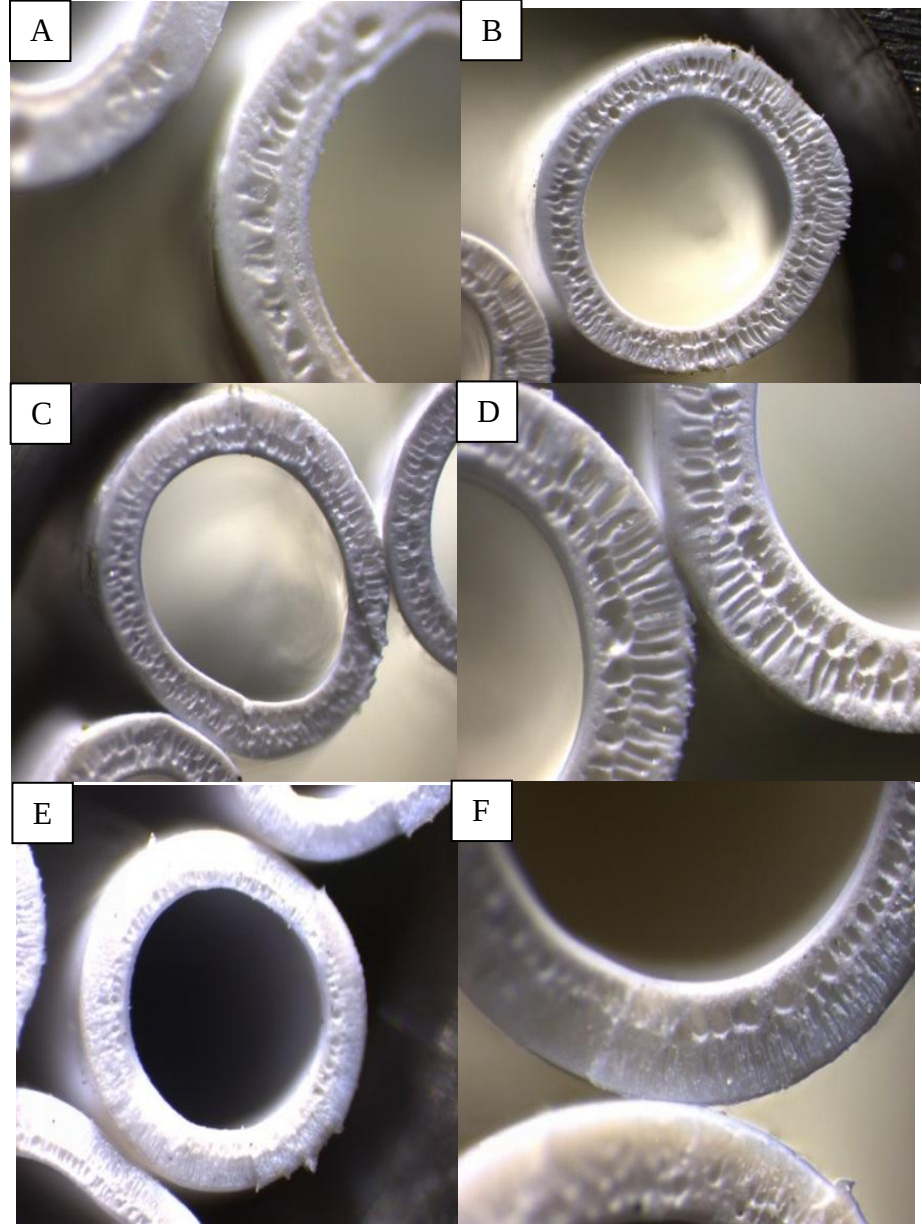
Çizelge 4.3 : Fiber üretimi için seçilen işletim parametreleri.

Parametreler	1	2	3	4
Polimer Çözeltisi Çekme Hızı (ml/dk)	4,62	4,62	4,62	4,62
İç Koagülant Hızı (ml/dk)	4,5	4,5	4,5	4,5
Dış Koagülant Hızı (ml/dk)	0	0	4,5	4,5
Son Sarım Hızı (m/dk)	4,82	8,35	8,35	4,82
Air gap (cm)	0	0	15	15
Koagülasyon Banyosu Sıcaklığı	50°C	50°C	50°C	50°C

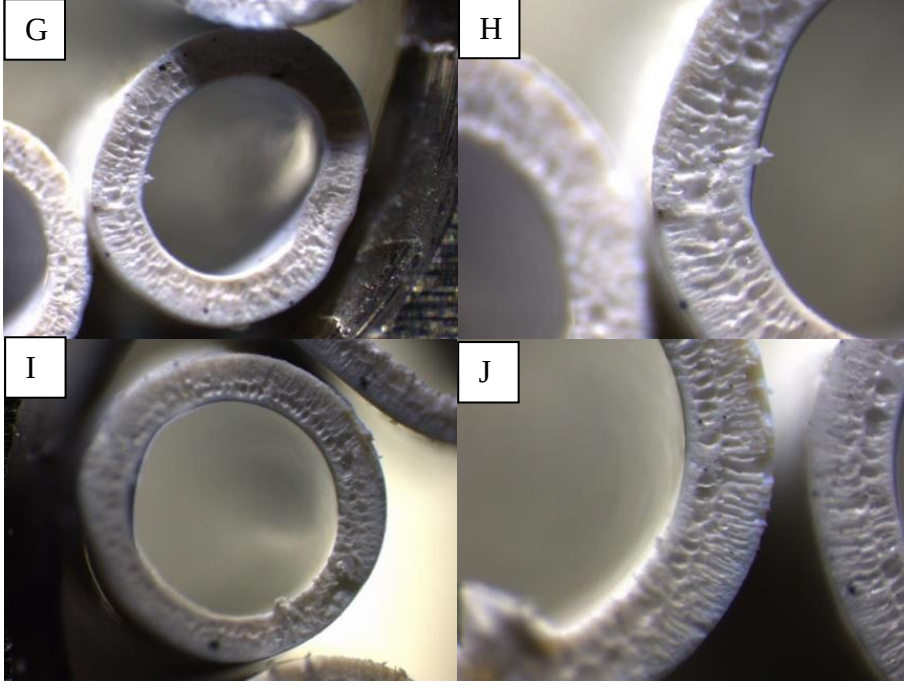
Sonuçların açıklanması kısmında membranlar çözelti içeriğindeki nanopartikül konsantrasyonu ve işletim parametrelerinde verilen numaraya göre kodlanmıştır. Örneğin, 0,2-1 kodlu membranın anlamı nanopartikül içeriği % 0,2 olan membranın 1 nolu işletme şartlarına göre üretildiğini göstermektedir. Diğer fiberlerin hepsinde aynı kodlama geçerli olacaktır.

4.2 Stereo Mikroskop ve SEM - EDS Görüntülerinin Analizi

Stereo mikroskop üretilen fiberlerin morfolojik yapısının hızlı bir şekilde gözlemlenebilmesi için kullanılmıştır. Aynı zamanda membran matriksi içerisinde nanopartiküllerin nasıl dağıldığı stereo mikroskop görüntülerinden yararlanılarak gözlemlenebilir. Şekil 4.1’de hava boşluğunun 0 cm fiber çekme hızının 4,82 m/dk olduğu deney setine göre üretilen fiberlere ait stereo mikroskop görüntüleri verilmiştir.



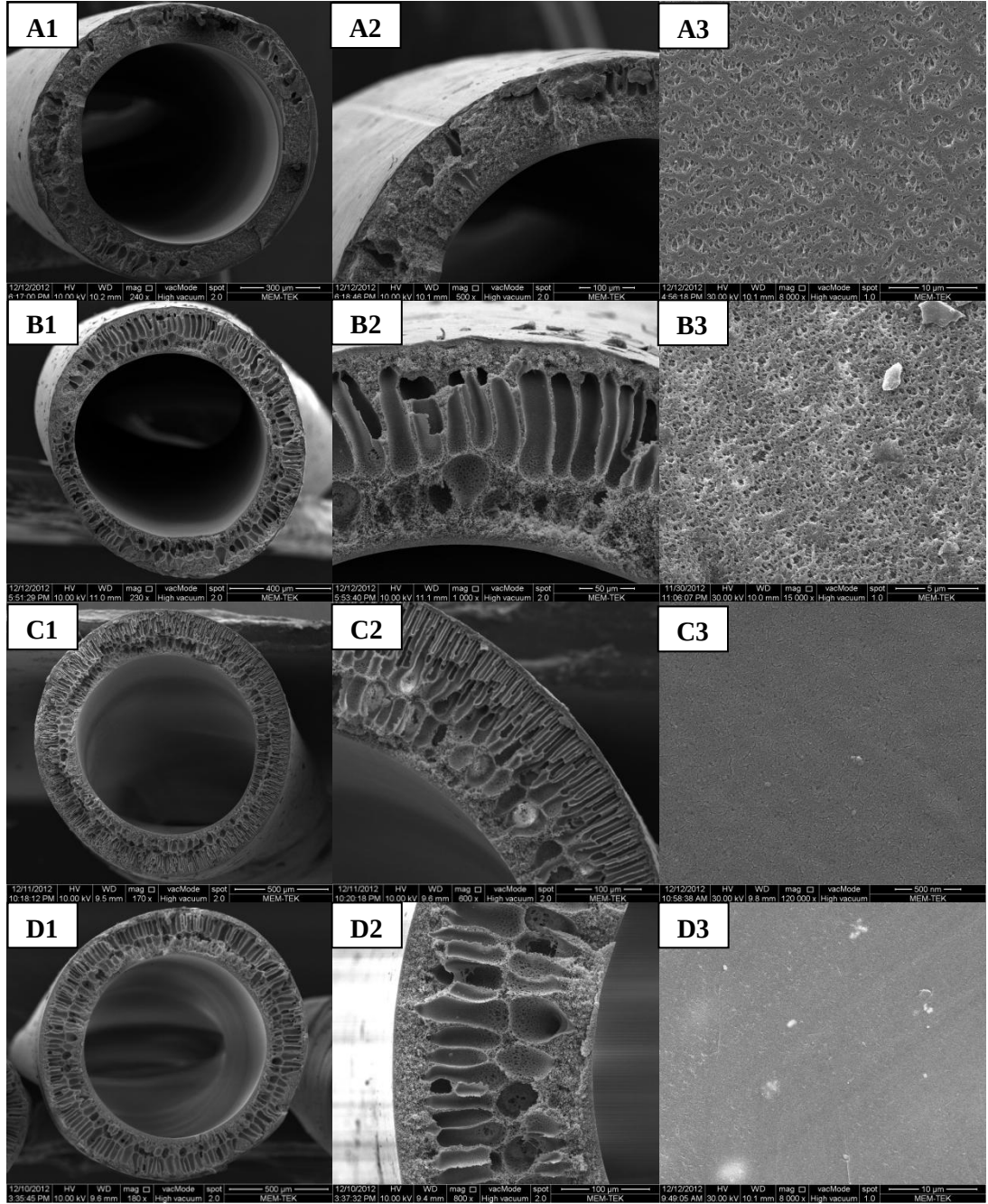
Şekil 4.1 : A) Saf PES membranlara ait kesit görüntüsü, B)Saf PES membranlara ait detay görüntüsü, C)0,2-1 membranlarına ait kesit görüntüsü, D)0,2-1 membranlarına ait detay görüntüsü, E)0,4-1 membranlarına ait kesit görüntüsü, F)0,4-1 membranlarına ait detay görüntüsü, G)0,8-1 membranlarına ait kesit görüntüsü, H)0,8-1 membranlarına ait detay görüntüsü, I)1,2-1 membranlarına ait kesit görüntüsü, J)1,2-1 membranlarına ait detay görüntüsü.



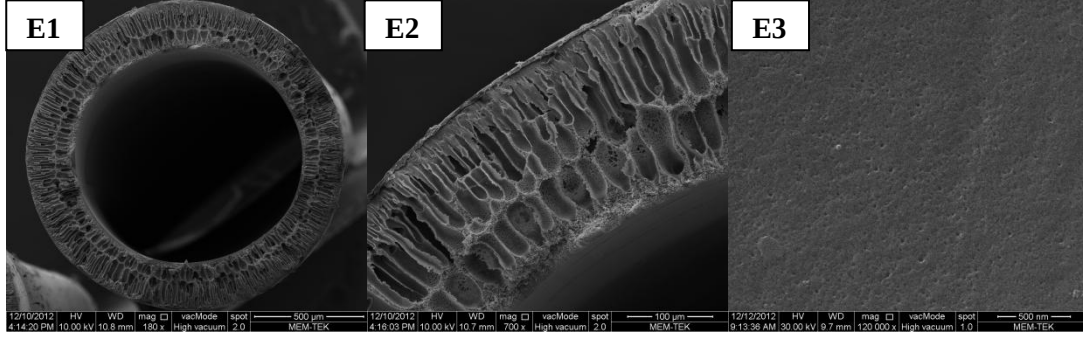
Şekil 4.1 (devam) : A) Saf PES membranlara ait kesit görüntüsü, B)Saf PES membranlara ait detay görüntüsü, C)0,2-1 membranlarına ait kesit görüntüsü, D)0,2-1 membranlarına ait detay görüntüsü, E)0,4-1 membranlarına ait kesit görüntüsü, F)0,4-1 membranlarına ait detay görüntüsü, G)0,8-1 membranlarına ait kesit görüntüsü, H)0,8-1 membranlarına ait detay görüntüsü, I)1,2-1 membranlarına ait kesit görüntüsü, J)1,2-1 membranlarına ait detay görüntüsü

Şekil 4.1’de görüldüğü üzere fiber morfolojileri stereo mikroskop görüntülerinden açıkça gözlemlenebilmektedir. Genel olarak membran morfolojisi ince kanallı yapılardan oluşmuştur. Bu durum asimetrik membranların özelliklerinden birisi olup seçici geçirgen tabaka üst yüzeyde bulunmaktadır. Bu tabakanın altında kalan kanallı yapı membranlara destek tabakası oluşturmaktadır. Membranlarda asıl giderim yüzeyde gerçekleşir. Bundan dolayı alt (destek) tabakanın giderim verimine etkisi bulunmamaktadır. Destek tabakada bulunan boşluk sayısı ve boşluk büyüklüğü arttıkça membranların mekanik dayanımları azalmaktadır. Üretilen bütün ince boşluklu membranlar için stereo mikroskop görüntüleri EK-A’ da verilmiştir.

Membran morfolojisini daha iyi değerlendirebilmek ve daha derinlemesine gözlem yapabilmek için SEM görüntülerine bakılmıştır. Üretilen membranlara ait SEM görüntüleri Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.2: İşletim parametresi 1'e (hava boşluğu: 0 cm, çekme hızı: 4,82 m/dk) göre üretilen membranların SEM görüntüleri, A1)Saf-1 kesiti, A2)Saf-1 detay, A3)Saf-1 yüzey, B1)0,2-1 kesiti, B2)0,2-1 detay, B3)0,2-1 yüzey, C1)0,4-1 kesiti, C2)0,4-1 detay, C)0,4-1 yüzey, D1)0,8-1 kesiti, D2)0,8-1 detay, D3)0,8-1 yüzey, E1)1,2-1 kesiti, E2)1,2-1 detay, E3)1,2-1 yüzey görüntüleri (Görüntüler kimyasal iyileştirme uygulanan membranlara aittir).



Şekil 4.2 (devamı) : İşletim parametresi 1'e (hava boşluğu: 0 cm, çekme hızı: 4,82 m/dk) göre üretilen membranların SEM görüntüleri, A1)Saf-1 kesiti, A2)Saf-1 detay, A3)Saf-1 yüzey, B1)0,2-1 kesiti, B2)0,2-1 detay, B3)0,2-1 yüzey, C1)0,4-1 kesiti, C2)0,4-1 detay, C)0,4-1 yüzey, D1)0,8-1 kesiti, D2)0,8-1 detay, D3)0,8-1 yüzey, E1)1,2-1 kesiti, E2)1,2-1 detay, E3)1,2-1 yüzey görüntüleri (Görüntüler kimyasal iyileştirme uygulanan membranlara aittir).

Genellikle faz ayrımı prosesinde eğer koagülasyon hızı yavaş ise membran yüzeyinde kalın ve nispeten daha poroz aktif tabaka oluşur. Aynı zamanda düşük çökeltme hızlarında membranlar süngerimsi morfolojiye sahip olurlar. Ancak çökeltme hızı artırılırsa membranların yüzeyinde ince ve nispeten daha yoğun aktif tabaka oluşur. Bununla birlikte yüksek çökeltme hızlarında üretilen membranlarda morfolojik olarak ince boşluklu kanallar gözlemlenir (Peng ve diğ., 2012).

0 cm hava boşluğu ve 4,82 m/dk fiber çekme hızının kullanıldığı 1. deney setine göre üretilmiş membranlara ait SEM görüntülerine bakıldığında Saf-1 membranları süngerimsi morfolojiye sahiptir. İç ve dış yüzeylerde ise seçici geçirgen tabaka bulunmaktadır. Bu işletim parametresinde hava boşluğu 0 cm, son sarım hızı düşük ve koagülasyon banyosu sıcaklığı 50 °C tutulmuştur (Bkz. Çizelge 4.3). Kesitin bazı bölgelerinde makroboşluklar bulunmaktadır. Bu boşluklar polimer çözeltisi içerisindeki PVP'nin faz ayrımı esnasında çözeltiden dışarı difüze olan solventi hapsedmesinden kaynakladığı düşünülmektedir.

Nanopartikül eklentili membranların morfolojilerine bakıldığında membran kesitinde ince boşluklu kanalların oluştuğu görülmektedir. 0,2-1 nolu membranların morfolojileri ise kalın ve uzun kanallardan oluşmaktadır. İç ve dış yüzeylere yakın bölgelerde süngerimsi yapılar bulunmaktadır. İç koagülantın içerisinde bulunan solvent çökeltme hızını yavaşlatarak süngerimsi yapının oluşmasına neden olmaktadır. Ayrıca koagülasyon banyosu sıcaklığının yüksek olması koagülantın membran içerisine diffüzyonunu solventin banyoya difüze olmasından daha hızlı

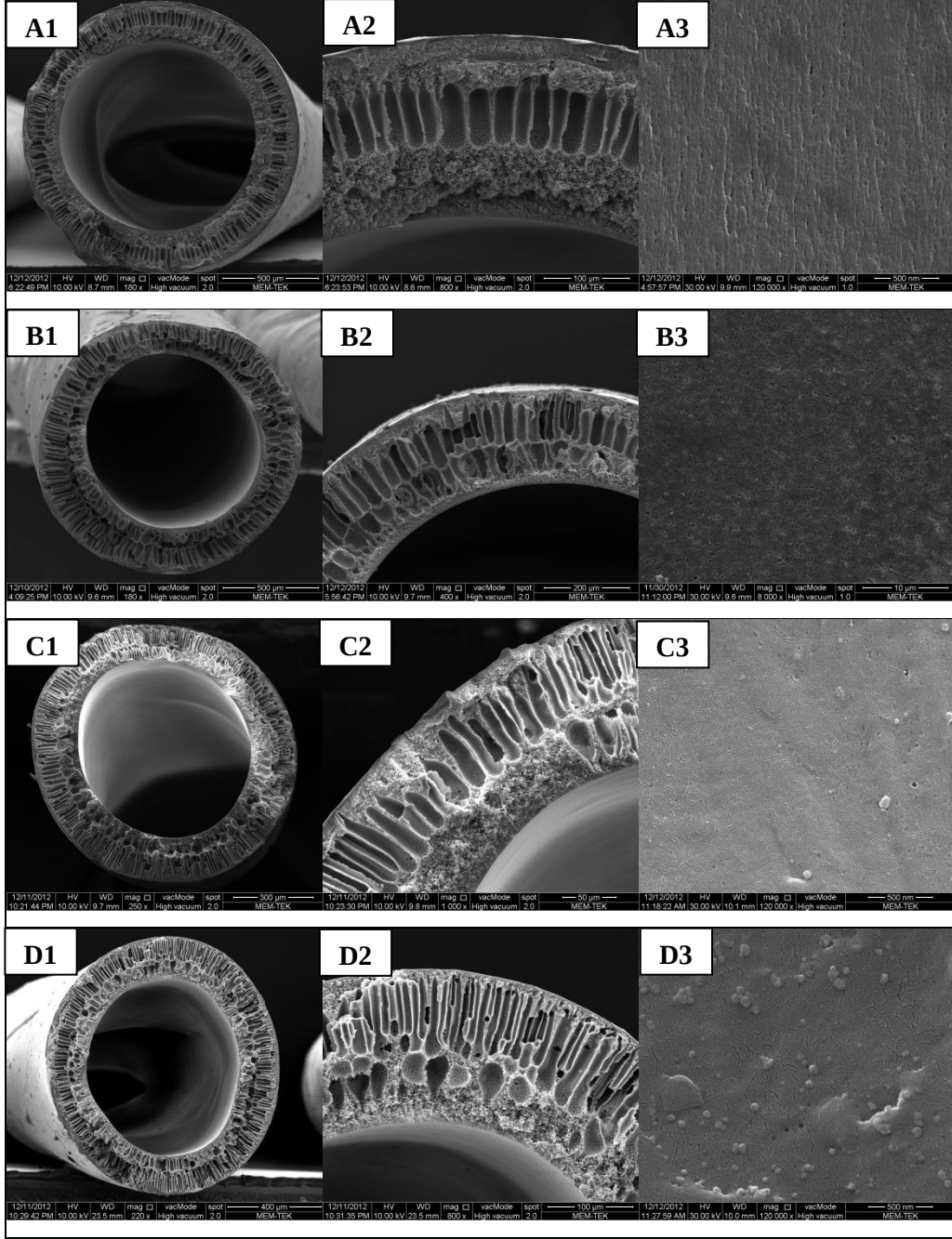
gerçekleşmesini sağlamaktadır. Bu durum süngerimsi yapının oluşumuna katkıda bulunmaktadır. Ancak solventin membran dışına diffüzyonu hızlandığı orta kısımlarda ince kanallar oluşmuştur.

0,4-1 nolu membranlar aynı şekilde ince uzun kanallara sahiptir. Bu durum çökelpmenin hızlı gerçekleştiğinin göstergesidir. Dış yüzeye doğru oluşan bu kanallar daha ince ve uzundur. İşletim parametrelerine bakıldığında koagölasyon banyosu içerisinde sadece su kullanılmıştır. İç koagölantta ise % 50 oranında solvent bulunmaktadır. Bu durumda çökelpme hızı dış yüzeyde hızlı iken iç yüzeye doğru çökelpme hızının yavaşlamasına neden olmaktadır. Bu durum SEM görüntüsünde açıkça görölmektedir. Dış yüzeyde ince ve uzun iç yüzeyde ise kısa kanalcıklar bulunmaktadır.

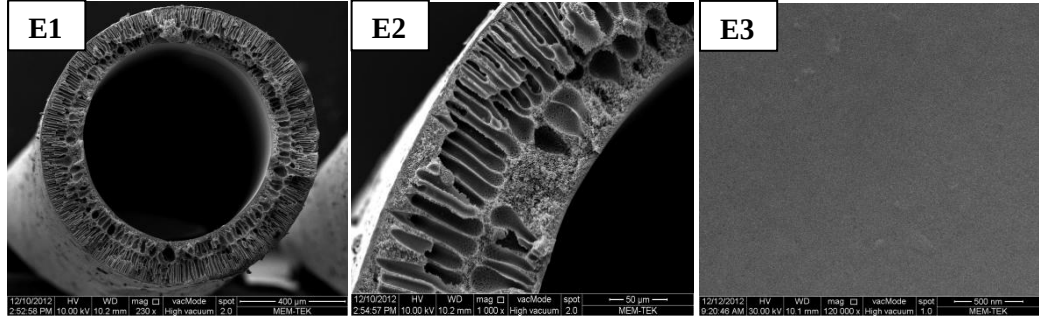
0,8-1 ve 1,2-1 nolu membranlara bakıldığında aynı şekilde iç ve dış yüzeylere yakın bölgelerde süngerimsi yapı oluşmuştur. Membran duvarının ortasında iste ince kanalcıklar bulunmaktadır. Yüzeye yakın bölgelerde ki süngerimsi yapının kalınlığında ki artış seçici geçirgen yapının kalınlaşıp gözeneklerinin büyümesinden kaynaklanmaktadır. Nanopartiküller faz ayrımı esnasında kinetik ve termodinamik şartları etkilediğinden membran morfolojileri saf membrana göre farklılıklar göstermektedir.

İşletim parametresi 2'ye (hava boşluğu: 0 cm, çekme hızı: 8,35m/dk) göre üretilmiş membranlara ait SEM görüntüleri Şekil 4.3'de verilmiştir.

İşletim parametresi 2'ye (hava boşluğu: 0 cm, çekme hızı: 8,35 m/dk) göre üretilmiş membranlara ait SEM görüntülerine bakıldığında Saf-2 membranları yüzeyden ortaya doğru süngerimsi, orta kısmında ise ince boşluklu kanal morfolojisine sahiptir. Bu işletim parametresinde hava boşluğu 0 cm, sarım hızı yüksek ve koagölasyon banyosu sıcaklığı 50 °C'de tutulmuştur. Koagölasyon banyosu sıcaklığının yüksek olması koagölantın membran içerisine girişini solventin membran dışına çıkışına göre hızlandırmaktadır. Solvent membran matriksi içerisinde iken meydana gelen çökelpme süngerimsi yapıyı meydana getirmektedir. Membran matriksinin orta kısımlarında termodinamik şartlar değiştiğinden çökelpme hızı artmış ve ince kanallar meydana gelmiştir.



Şekil 4.3 : İşletim parametresi 2'ye (hava boşluğu: 0 cm, çekme hızı: 8,35 m/dk) göre üretilmiş membranlara SEM görüntüleri, A1)Saf-2 kesiti, A2)Saf-2 detay, A3)Saf-2 yüzey, B1)0,2-2 kesiti, B2)0,2-2 detay, B3)0,2-2 yüzey, C1)0,4-2 kesiti, C2)0,4-2 detay, C3)0,4-2 yüzey, D1)0,8-2 kesiti, D2)0,8-2 detay, D3)0,8-2 yüzey, E1)1,2-2 kesiti, E2)1,2-2 detay, E3)1,2-2 detay görüntüleri (Görüntüler kimyasal iyileştirme uygulanan membranlara aittir).

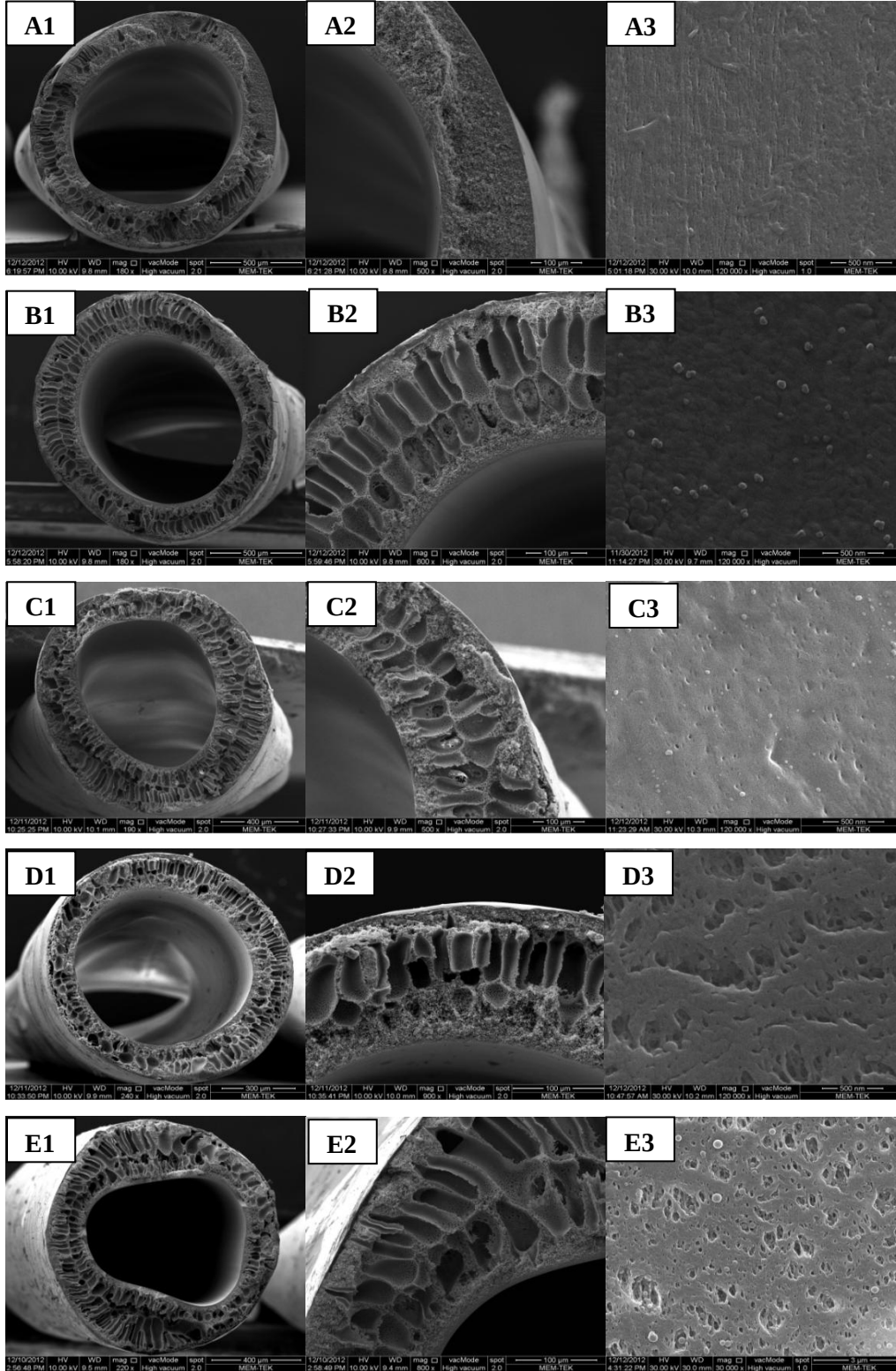


Şekil 4.3 (devamı) : İşletim parametresi 2'ye (hava boşluğu: 0 cm, çekme hızı: 8,35 m/dk) göre üretilmiş membranlara SEM görüntüleri, A1)Saf-2 kesiti, A2)Saf-2 detay, A3)Saf-2 yüzey, B1)0,2-2 kesiti, B2)0,2-2 detay, B3)0,2-2 yüzey, C1)0,4-2 kesiti, C2)0,4-2 detay, C3)0,4-2 yüzey, D1)0,8-2 kesiti, D2)0,8-2 detay, D3)0,8-2 yüzey, E1)1,2-2 kesiti, E2)1,2-2 detay, E3)1,2-2 yüzey görüntüleri (Görüntüler kimyasal iyileştirme uygulanan membranlara aittir).

Nanopartikül eklentili membranların morfolojilerine bakıldığında saf membranın morfolojisine göre daha fazla ince boşluklu kanallar bulunmaktadır. 0,2-2 nolu membranların duvarları boyunca ince boşluklu kanallar uzanmaktadır. İç ve dış yüzeylere yakın bölgelerde süngerimsi yapılar oluşmuştur. İç koagülantın içerisinde bulunan solvent çökme hızını yavaşlatarak süngerimsi yapının oluşmasına neden olmuştur. Ayrıca koagülasyon banyosu sıcaklığının yüksek olması koagülantın membran içerisine difüzyonunu solventin banyoya difüze olmasından daha hızlı gerçekleşmesini sağlamaktadır. Bu durum süngerimsi yapının oluşumuna katkıda bulunmaktadır. Ancak solventin membran dışına difüzyonu hızlandığında ince kanallar oluşmaktadır.

0,4-2, 0,8-2 ve 1,2-2 nolu membranların morfolojileri incelendiğinde ince boşluklu kanallar gözlemlenmektedir. Bu membranların iç yüzeylerinde daha kalın süngerimsi yapılar bulunmaktadır. Dış yüzeylerine yakın bölgeler de daha ince süngerimsi yapılar göze çarpmaktadır. Hava boşluğu kullanılmaması, koagülasyon banyosunun yalnızca sudan oluşması dış yüzeylerdeki süngerimsi yapıyı incelemiştir. İç koagülantın solvent içermesinden dolayı çökme hızı iç yüzeyde yavaşlamış süngerimsi yapının kalınlığını artırmıştır. Özetle, dış yüzeyde yüksek çökme hızından dolayı ince ve daha yoğun, iç yüzeyde kalın ve daha poroz bir yapı oluşmuştur.

İşletim parametresi 3'e (hava boşluğu: 15 cm, çekme hızı: 8,35 m/dk) göre üretilmiş membranlara ait SEM görüntüleri Şekil 4.4'de verilmiştir.



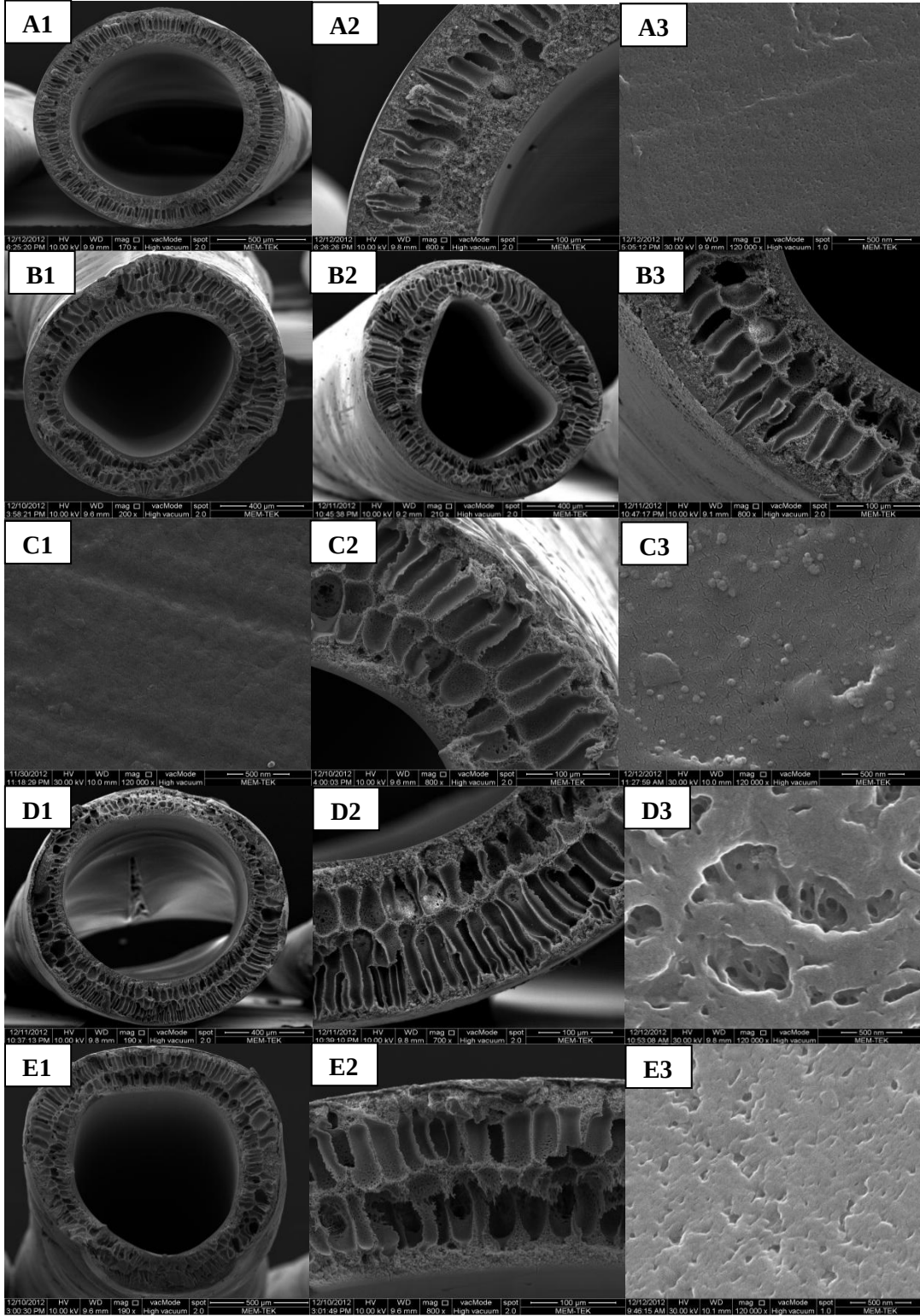
Şekil 4.4 : İşletim parametresi 3'e (hava boşluğu: 15 cm, çekme hızı: 8,35 m/dk) göre üretilmiş membranlara SEM görüntüleri, A1)Saf-3 kesiti, A2)Saf-3 detay, A3)Saf-3 yüzey, B1)0,2-3 kesiti, B2)0,2-3 detay, B3)0,2-3 yüzey, C1)0,4-3 kesiti, C2)0,4-3 detay, C3)0,4-3 yüzey, D1)0,8-3 kesiti, D2)0,8-3 detay, D3)0,8-3 yüzey, E1)1,2-3 kesiti, E2)1,2-3 detay, E3)1,2-3 yüzey görüntüleri (Görüntüler kimyasal iyileştirme uygulanan membranlara aittir).

İşletim parametresi 3'e göre üretilmiş membranlara ait SEM görüntülerine bakıldığında Saf-3 membranları genel olarak süngerimsi bir morfolojiye sahiptir. Bu işletim parametresinde hava boşluğu 15 cm, sarım hızı yüksek ve koagülasyon banyosu sıcaklığı 50 °C'de tutulmuştur. Çözelti halinde ki fiber nozzle'dan çıktığında fiberin dışından %50/50 su/solvent karışımı koagülant pompalanmıştır. Bu sebeple faz ayırım prosesi önceki iki işletim parametresinden farklı olarak hava boşluğunda başlamaktadır. Hava boşluğundan sonra fiber su ile dolu olan koagülasyon banyosu içerisine girmektedir. Faz ayrımının hava boşluğunda başlaması ve iç ve dış koagülant olarak aynı çözelti kullanılmasından dolayı her iki yüzeydeki çökme hızının hava boşluğu boyunca aynı olması beklenmektedir. Bu durumu anlamak için SEM görüntüleri incelendiğinde nanopartiküllü membranlar da ince boşluklar iç ve dış yüzeyde başlayıp membran duvarının ortasında birleştiği görülmektedir. Saf-3 nolu membranda ki süngerimsi yapı ise daha önce açıklanan proseslerin aynısı etkili olmuştur. Ancak nanopartiküllerin kinetik ve termodinamik şartları etkilediğinden dolayı süngerimsi yapılar 0,2-3, 0,4-3, 0,8-3 ve 1,2-3 nolu membranlarda oluşmamıştır. Bu duruma gümüş nanopartikülünün iletgenlik özelliğinin ısıyı daha iyi iletmesinin neden olduğu düşünülmektedir.

İşletim parametresi 4'e (hava boşluğu: 15 cm, çekme hızı: 4,82 m/dk) göre üretilen membranlara ait SEM görüntüleri Şekil 4.5'de verilmiştir.

Bu deney setinde üretilen membranlarda da diğer deney setlerinde olduğu gibi çökme hızları nanopartikül eklentisi ile artış göstermiştir. Artan boşluk miktarı membranlarda ki mekanik dayanımı düşürürken geçirgenlik değerlerine pozitif etkide bulunmaktadır. Hava boşluğunun artması ile birlikte yüzeyde oluşan gözenekli yapıda artış görülmektedir. Gözenek büyüklüğünde ki artış partiküler maddelerin membran gözeneklerinin içerisine girerek gözenek tıkanmasına neden olmaktadır.

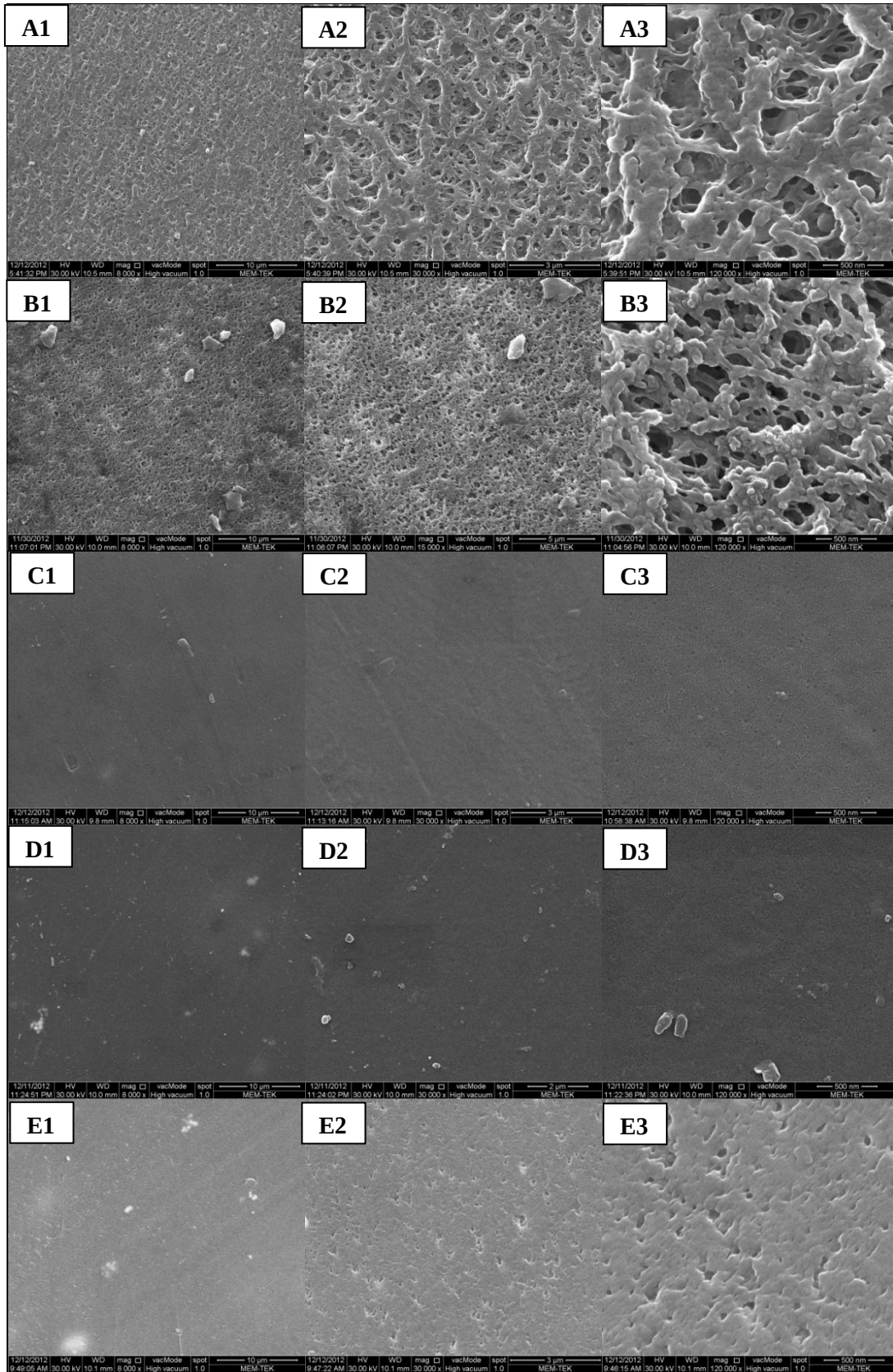
Nanopartikül eklentilerinin etkisini azaltmak için koagülasyon banyosu sıcaklığı düşürülerek ayarlanabilir. Bu prosede önemli olan nokta termodinamik şartların uygun şekilde ayarlanmasıdır. Membran morfolojisi genel olarak termodinamik şartlardaki değişiklikler ile istenen morfolojik yapı sağlanabilir.



Şekil 4.5 : İşletim parametresi 4'e (hava boşluğu: 15 cm, çekme hızı: 4,82 m/dk) göre üretilmiş membranlara SEM görüntüleri, A1)Saf-4 kesiti, A2)Saf-4 detay, A3)Saf-4 yüzey, B1)0,2-4 kesiti, B2)0,2-4 detay, B3)0,2-4 yüzey, C1)0,4-4 kesiti, C2)0,4-4 detay, C)0,4-4 yüzey, D1)0,8-4 kesiti, D2)0,8-4 detay, D3)0,8-4 yüzey, E1)1,2-4 kesiti, E2)1,2-4 detay, E3)1,2-4 yüzey görüntüleri (Görüntüler kimyasal iyileştirme uygulanan membranlara aittir).

İşletim parametresi 4'e (hava boşluğu: 15 cm, çekme hızı: 4,82 m/dk) göre üretilmiş membranlara ait SEM görüntülerine bakıldığında Saf-4 membranları 3 nolu deney setinde üretilen membranlar da olduğu gibi yüzeylerde süngerimsi, ortasında ince kanallar mevcuttur. 4 nolu deney setinde son sarım hızı yavaşlatılarak 4,82 m/dk'ya düşürülmüş ve membranlar mekanik gerilme kuvvetinden kurtarılmıştır. Gerilme kuvvetinin olmaması üretilen ince boşluklu membranların daha kalın olmasını sağlamaktadır. Ayrıca yüzey görüntülerinden de görüleceği üzere çok daha poroz ve büyük gözenekli membranlar üretilmiştir. Polimerin hava boşluğunda mekanik gerilmeye maruz kalmaması polimer zincirlerinin gevşemesine neden olmaktadır. Bu durum koagülasyon banyosunda solvent değişim hızını artırmış membran kesitlerinden de görüleceği üzere daha büyük ve uzun kanalların oluşmasına neden olmuştur. Saf-3 ve Saf-4 membranlarına ait görüntülere bakılırsa Saf-3 membranları süngerimsi yapıya sahipken Saf-4 membranlarında ise ince kanallar bulunmaktadır. İki membran arasında ki bu fark gerilme kuvvetinin etkisini göstermektedir. Önceki işletme parametresinde olduğu gibi 4 nolu işletme parametresine göre üretilen membranlarda ince boşluklu kanal yapısına sahiptir. Ancak kanalların büyüklüğü ve miktarı göz önünde bulundurulduğunda 4 nolu membranlar çok daha fazla ince boşluklu yapıyı bünyelerinde bulundurdukları görülmektedir.

Üretilen membranlar kesit görüntülerine göre değerlendirilmelerinin yanı sıra yüzey görüntüleri üzerinden de incelenmelidirler. İşletim parametresi 1'e göre üretilen membranlara ait olan yüzey görüntüleri ayrıca Şekil 4.6'da verilmiştir. Görüntüler soldan sağa doğru 8.000, 30.000 ve 120.000 büyütmede alınmıştır. Saf ve 0,2-1 membranlara ait görüntülere bakıldığında yüzey oldukça gözenekli görünmektedir. Ancak daha yüksek gümüş konsantrasyonlarında faz değişimi hızı arttığından dolayı asimetric membranların özelliği olarak membran yüzeyinde ince ve yoğun bir tabaka oluşmuştur. Bu ince ve yoğun tabaka membran için aktif tabakayı meydana getirmiştir. Ayırma verimi ve membranların performansını bu tabaka belirlemektedir. Aynı zamanda yüzeyler üzerinde dağılmış halde bazı gümüş parçacıkları da görünmektedir.



Şekil 4.6 : İşletim parametresi 1'e göre üretilen membranların dış yüzey görüntüleri.

*(A1-2-3: Saf membran, B1-2-3: 0,2-1 kodlu membran, C1-2-3 : 0,4-1 kodlu membran, D1-2-3: 0,8-1 kodlu membran, E1-2-3: 1,2-1 kodlu membran)

SEM görüntülerinde yapılan ölçüm işlemlerinde membranlara ait çap ve duvar kalınlığı değerleri Çizelge 4.4’de verilmiştir. İnce boşluklu membranların çap ve kalınlıklarına işletim parametreleri etki etmektedir. Qin ve ark. (1999) fiber çekme hızlarının membran üzerine olan etkisini gözlemleyebilmek için 2 m/dk ile 17,2 m/dk arasında sarım hızları kullanarak ince boşluklu membran üretmişlerdir. Yapılan deneyler sonucunda fiber çekme hızı artırıldığında nozzle içerisinde ki dirençler arttığından dolayı daha küçük çaplı gözenek ve daha yoğun membranlar üretmişlerdir. Aynı zamanda artan mekanik çekme kuvveti membranlarda gerilim yaratarak incelmelerine neden olmuştur. Sonuç olarak membranların gözenek çapı, su geçirgenliği ve elastisitesi azalmasına rağmen Young’s Modulus değerleri ve ayırım performansları artmıştır.

İşletim parametreleri 1 ve 2 arasında yaklaşık 2 katı oranında fiber çekme hızı artırılmıştır. Aynı durum 3. ve 4. deney setlerinde de geçerlidir. Artan fiber çekme hızı membran çapını azaltmıştır. Sonuç olarak membranların akısı azalmış ancak ayırım verimleri artırılmıştır.

Diğer işletim parametrelerine göre üretilmiş membranların yüzeylerine ait SEM görüntüleri EK-A’da verilmiştir.

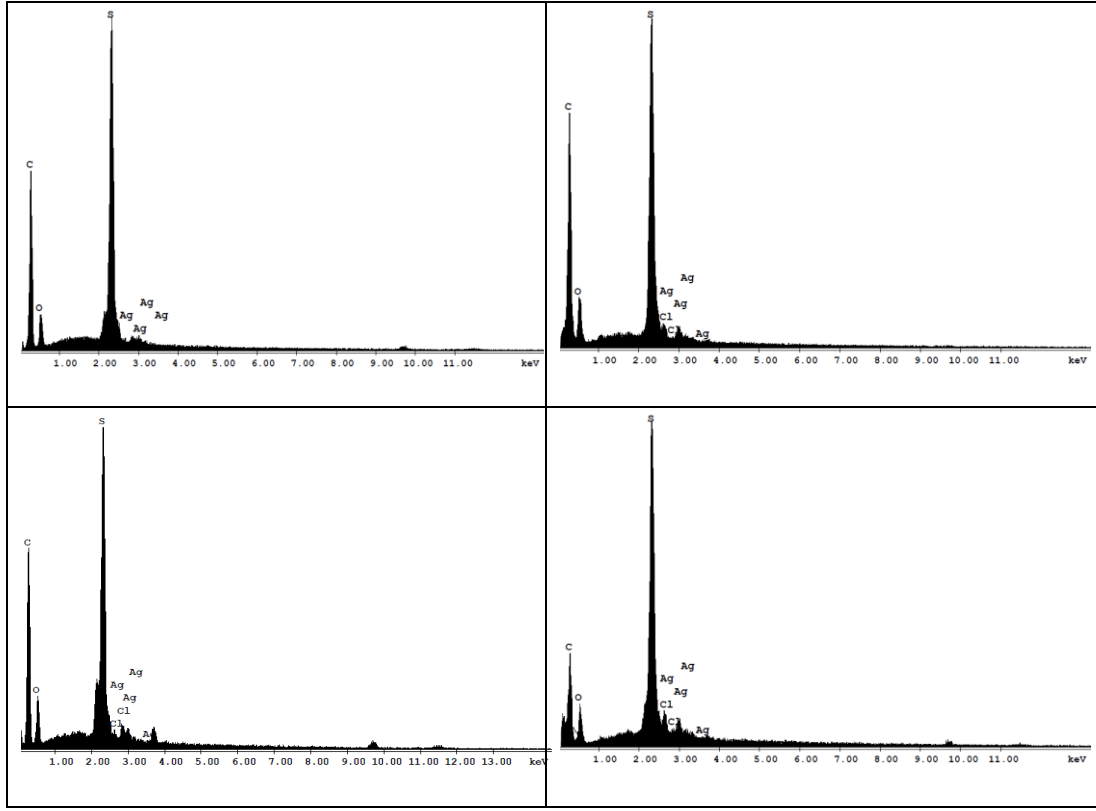
Çizelge 4.4 : Üretilen membranlara ait çap ve duvar kalınlığı değerleri.

<i>Membran Türü</i>	<i>Dış Çap (mm)</i>	<i>İç Çap (mm)</i>	<i>Son sarım Hızı (m/dk)</i>	<i>Membran Türü</i>	<i>Dış Çap (mm)</i>	<i>İç Çap (mm)</i>	<i>Son Sarım Hızı (m/dk)</i>
Saf-1	1,054	0,25	4,86	Saf-3	0,87	0,21	4,86
0,2-1	1,32	0,26	4,86	0,2-3	0,91	0,2	4,86
0,4-1	1,19	0,21	4,86	0,4-3	0,9	0,18	4,86
0,8-1	1,24	0,14	4,86	0,8-3	0,72	0,16	4,86
1,2-1	1,35	0,182	4,86	1,2-3	0,95	0,21	4,86
Saf-2	0,994	0,24	8,35	Saf-4	1,3	0,22	8,35
0,2-2	1,16	0,24	8,35	0,2-4	1,07	0,24	8,35
0,4-2	1	0,185	8,35	0,4-4	1,27	0,24	8,35
0,8-2	0,93	0,17	8,35	0,8-4	1,2	0,22	8,35
1,2-2	0,95	0,17	8,35	1,2-4	1,23	0,24	8,35

4.2.1 EDS analizleri

İnce boşluklu membranların yüzeylerinde ki Ag nanopartikülü varlığını belirlemek amacı ile EDS analizleri yapılmıştır. EDS analizi için elektron mikroskop

kullanılmıştır. Yapılan analizler sonucu nanopartiküllü her bir membran için EDS analizi grafikleri Şekil 4.7’de verilmiştir.



Şekil 4.7 : İşletim parametresi 1’e (hava boşluğu: 0cm, çekme hızı: 4,82 m/dk) göre üretilen membranlara ait EDS analiz grafikleri.

Verilen grafiklerde görüleceği üzere membran yüzeyinden Ag pikleri alınmıştır. Grafiklerde görülen piklerin miktar olarak karşılıkları ise Çizelge 4.5’de verilmiştir. Çizelgede verilen değerlerden de görüleceği üzere membran çözeltisi içerisinde ki Ag konsantrasyonu arttıkça membran yüzeyinde okunan miktar artmaktadır. Grafikteki pikler ve çizelgedeki değerler Ag nanopartiküllerinin membran matriksi içerisinde homojen dağıldığını ve aynı zamanda yüzey üzerinde de Ag varlığını ispatlamaktadır. Diğer işletim parametrelerine ait EDS analizi grafikleri EK-B’ de verilmiştir.

Çizelge 4.5 : EDS analizine göre membranların yüzeylerindeki Ag oranları.

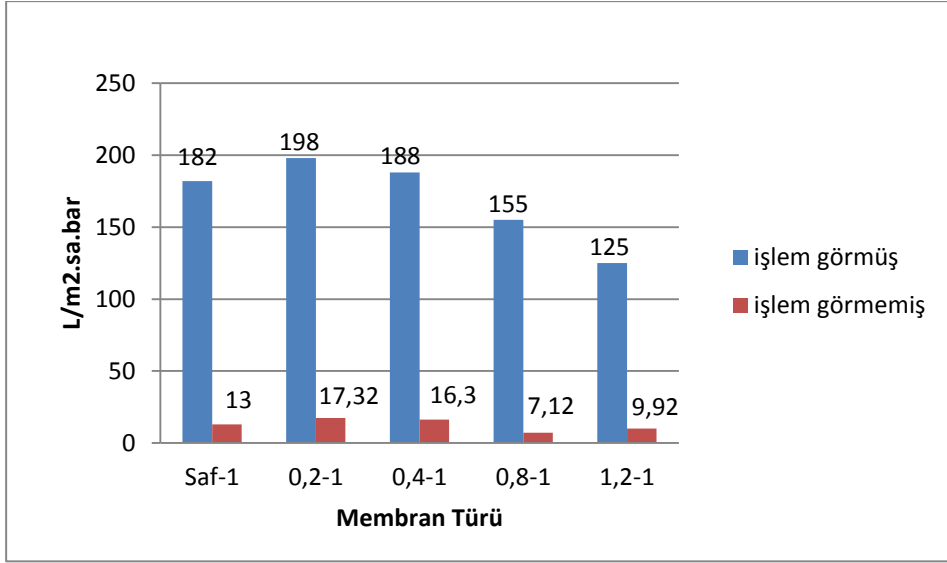
Element (% wt)	Membran Türü			
	0,2-1	0,4-1	0,8-1	1,2-1
C	68,61	68,52	58,01	53,44
O	10,02	12,29	12,26	11,94
S	19,05	16,23	25,52	26,38
Cl	0,93	0,9	0,85	2,90
<i>Ag</i>	1,49	2,05	3,37	5,34
Toplam	100	100	100	100

4.3 Membranların Filtrasyon Performanslarının Sonuçları

4.3.1 Geçirgenlik deneyi sonuçları

Üretilen membranların geçirgenlik testleri saf su ile yapılmıştır. Daha önce deney düzeneği kısmında da belirtilen deney test düzeneği kullanılmıştır. Her membran için oda sıcaklığında saf su ile 3 farklı basınç altında akıları eşitlik (3.1)'e göre hesaplanmıştır.

İşletim parametresi 1'de hava boşluğu 0 cm, fiber çekme hızı düşük (4,82 m/dk) ve koagülasyon banyosu sıcaklığı 50 °C'de tutulmuştur. Koagülasyon banyosu dışında harici bir koagülant kullanılmamıştır. Deney seti 1'e göre üretilmiş ince boşluklu membranlara ait olan saf su geçirgenlik grafiği Şekil 4.8'de verilmiştir.

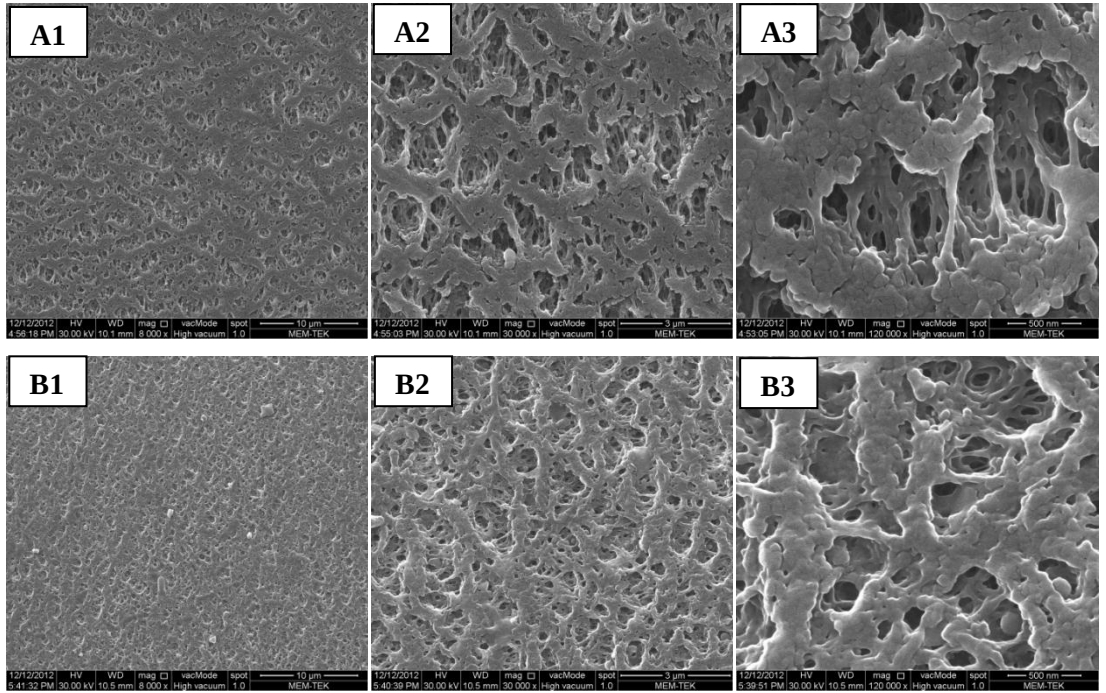


Şekil 4.8 : İşletim parametresi 1'e (hava boşluğu: 0 cm, çekme hızı: 4,82 m/dk) göre üretilen membranların geçirgenlik değerleri.

Şekil 4.8'deki grafikde membranlar üretim sonrası işlem görmüş ve işlem görmemiş olarak sınıflandırılmıştır. Bu şekilde üretim sonrasında uygulanan kimyasal iyileştirme işleminin membranların geçirgenlik özellikleri üzerine etkisi değerlendirilmiştir. Grafikte verildiği üzere saf membranlar için geçirgenlik değeri 182 L/m².sa.bar olarak bulunmuştur. Bu işletim parametresinde elde edilen en yüksek geçirgenlik değeri 198 L/m².sa.bar ile % 0,2 Ag nanopartikül eklentili membranlara aittir. Bununla birlikte polimer çözeltisi içerisinde ki nanopartikül konsantrasyonu arttıkça geçirgenlik değerleri azalmıştır. Nanopartikül konsantrasyonu arttıkça membran gözenekleri içerisinde biriken nanopartikül miktarı artarak geçirgenlik de azalmaya neden olmuştur. Ancak 0,2-1 kod numaralı membran düşük konsantrasyonda nanopartikül içerdiğinden dolayı nanopartiküller membran içerisinde homojen olarak dağılmış ve geçirgenliğe pozitif katkıda bulunmuştur. İşlem görmüş ve görmemiş membranlar arasında ise grafikten de görüleceği üzere büyük oranda geçirgenlik farkı bulunmaktadır. Bu durum daha önce açıklandığı üzere PVP'nin kimyasal iyileştirme ile membrandan uzaklaştırılması ve PVP'nin hidrofilik özelliğinden kaynaklanan şişme probleminin giderilmesinden kaynaklanmaktadır. İşlem görmemiş membranlar için elde edilen en yüksek geçirgenlik değeri işlem görmüş membranlarda olduğu gibi 17,3 L/m².sa.bar ile 0,2-1 kodlu membrana aittir.

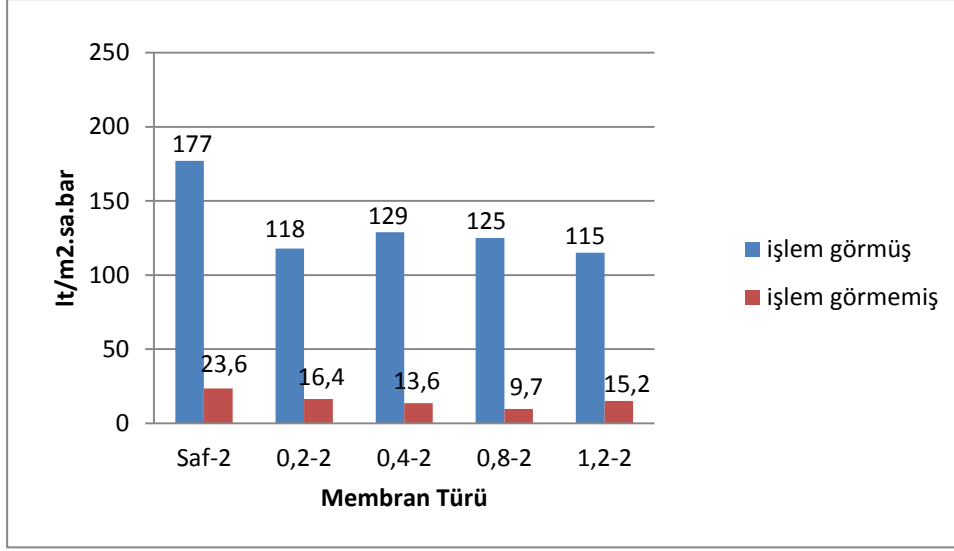
Üretim hattından sonra işlem görmüş ve işlem görmemiş membranların yüzeyleri arasında fark oluşup oluşmadığını gözlemlemek amacı ile Saf-1 membranlarına ait

SEM görüntüleri Şekil 4.9’da verilmiştir. İşlem görmüş ve işlem görmemiş membran yüzeyleri arasında gözeneklilik farklı bulunmaktadır. İşlem görmemiş membranların gözenekleri tabakalar ile kapatılmış durumdadır. Buna neden olarak membran matriksinde hapsedilmiş PVP’nin oluşturduğu tabaka olduğu düşünülmektedir. A1-2-3 görüntülerinde membran yüzeyi B1-2-3 görüntülerinde ki membran yüzeyine göre daha düz olduğu görülmektedir. Kimyasal iyileştirmede kullanılan sodyum hipoklorit su ile temas ettiğinde şişen ve membran gözeneklerini kapatan bu tabakayı parçalayarak membrandan uzaklaştırmaktadır.



Şekil 4.9 : A1-2-3) İşlem görmemiş membran yüzeyi, B1-2-3) İşlem görmüş membran yüzeyi*(Görüntüler 30 kV’de 8000, 30.000 ve 120.000 büyütmede alınmıştır).

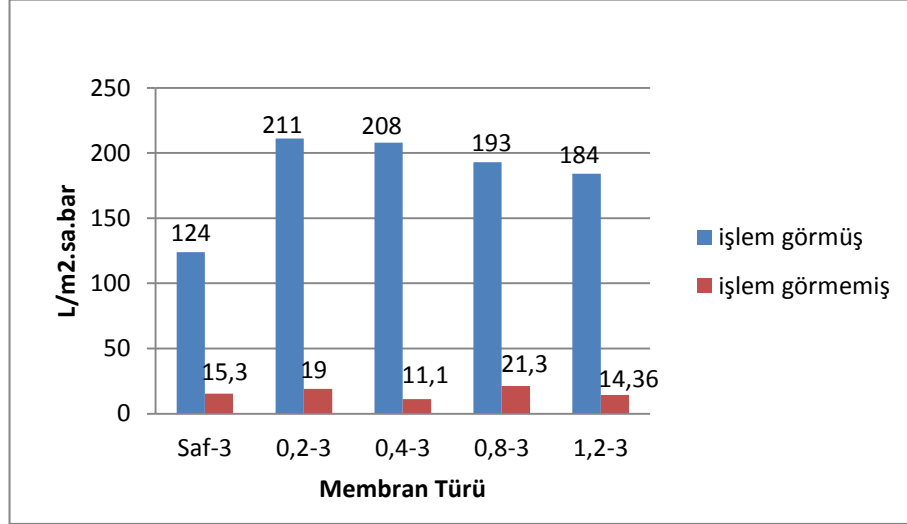
İşletim parametresi 2’de hava boşluğu 0 cm’de sabit bırakılmış ve fiber çekme hızı 8,35 m/dk’ya artırılmıştır. Fiberler mekanik germe kuvvetine daha fazla maruz kaldıklarından geçirgenliklerinde düşüş meydana gelmesi beklenmektedir. Deney seti 2’ye göre üretilen membranlara ait saf su geçirgenlik grafiği Şekil 4.10’da verilmiştir.



Şekil 4.10 : İşletim parametresi 2'ye (hava boşluğu: 0 cm, fiber çekme hızı: 8,35 m/dk) göre üretilen membranların geçirgenlik değerleri.

Grafikte en yüksek geçirgenlik değeri 177 L/m².sa.bar ile Saf-2 membranlarına aittir. Nanopartikül eklentisi membranlar da geçirgenliğin azalmasına neden olmuştur. Ancak 1 nolu işletme parametresine göre en yüksek geçirgenlik 0,2-1 membranlarına aittir. İşletim parametresi 1 ve 2 karşılaştırıldığında meydana gelen bu farklılığın nedeni şu şekilde açıklanabilir. İşletme parametreleri arasında ki fark membranlar arasında kalınlık farkına neden olmuştur. 1 nolu membranlar 2 nolu membranlara göre daha kalındır. Literatür kısmında açıklandığı üzere sarım hızlarının artması ince boşluklu membranların kalınlıklarının azalmasına ve aynı zamanda gerilmeden dolayı gözeneklerin küçülmesine neden olmaktadır. 2 nolu membranlar 1 nolu membranlara göre daha ince membran duvarına sahip olmalarının yanı sıra daha küçük gözeneklere sahiptirler. Aynı konsantrasyonda nanopartikül eklentili membranlar karşılaştırıldığında gözenek çapı küçük olan membranlar nanopartiküller tarafından daha fazla etkilenecektir. Çünkü gözenek içerisinde biriken nanopartikül miktarı küçük gözenekli membranlarda daha yüksek olacaktır. Sıralanan bu nedenlerden dolayı 2 nolu membranlar nanopartiküllerden daha fazla etkilenecek geçirgenlikleri nanopartikül konsantrasyonları ile birlikte düşmüştür. Aynı zamanda işletim parametreleri 1 ve 2'de hava boşluğunun olmaması hızlı çökmeye sebep olacaktır. Bu durumda membranların üst seçici geçirgen tabakası ince ama daha yoğundur. Nanopartiküller yoğun üst tabaka da gözeneklerin geçirgenliklerini daha fazla etkilemektedir.

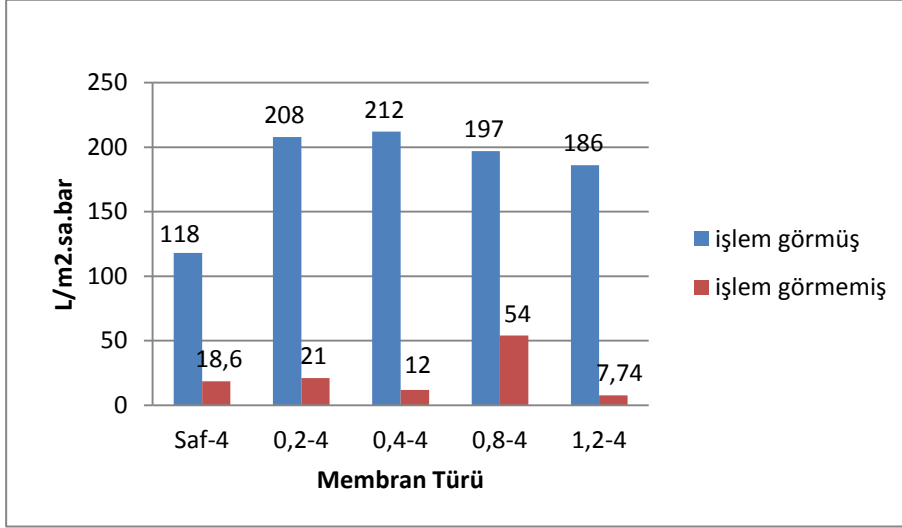
İşletim parametresi 3’de (hava boşluğu: 15 cm, çekme hızı: 8,35 m/dk) ilk iki parametreden farklı olarak 15 cm hava boşluğu kullanılmış ve fiber dış yüzeyinden iç yüzeyde olduğu gibi %50/50 su/solvent çözeltisi pompalanmıştır. Hava boşluğunda ki artış ile membran dış yüzeyinden iç koagülant ile aynı koagülant pompalanmıştır. Böylece daha gözenekli ve dolayısı ile geçirgenlik değeri yüksek fiber elde edilmesi amaçlanmıştır. Deney seti 3’e göre üretilen membranlara ait saf su geçirgenlik grafiği Şekil 4.11’de verilmiştir.



Şekil 4.11 : İşletim parametresi 3’e (hava boşluğu: 15 cm, fiber çekme hızı: 8,35 m/dk) göre üretilen membranların geçirgenlik değerleri.

Deney seti 3’de ki parametre değişiklikleri membranların daha gözenekli bir yapıya sahip olmasını sağlamıştır. SEM görüntülerine bakıldığında Şekil 4.4’de görüldüğü üzere 3 nolu deney setine göre üretilen membranlar çok daha fazla boşlukludur. Geçirgenlik değerleri incelendiğinde en yüksek geçirgenlik değeri 214 L/m².sa.bar ile 0,2-3 membranına aittir. Bu geçirgenlik değeri işletim parametresi 1 ve 2’ye göre üretilen diğer membranlardan çok daha yüksektir. Artan nanopartikül konsantrasyonlarında geçirgenlik değerleri azalma göstermiş ancak saf-3 membranından yüksekde kalmıştır. SEM görüntülerinin analizi bölümünde açıklandığı üzere nanopartiküller termodinamik ve kinetik şartları değiştirmektedir. Gözeneklerde biriken nanopartiküller geçirgenliği düşürmesine rağmen termodinamik şartlar gözenek yapısını değiştirdiğinden nanopartikül içeren membranlar saf-3 membranına göre daha yüksek geçirgenlik değerine sahiptir.

İşletim parametresi 4’de 3’den farklı olarak hava boşluğu sabit tutulmuş ama sarım hızı 4,82 m/dk’ya düşürülmüştür. Deney seti 4’e göre üretilen membranlara ait saf su geçirgenlik grafiği Şekil 4.12’de verilmiştir.



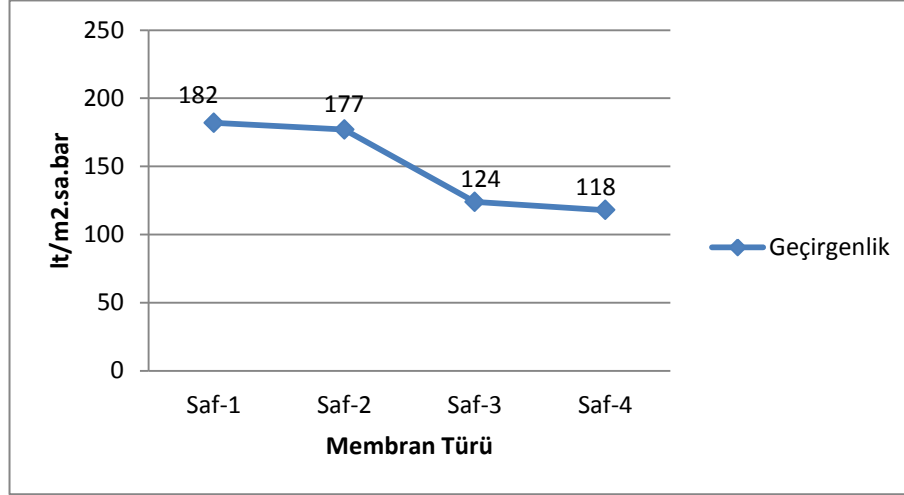
Şekil 4.12 : İşletim parametresi 4’e (hava boşluğu: 15 cm, çekme hızı: 4,35 m/dk) göre üretilen membranların geçirgenlik değerleri.

Deney seti 4’de en yüksek geçirgenlik değeri 212 L/m².sa.bar ile 0,4-4 membranına aittir. En düşük geçirgenlik değeri ise 118 L/m².sa.bar ile Saf-4 membranına aittir. Hava boşluğunun artışı ve kinetik şartların değişmesi membranlarda ki geçirgenlik değerini artırmıştır. Yüksek nanopartikül konsantrasyonlarında diğer parametrelerden farklı olarak geçirgenlik artışı gözlemlenmiştir. Fiber çekme hızının düşürülmesi membranların mekanik gerilmesini azaltmıştır. Polimer zincirlerinin gevşemesi membran matriksini genişletmiş, fiberler gerilmemiştir. Bu durum büyük gözenek ve boşlukların oluşmasına neden olmuştur. Gözenek içerisinde bulunan nanopartiküller gözenek içerisinde sıkışmamış ve suyun geçişine gösterdiği direnç azalmıştır. Bu sebeplerden deney seti 4’de nanopartiküllü membranların geçirgenlik değerleri daha yüksek ve konsantrasyona göre geçirgenlikde ki düşüş daha azdır.

Buraya kadar membranlar her bir işletim parametresi için içerdikleri nanopartikül konsantrasyonlarına göre değerlendirilmiştir. Bundan sonraki bölümde membranlar işletim parametrelerine göre kıyaslanarak Şekil 4.13-14-15-16 ve 17’de gösterilen grafikler verilmiştir.

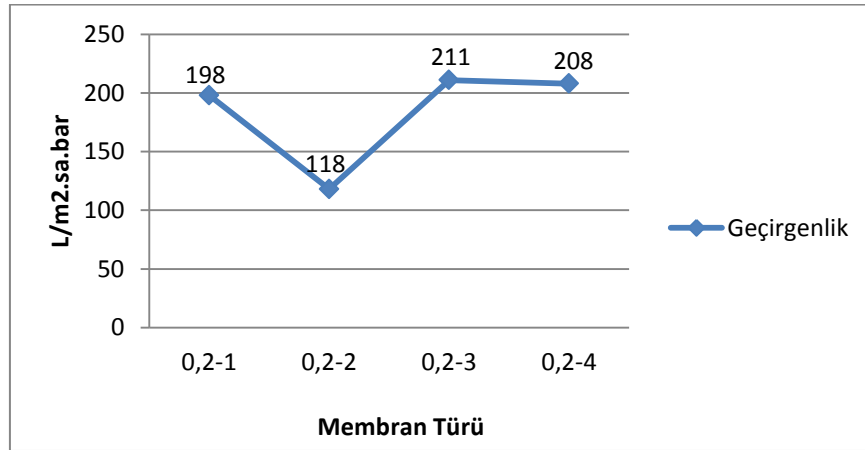
Saf membranlar için üretim parametresine göre çizilmiş geçirgenlik grafiğine (Şekil 4.13) göre en yüksek geçirgenlik değeri 182 L/m².sa.bar ile Saf-1 membranlarına aittir. 1. deney düzeneğinde 0 cm hava boşluğu ve düşük sarım hızı kullanılmıştır.

Yüzey porozitesi olarak en düşük özelliğe sahip olması beklenmesine rağmen en yüksek akı 1 nolu deney setinde bulunmuştur. Hızlı gerçekleşen faz ayrımı yoğun ama ince bir seçici tabaka oluşturmuştur. İnce seçici tabakadan suyu geçirmek için gerekli olan basınç daha fazla gözenekli ama kalın morfolojiye sahip 3 ve 4 nolu membranlar için gerekli olandan daha düşüktür. Bu sebeple aynı basınç altında 1 nolu membrandan geçecek akı daha yüksek olacaktır.



Şekil 4.13 : Üretim parametresine göre saf membranların geçirgenlik değerleri.

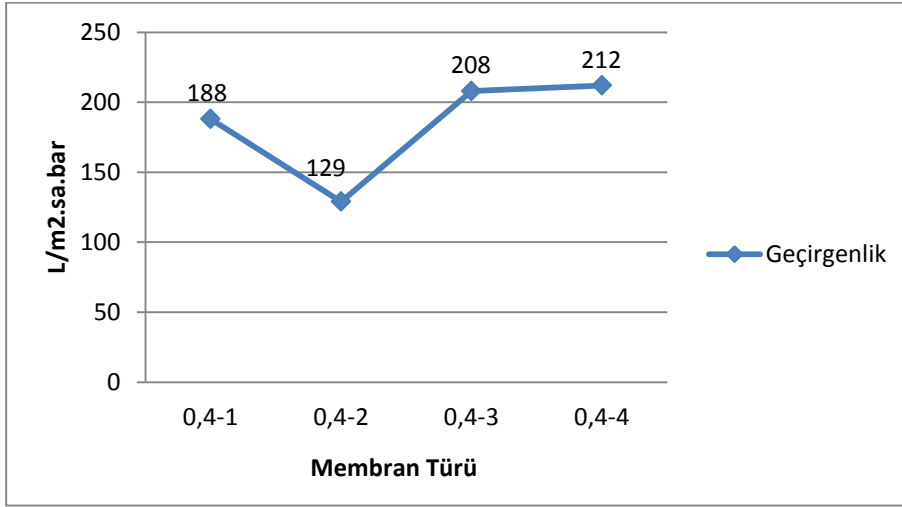
% 0,2 Ag nanopartikül konsantrasyonlu membranlarda en yüksek geçirgenlik değeri 211 L/m².sa.bar ile 3 nolu membrana aittir (Şekil 4.14). Bu membranları üretmek için 15 cm hava boşluğu ve yüksek sarım hızı kullanılmıştır.



Şekil 4.14 : Üretim parametresine göre % 0,2 AgNP'li membranların geçirgenlik değerleri.

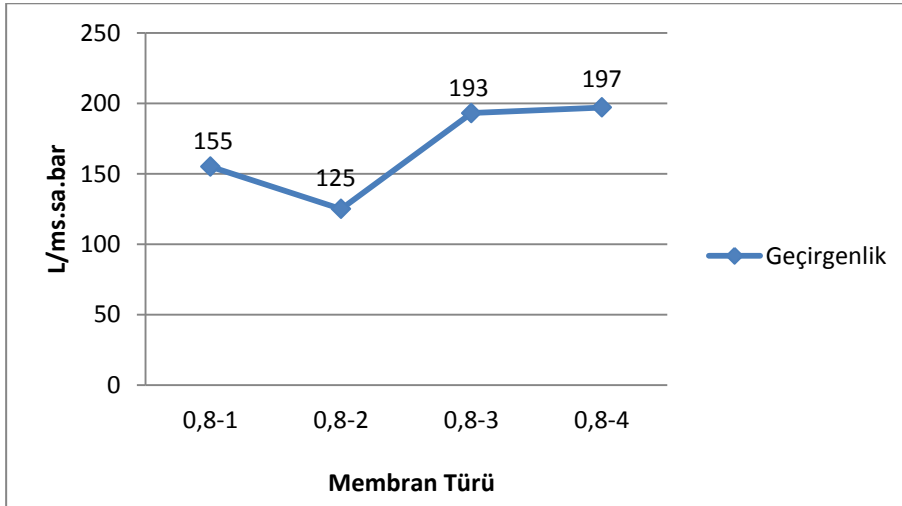
% 0,4 Ag nanopartikül konsantrasyonlu membranlarda en yüksek geçirgenlik değeri 212 L/m².sa.bar ile 4 nolu membrana aittir (Şekil 4.15). Yüzey morfolojisi olarak en

yüksek poroziteye sahip olması beklenen 4 nolu membranlar beklenildiği gibi yüksek geçirgenlik değerine sahiptir.



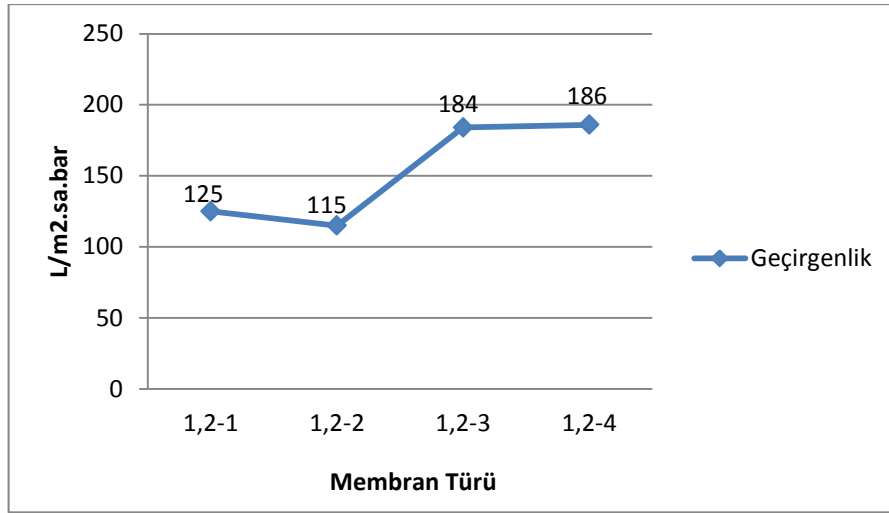
Şekil 4.15 : Üretim parametresine göre % 0,4 AgNP’li membranların geçirgenlik değerleri.

% 0,8 Ag nanopartikül konsantrasyonlu membranlarda en yüksek geçirgenlik değeri 197 L/m².sa.bar ile 4 nolu membranlara aittir (Şekil 4.16).



Şekil 4.16 : Üretim parametresine göre % 0,8 AgNP’li membranların geçirgenlik değerleri.

% 1,2 Ag nanopartikül konsantrasyonlu membranlarda en yüksek geçirgenlik değeri 186 L/m².sa.bar ile 4 nolu membranlara aittir (Şekil 4.17).



Şekil 4.17 : Üretim parametresine göre % 1,2 AgNP’li membranların geçirgenlik değerleri.

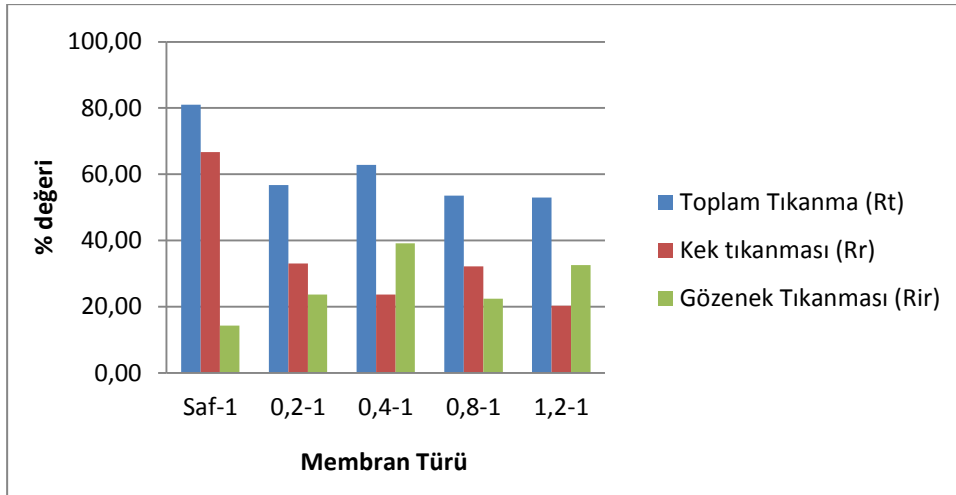
Üretim parametrelerine göre membranlar karşılaştırıldığında beklenen sonuçlar elde edilmiştir.

4.3.2 Protein filtrasyonu ve giderim verimleri

Üretilen ince boşluklu membranların protein giderim verimlerinin ve tıkanma özelliklerinin belirlenebilmesi amacı ile Bölüm 3’de anlatıldığı gibi BSA fiLre edilmiştir. 1 saatlik filtrasyonun ardından elde edilen veriler grafikler üzerinde işlem görmüş membranlar için verilmiştir.

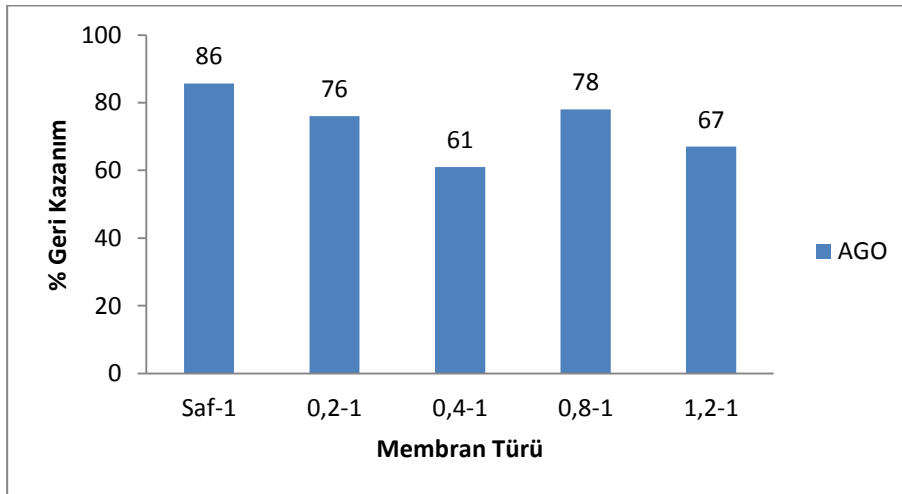
İşletim parametreleri arasında ki fark daha önce Çizelge 4.3’de verilmişti. İşletim parametresi 1’e (hava boşluğu: 0 cm, çekme hızı: 4,35 m/dk) göre üretilen membranlara ait olan tıkanma oranları Şekil 4.18’de verilmiştir.

Grafik’de görüldüğü üzere en büyük tıkanma oranı saf membranlara aittir. Membranlara Ag nanopartikül eklenmesi Rt (toplam tıkanma) ve Rr (kek tıkanması) değerler azalmıştır. Fakat Ag nanopartiküllü membranların geri döndürülemez gözenek tıkanması (Rir) saf membrana göre artış göstermiştir. Bunun nedeninin geçirgenlik kısmında da anlatıldığı gibi gözeneklerdeki gümüş nanopartikülün yarattığı direnç olduğu düşünülmektedir. Değişen nanopartikül miktarlarında tıkanma değerlerinde çok fazla bir değişim olmamıştır. Ancak anlamlı bir çıkarım yapabilmek için hesaplanan tıkanma oranlarını hep birlikte değerlendirmek gereklidir.



Şekil 4.18 : İşletim parametresi 1'e göre üretilen membranların tıkanma oranı değerleri.

AGO değerinin yüksek olması hidrolik yıkama veriminin ve tıkanmaya karşı membranın gösterdiği direncin daha yüksek olduğu anlamına gelmektedir. Bu parametrenin hesaplanması ile alakalı gerekli bilgiler materyal metot bölümünde verilmiştir. İşletim parametresi 1'e göre üretilen membranlara ait akı geri kazanım oranlarının verildiği grafik Şekil 4.19'da verilmiştir.

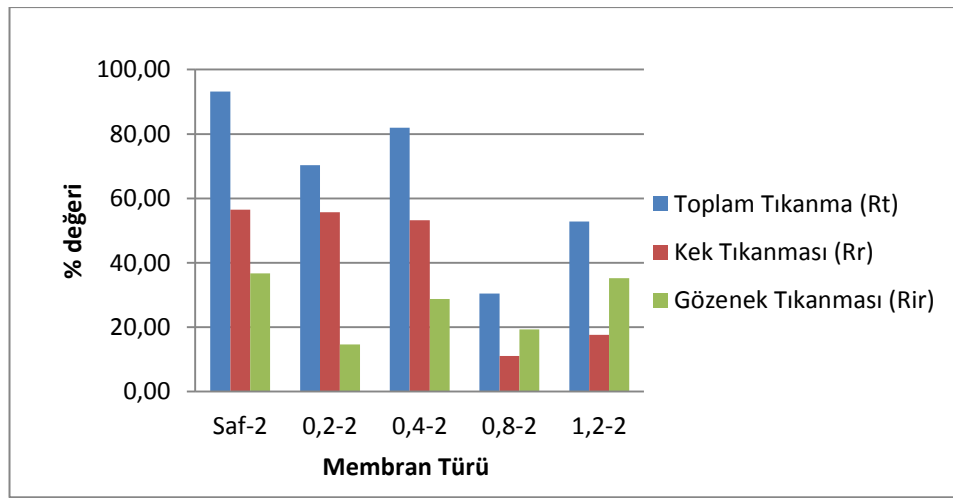


Şekil 4.19 : İşletim parametresi 1'e (hava boşluğu: 0 cm, çekme hızı: 4,35 m/dk) göre üretilen membranlara ait AGO değerleri.

Şekil 4.19'daki grafiğe göre saf membranın akı geri kazanımı en yüksektir. AGO nanopartikül eklentili membranlarda azalan eğilim göstermektedir. Bu durumun birden fazla sebebi olabilir. Yüzey üzerinde dağılmış halde bulunan Ag nanopartikülleri BSA'nın membran yüzeyinde birikmesine ve adsorpsiyonuna neden olabilir. Bunun sonucu olarak hidrolik yıkama yüzey üzerinde adsorplanan BSA'yı

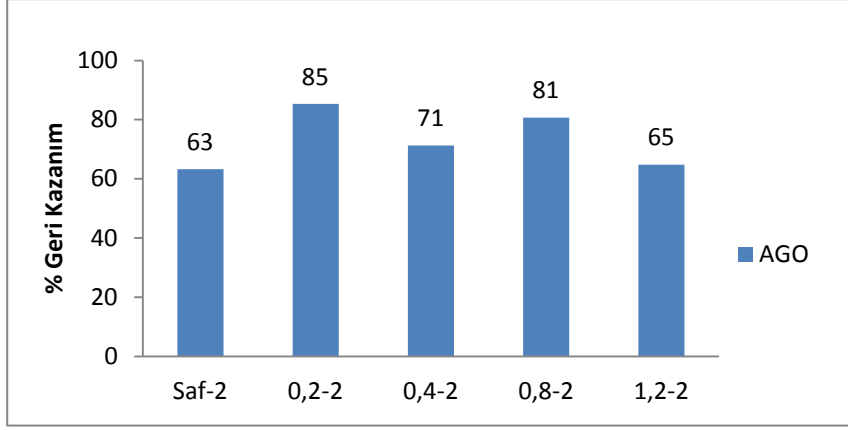
temizlemek için yeterli olmayacağı anlamına gelir. Diğer bir sebebi ise yüzeydeki nanopartiküllerin neden olduğu pürüzlülük BSA'nın yüzey üzerinde tutunmasına neden olmaktadır. Saf membranın toplam tıkanma oranı diğer membranlardan yüksek olmasına rağmen hidrolik yıkama verimi yüksek olduğundan en fazla geri kazanım değeri bu membranlara aittir. Yani membranların geri kazanım verimini asıl etkileyen faktör kek tıkanmasıdır. Hidrolik yıkama verimi arttıkça membranın sahip olduğu AGO değeri artış gösterecektir.

İşletim parametresi 2'ye (hava boşluğu: 0 cm, çekme hızı: 8,35 m/dk) göre üretilen membranlar için hesaplanan direnç oranları Şekil 4.20'de verilmiştir.



Şekil 4.20 : İşletim parametresi 2'ye (hava boşluğu: 0 cm, çekme hızı: 8,35 m/dk) göre üretilen membranların tıkanma oranı değerleri.

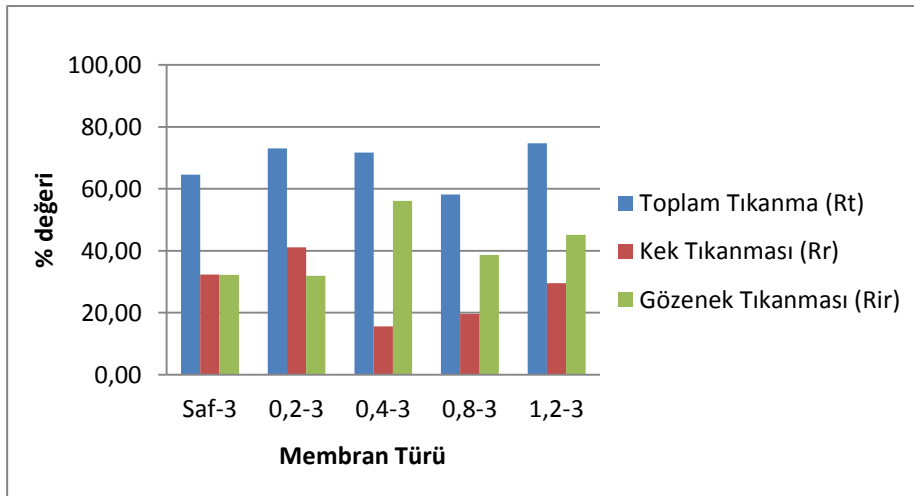
Şekil 4.20'de görüldüğü üzere saf membran en büyük tıkanma oranı gösteren membrandır. 2 nolu işletim parametresinde membranların sarım hızları değiştirilmiş, hava boşluğu sabit bırakılmıştır. Bu değişime bağlı olarak deney setinde de Ag nanopartikül içeren membranlardaki Rt ve Rr değerleri saf membranlara göre daha düşük çıkmıştır. Rir değerleri ise ilk deney setine benzer şekilde artış göstermiştir. Artan Ag nanopartikül oranlarında tıkanma değerlerinde çok fazla değişim olmamıştır. Bu durumun nedeni 1 nolu membranlarda da bahsedilen nedenler ile aynıdır. Nanopartiküllerin BSA çözeltisini adsorpturmasından dolayı 2 nolu membranlarda da gözenek tıkanmasına (geri dönüşsüz) neden olmaktadır. 2 nolu membranlara ait olan akı geri kazanım oranlarına ait değerler Şekil 4.21'de verilmiştir.



Şekil 4.21 : İşletim parametresi 2'ye göre üretilen membranlara ait AGO değerleri.

Şekil 4.19'daki grafikte anlaşıldığı gibi saf membranın geri kazanım oranı % 63 ile en düşük değere sahiptir. En yüksek tıkanma oranı Şekil 4.20'de saf membran için verilmişti. Gözenek tıkanması yüksek olduğundan saf membranlar için geri kazanım oranının değeri düşmektedir. Aynı şekilde 2 nolu deney setinde üretilen membranlar için AGO değeri Şekil 4.21'de göre 0,2-2 nolu membranlar için % 85 ile en yüksek değerde verilmiştir. Şekil 4.9'dan 0,2-2 nolu membranlar için verilen toplam tıkanma oranı % 70'dir. Bu membranlar için kek tıkanma oranı gözenek tıkanmasına göre daha yüksektir. Hidrolik yıkama verimi yüksek olduğundan elde edilen akı geri kazanım oranında aynı ölçüde yüksek olacaktır.

3 nolu işletim parametresine göre üretilen membranlar için tıkanma oranları Şekil 4.22'de verilmiştir. Bu deney setinde hava boşluğu 15 cm'ye çıkarılmış ve fibe çekme hızı 8,35 m/dk'da tutulmuştur.

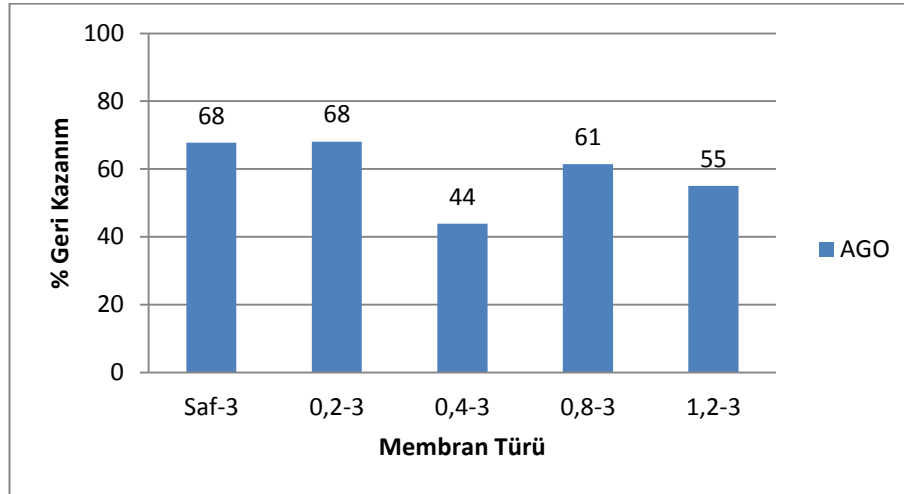


Şekil 4.22 : İşletim parametresi 3'e (hava boşluğu: 15 cm, çekme oranı: 8,35 m/dk) göre üretilen membranlara ait tıkanma oranı değerleri.

3 nolu deney setindeki değişikliklere bağlı olarak bu deney setinde diğerlerinden farklı olarak Rt değerleri artmış ve Rr değerleri azalmıştır. Rir değerleri ise saf membranlara göre daha yüksek çıkmıştır. Artan Ag nanopartikül oranlarında tıkanma değerlerinde orantılı bir değişim olmamıştır. Ancak membranlar genel olarak tıkanma değerlerinde artış gösterme eğilimindedir.

3 nolu deney setinde 15 cm'ye çıkarılan hava boşluğu ile birlikte fiber dış yüzeyinden ağırlıkça % 50 oranında solvent içeren koagülant pompalanmıştır. Bu değişiklik daha önce de açıklandığı üzere membran dış yüzeyindeki yoğun seçici tabakayı inceleyecek ve daha büyük gözeneklerin oluşmasını sağlayacaktır. Büyük gözeneklerin oluşması protein çözeltisinin gözenekler içerisine girip daha fazla gözenek tıkanmasına neden olacaktır. şekil 4.20'de verilen grafiğe göre bütün membranların gözenek tıkanması değerleri deney seti 1 ve 2 'ye göre artış göstermiştir. Gözenek tıkanmasında ki artış toplam tıkanma oranlarında da artışa sebep olmuştur.

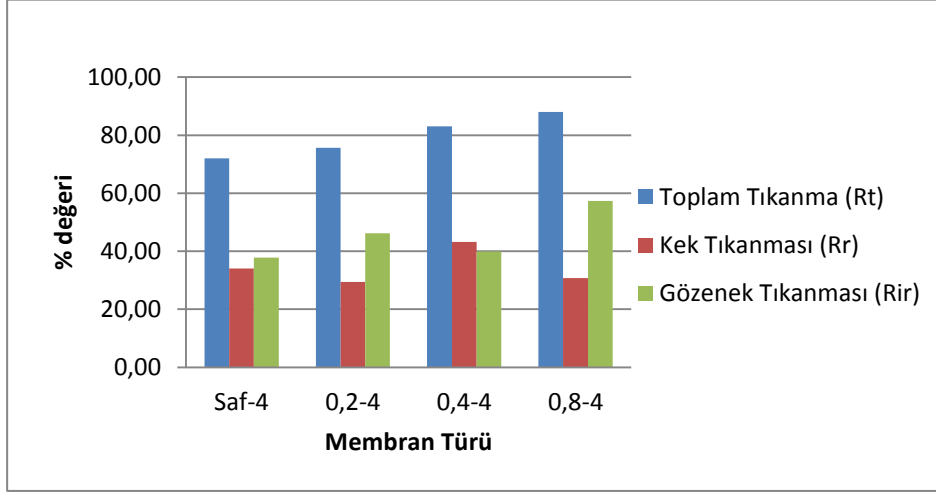
İşletim parametresi 3'e (hava boşluğu: 15 cm, çekme hızı: 8,35 m/dk) göre üretilen membranlar için geri kazanım oranları şekil 4.23'de verilmiştir.



şekil 4.23 : İşletim parametresi 3'e göre üretilen membranlara ait AGO değerleri.

şekil 4.23'deki grafik incelendiğinde bütün membran konsantrasyonları için verilen akı geri kazanım oranlarında bir düşüş görülmüştür. Bunun nedeninin 3 nolu deney setinde ki membranların gözenek tıkanmalarında ki artış olduğu düşünülmektedir. Gözenek tıkanması hidrolik yıkama ile giderilemediğı için membranlar yıkandıktan sonra geri kazanılan akı oranı hidrolik yıkama verimi ile doğru orantılı olarak düşüş göstermektedir.

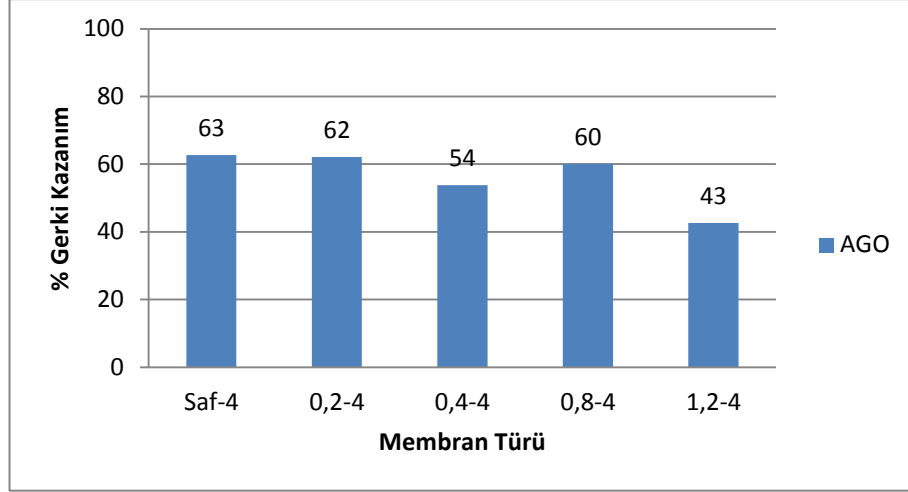
İşletim parametresi 4'e (hava boşluğu: 15 cm, çekme oranı: 8,35 m/dk) göre üretilen membranlar için hesaplanan direnç oranları Şekil 4.24'de verilmiştir. Bu deney setinde hava boşluğu 15 cm'de sabit tutulmuştur. Ancak fiber çekme hızı 4,82'ye düşürülmüştür. Böylece daha kalın duvarlara sahip membranlar üretilmiştir. Gerilme kuvveti olmadığından membran gözeneklerinin 3 nolu deney setine göre üretilen membranların sahip olduğu gözenek çaplarından daha büyük gözeneklere sahip olması beklenmektedir.



Şekil 4.24 : İşletim parametresi 4'e (hava boşluğu: 15 cm, çekme hızı: 4,82 m/dk) göre üretilen membranlara ait tıkanma oranı değerleri.

Şekil 4.24'de verilen grafiğe göre 4 nolu deney setine ait membranların tıkanma oranları 3 nolu deney setine ait membranların tıkanma oranlarından daha yüksek çıkmıştır. Bunun nedeni daha önce de açıklandığı gibi 4 nolu deney setine ait membranların gözenek çaplarının daha büyük olmasından ve seçici tabakanın ince olmasından kaynaklanmaktadır. Şekil 4.23 ve Şekil 4.24'deki grafikler karşılaştırıldığında gözenek tıkanmasının 4 nolu deney setine ait membranlarda daha yüksek olduğu görülmektedir.

İşletim parametresi 4'e göre üretilen membranlara ait akı geri kazanım oranları Şekil 4.25'de verilmiştir.

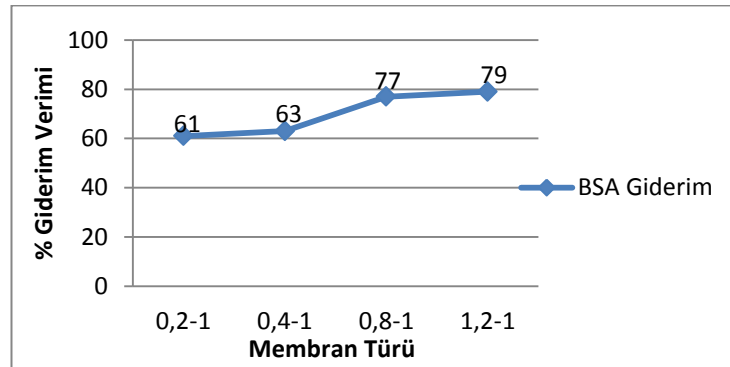


Şekil 4.25 : İşletim parametresi 4'e göre üretilen membranlara ait AGO değerleri.

Şekil 4.25' de verilen grafiğe göre en yüksek akı geri kazanım oranı % 63 ile saf membranlara aittir. Bu deney seti için Şekil 4.24'de verilen tıkanma oranları grafiğine bakıldığında en yüksek tıkanma oranı % 88 ile 1,2-4'e aittir. Toplam tıkanmanın yanında gözenek tıkanması (Rir) değeri de 1,2-4 membranı için en yüksek değerdedir. Bu sebeple akı geri kazanım oranı 1,2-4 membranı için en düşüktür. Önceki deney setinde de anlatıldığı üzere nanopartiküller proteini adsorpladığı için beklenen sonuç ile karşılaşmıştır.

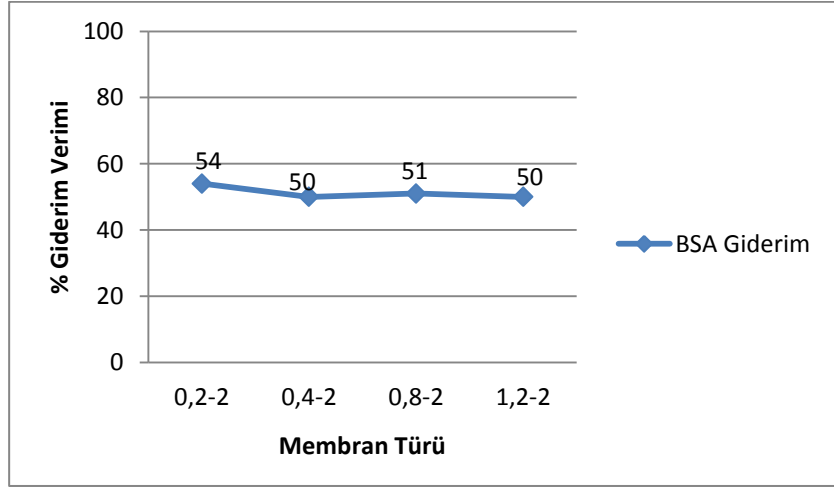
Membranların protein giderim verimleri tüm deney setlerinde % 50'nin üzerinde çıkmıştır. Üretilen membranlar için giderim verimlerini gösteren grafikler işletim parametrelerine göre Şekil 4.26-27-28-29 ve 30' de verilmiştir.

Şekil 4.26'da 1. deney setinde Ag nanopartikül içeren membranlarda ki protein giderim verimi artan Ag nanopartikül oranlarında ilk olarak düşmüş daha sonra tekrar artış göstermiştir.



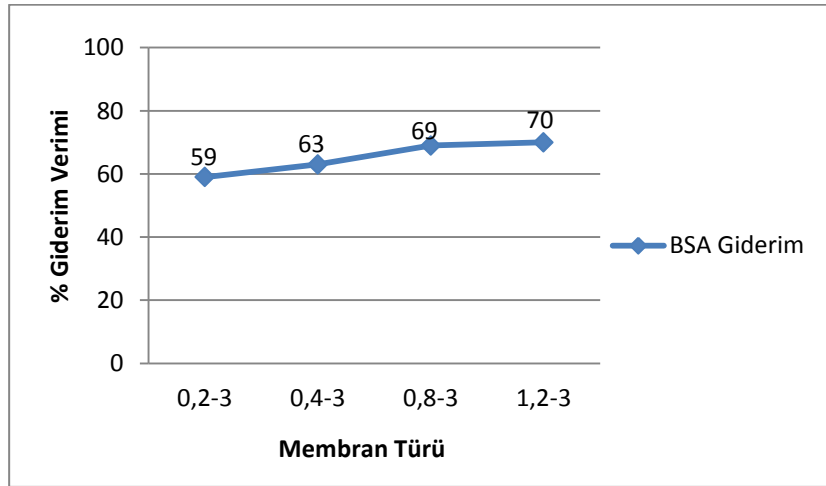
Şekil 4.26 : İşletim parametresi 1'e (hava boşluğu: 0cm, çekme hızı: 4,82 m/dk) göre üretilen membranlara ait protein giderim verimleri.

Şekil 4.27’ de 2. deney setine ait protein tutunumları gösterilmiştir. Bu deney setinde artan Ag nanopartikül oranlarında protein giderim verimleri azalmıştır. Bu deney setinde en düşük protein giderim verimleri elde edilmiştir.



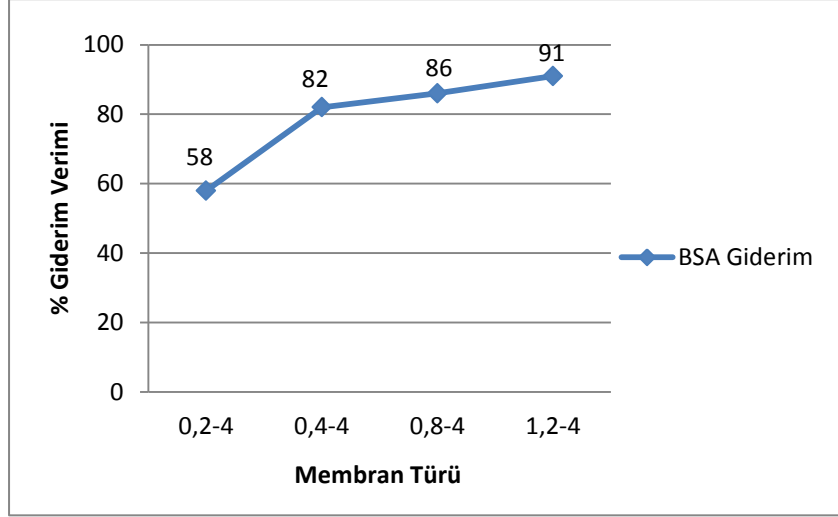
Şekil 4.27 : İşletim parametresi 2’ye (hava boşluğu: 0cm, çekme oranı: 8,35 m/dk) göre üretilen membranlara ait protein giderim verimleri.

Şekil 4.28’de 3. deney setine ait protein tutunumları gösterilmiştir. Bu deney setinde değişen Ag nanopartikül oranlarında protein giderim verimlerinde çok fazla bir değişim görülmemiştir.



Şekil 4.28 : İşletim parametresi 3’e (hava boşluğu: 15 cm, çekme hızı: 8,35 m/dk) göre üretilen membranlara ait protein giderim verimleri.

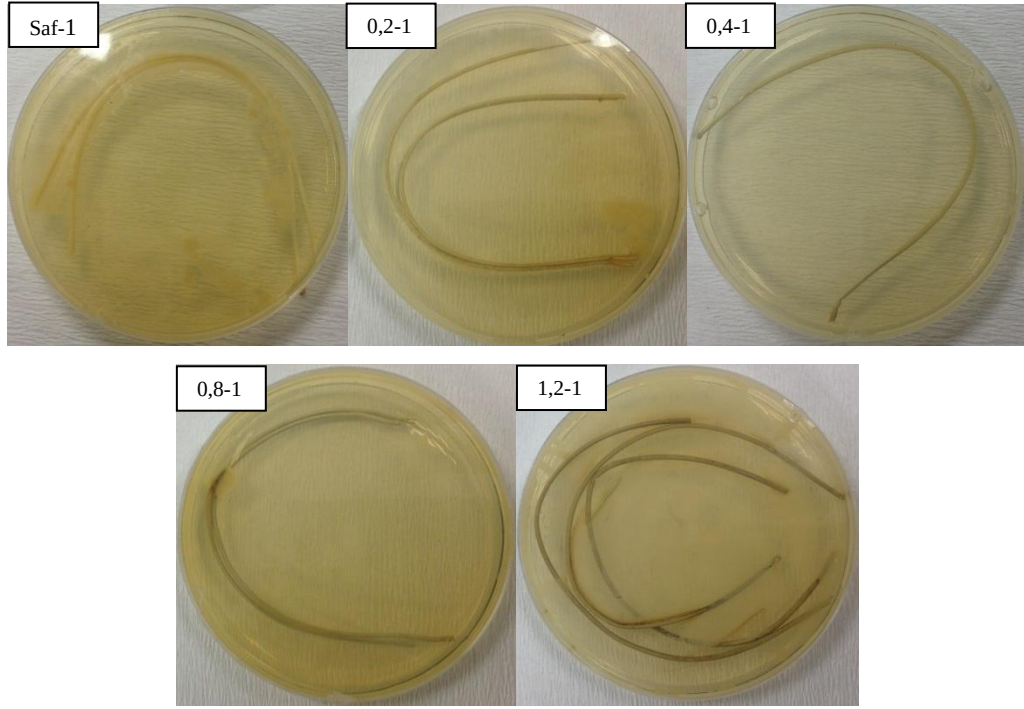
Şekil 4.29’ da 4. deney setine ait protein tutunumları gösterilmiştir. Bu deney setinde artan Ag nanopartikül oranlarında protein giderim verimleri önemli oranda artış göstermiştir. En yüksek protein giderim verimleri bu deney setinde elde edilmiştir.



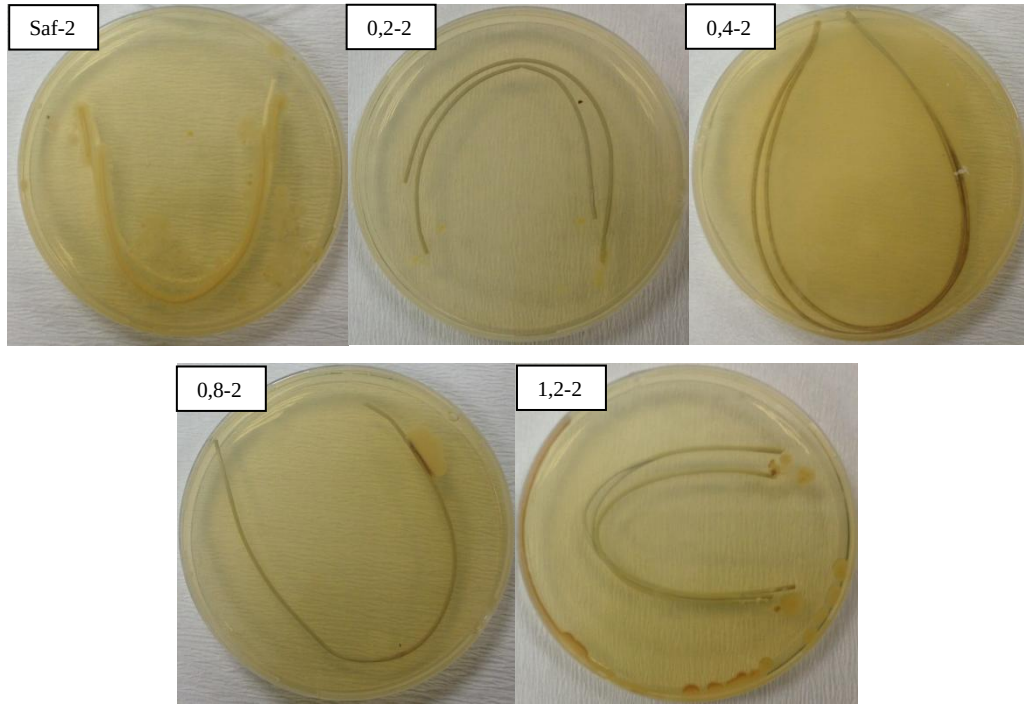
Şekil 4.29 : İşletim parametresi 4'e göre üretilen membranlara ait protein giderim verimleri.

4.4 Toksisite Deneyleri

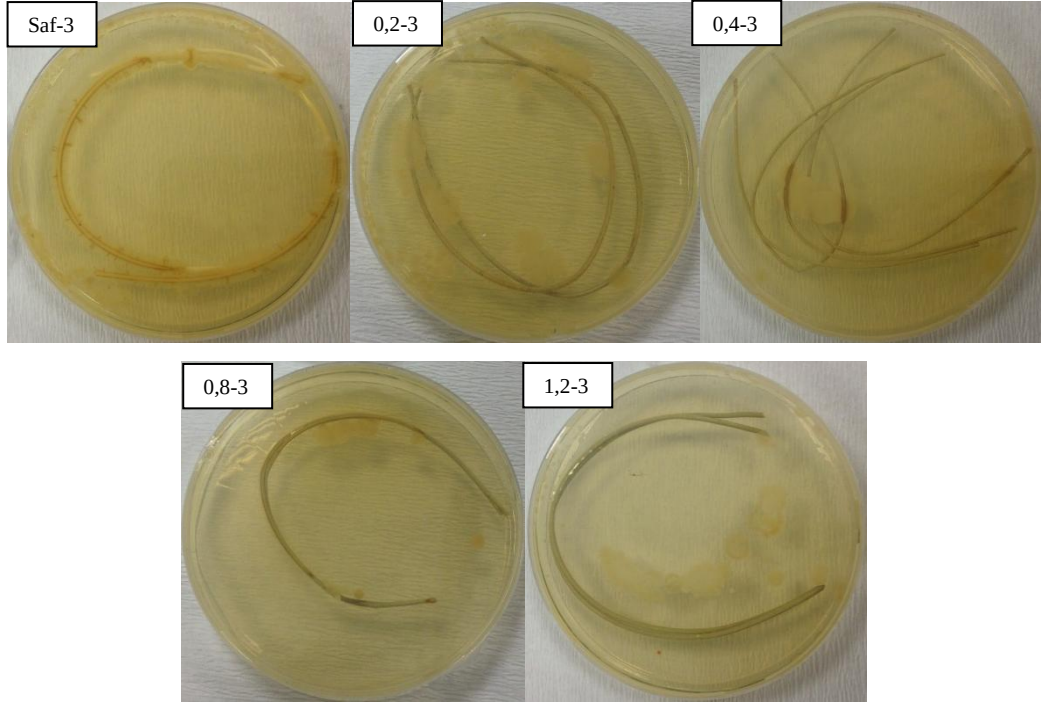
Ag nanopartikül eklentisi ile anti bakteriyel özellik kazandırılmak istenen membranların anti-bakteriyel özelliğinin gözlemlenmesi amacı ile toksisite deneyleri gerçekleştirilmiştir. Agar üzerinde bakteri büyümesinin gözlemlenmesi literatürde de kullanılan geçerli bir yöntemdir. *E.Coli* süzme işleminden sonra Agar'lar içerisine yerleştirilen membranların inkübasyona bırakıldıktan sonra membran yüzeyinde bakteri büyümesini gözlemlemek amacı ile Şekil 4.30-31-32 ve 33'de membranlara ait görüntüler verilmiştir. Görüntülerden de anlaşılacağı üzere saf membranların yüzeylerinde bakteri büyümesi mevcuttur. Nanopartiküllü membranlar da ise beklenildiği gibi bakteri büyümesi gerçekleşmemiştir. Nanopartiküllü agarların bazı noktaların da bakteri çoğalması gerçekleşmiştir. Ancak bu bakteriler fiberin agar üzerine yerleştirilirken meydana gelen kontaminasyonlardan meydana gelmiştir. Bu noktada dikkat edilmesi gereken nokta fiberlerin yüzeyleri ve yüzey etrafında bakteriyel bir çoğalmanın olup olmadığıdır.



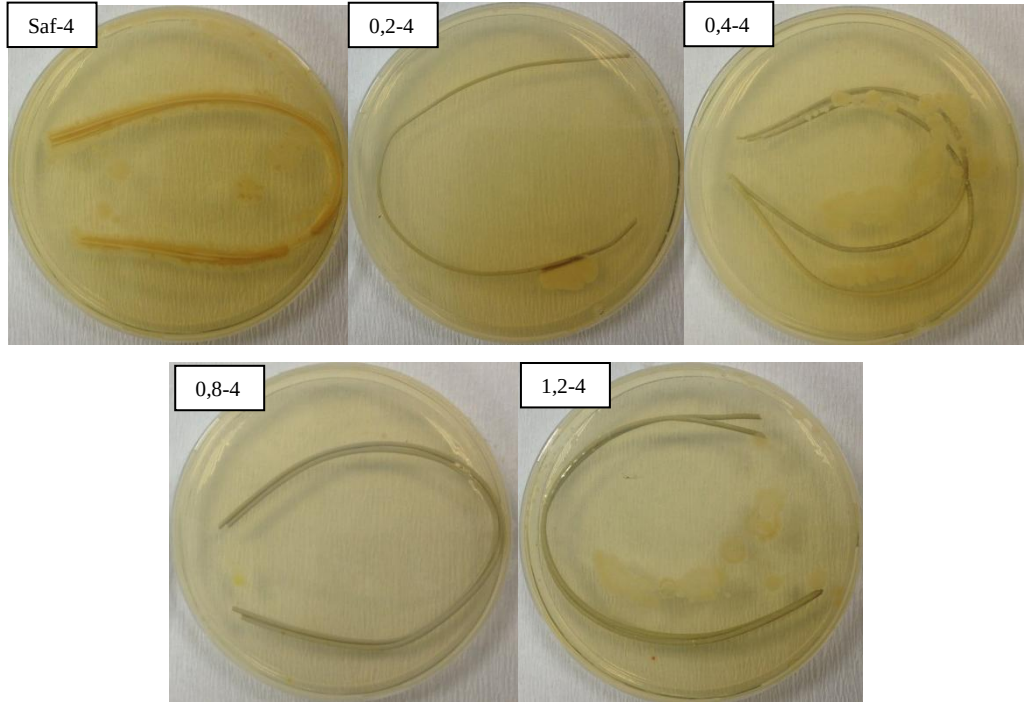
Şekil 4.30 : İşletim parametresi 1'e (hava boşluğu: 0 cm, çekme hızı: 4,82 m/dk) göre üretilen membranlara ait toksisite görüntüleri.



Şekil 4.31 : İşletim parametresi 2'ye (hava boşluğu: 0 cm, çekme hızı: 8,35 m/dk) göre üretilen membranlara ait toksisite görüntüleri.



Şekil 4.32 : İşletim parametresi 3'e (hava boşluğu: 15 cm, çekme hızı: 8,35 m/dk) göre üretilen membranlara ait toksisite görüntüleri.



Şekil 4.33 : İşletim parametresi 4'e (hava boşluğu: 15 cm, çekme hızı: 4,82 m/dk) göre üretilen membranlara ait toksisite görüntüleri.

Gümüş nanopartiküllerin bakteriyostatik ve bakterisit özellikleri üzerine yapılan çalışmalar göstermiştir ki; gümüş nanopartiküller bakterilerin hücre zarına yapışarak hücresel solunum ve hücre zarı taşıyım mekanizması gibi bakterilerin hayati

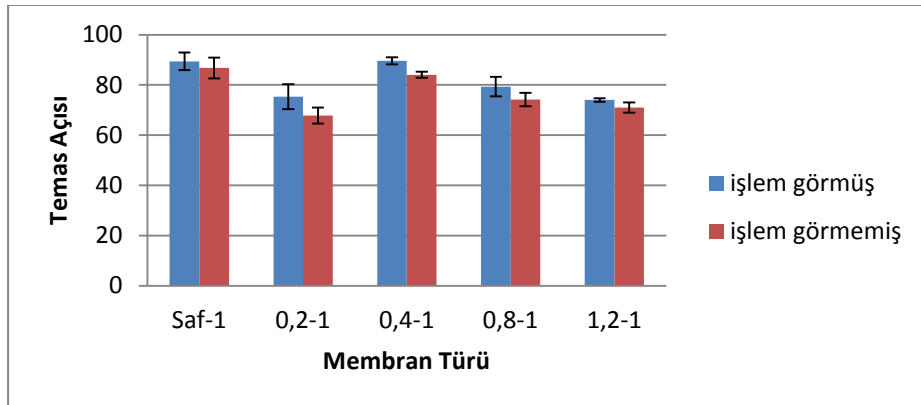
metabolik faaliyetlerini bozmaktadır (Morones ve diğ., 2005). Aynı zamanda nanopartiküller hücre zarına eklenebilir ve hücre duvarını parçalayarak gümüş nanopartikülü ile yüksek ilgiye sahip DNA veya hücre proteinleri gibi makro moleküller ile etkileşime girebilir (Baker, 2005). Gümüş nanopartikül DNA ile etkileşimi letal mutasyona neden olur. Bu mutasyon bakteri hücrelerinin parçalanması ile sonuçlanmaktadır (Morones, 2005). Literatürde açıklanan bütün bu nedenler den dolayı verilen görüntülerde görüleceği üzere membran yüzeyi üzerinde bakteriler çoğalamamıştır.

4.5 Temas Açısı Sonuçları

Temas açısı değerleri aynı işletim parametreleri için farklı nanopartikül konsantrasyonuna sahip membranlar için değerlendirilmiştir. Aynı zamanda üretim sonrası işlem görmüş ve işlem görmemiş membranların temas açısı değerleride aynı grafikler üzerinde verilmiştir.

Temas açısı değeri yükseldikçe membranlar hidrofobik özelliğe, temas açısı azaldıkça membranlar hidrofilik özelliğe sahiptir. PVP'nin hidrofilik özelliği membranların genel hidrofilitesini etkilemektedir. Başka bir ifade ile membranların hidrofilitesi bünyesinde ki PVP'ye bağlıdır. Üretim sonrası uygulanan kimyasal işlem ile daha öncede bahsedildiği gibi membran bünyesinde tutulmuş olan PVP uzaklaştırılmaktadır. Bu bağlamda işlem görmüş membranların temas açısı değerleri işlem görmemiş membranlara göre daha yüksek olması beklenmektedir.

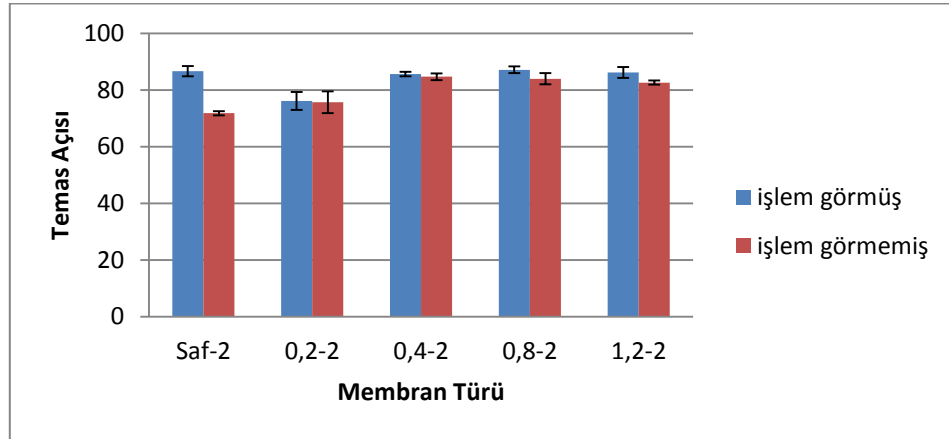
İşletim parametresi 1'e (hava boşluğu: 0 cm, çekme hızı: 4,82 m/dk) göre üretilen membranlara ait temas açısı değerleri Şekil 4.34'de verilmiştir.



Şekil 4.34 : İşletim parametresi 1'e (hava boşluğu: 0 cm, çekme hızı: 4,82 m/dk) göre üretilen membranların temas açısı değerleri.

Şekil 4.34'deki grafiğe göre 1 nolu deney setinin işlem görmüş membranları için temas açısı değerleri saf membranlar için $89^{\circ} \pm 4,2^{\circ}$ iken Ag eklentili membranlar sırası ile $75^{\circ} \pm 3^{\circ}$, $89^{\circ} \pm 1^{\circ}$, $79^{\circ} \pm 2,6^{\circ}$ ve $74^{\circ} \pm 2^{\circ}$ 'dir. Nanopartikül yüzdesi arttıkça membranların temas açısı değerleri azalma eğilimindedir. Yani Ag nanopartikülleri membranları daha hidrofilik yapmaktadır. Bunun nedeninin nanopartiküllerin membran yüzeyinde neden olduğu pürüzlülükten kaynaklandığı düşünülmektedir. İşlem görmemiş membranların temas açılarına bakıldığında bütün membran türleri için temas açıları işlem görmüşlere göre daha düşüktür. İşlem görmemiş membranlarda saf membran için temas açısı değeri $71,8^{\circ} \pm 0,7^{\circ}$ iken nanopartikül eklentili membranlarda sırası ile $68^{\circ} \pm 3,8^{\circ}$, $84,6^{\circ} \pm 1,2^{\circ}$, $84^{\circ} \pm 2^{\circ}$ ve $82,5^{\circ} \pm 0,74^{\circ}$ dir. 1 nolu işletim parametresine göre üretilen membranlarda olduğu gibi membranlara hidrofilik özelliğini veren PVP'nin kimyasal işleminden sonra membrandan uzaklaştırılmasından dolayı işlem görmüş membranlarda temas açısı değerleri daha yüksektir. Hidrofilik membranların geçirgenlik değerlerinin daha yüksek olması beklenmektedir. Şekil 4.8'deki geçirgenlik değerlerine bakıldığında sadece 0,2-1 ve 0,4-1 kodlu membranların akıları saf membranlara göre daha yüksektir. Yüksek nanopartikül konsantrasyonlu membranlar daha hidrofilik olmalarına rağmen nanopartiküllerin gözeneklerde yarattığı dirençten dolayı akıları daha düşüktür.

İşletim parametresi 2'ye (hava boşluğu: 0 cm, fiber çekme hızı: 8,35 m/dk) göre üretilen membranlara ait temas açısı değerleri Şekil 4.35'de verilmiştir.

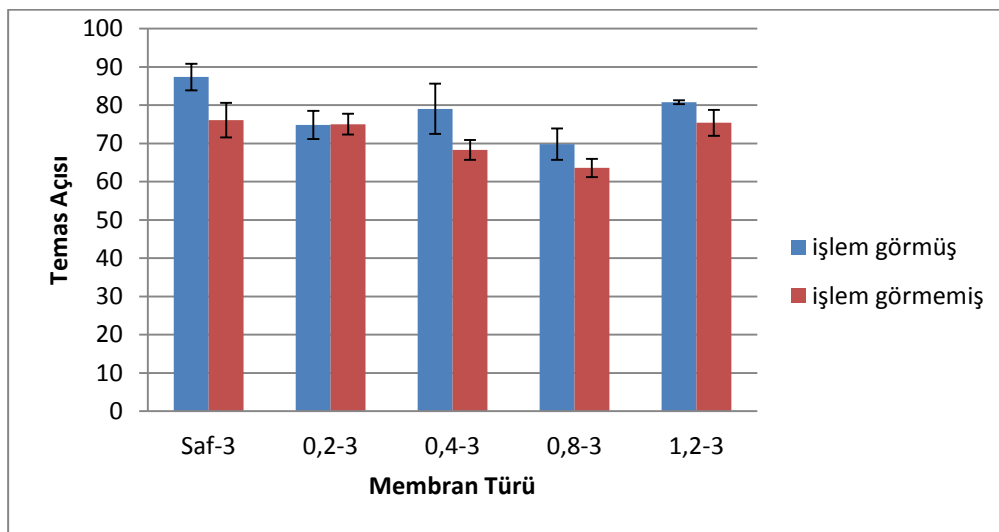


Şekil 4.35 : İşletim parametresi 2'ye (hava boşluğu: 0 cm, çekme hızı: 8,35 m/dk) göre üretilen membranların temas açısı değerleri.

Şekil 4.35'deki grafiğe göre 2 nolu deney setinin işlem görmüş membranları için temas açısı değerleri saf membranlar için $86,6^{\circ} \pm 1,82^{\circ}$ iken Ag eklentili membranlar için sırası ile $76^{\circ} \pm 3,2^{\circ}$, $85,6^{\circ} \pm 0,75^{\circ}$, $87^{\circ} \pm 1,2^{\circ}$ ve $86,1^{\circ} \pm 2^{\circ}$ 'dir. Nanopartikül

yüzdesi arttıkça membranların temas açısı değerleri azalma göstermiştir. Yani Ag nanopartikülleri membranları daha hidrofilik yapmaktadır. Bunun nedeninin nanopartiküllerin membran yüzeyinde neden olduğu pürüzlülük yüzey alanını artırmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. İşlem görmemiş membranların temas açılarına bakıldığında bütün membran türleri için temas açıları işlem görmüşlere göre daha düşüktür. İşlem görmemiş membranlarda saf membran için temas açısı değeri $87^{\circ} \pm 3^{\circ}$ iken nanopartikül eklentili membranlarda sırası ile $68^{\circ} \pm 5^{\circ}$, $84^{\circ} \pm 1.5^{\circ}$, $74,2^{\circ} \pm 3.8^{\circ}$ ve $71^{\circ} \pm 0,71^{\circ}$ dir. Önceki bölümde membranın bünyesinde ki PVP'nin kimyasal iyileştirme ile membrandan uzaklaştırıldığından bahsedilmişdi. Temas açısı değerleri bu sebepten dolayı işlem görmemiş membranlar da daha düşüktür. Şekil 4.9'dan 2 nolu deney setine göre üretilen membranların geçirgenlik değerlerine bakıldığında ise en yüksek geçirgenlik değeri $177 \text{ L/m}^2 \cdot \text{sa} \cdot \text{bar}$ ile saf membranlara aittir. Nanopartikül eklentili membranlar daha hidrofilik olmasına rağmen saf membrana göre daha düşük geçirgenlik değerine sahiptirler. Buna nanopartiküllerin gözeneklerde oluşturduğu direncin neden olduğu düşünülmektedir. Bu durum tıkanma oranı grafiklerine bakıldığında da yorumlanabilir. Nanopartikül eklentili membranların gözeneklerinde nanopartikül varlığı adsorpsiyona neden olmakta ve tıkanma oranını artırmaktadır. Gözenek içindeki nanopartikül varlığı bu şekilde desteklenebilir.

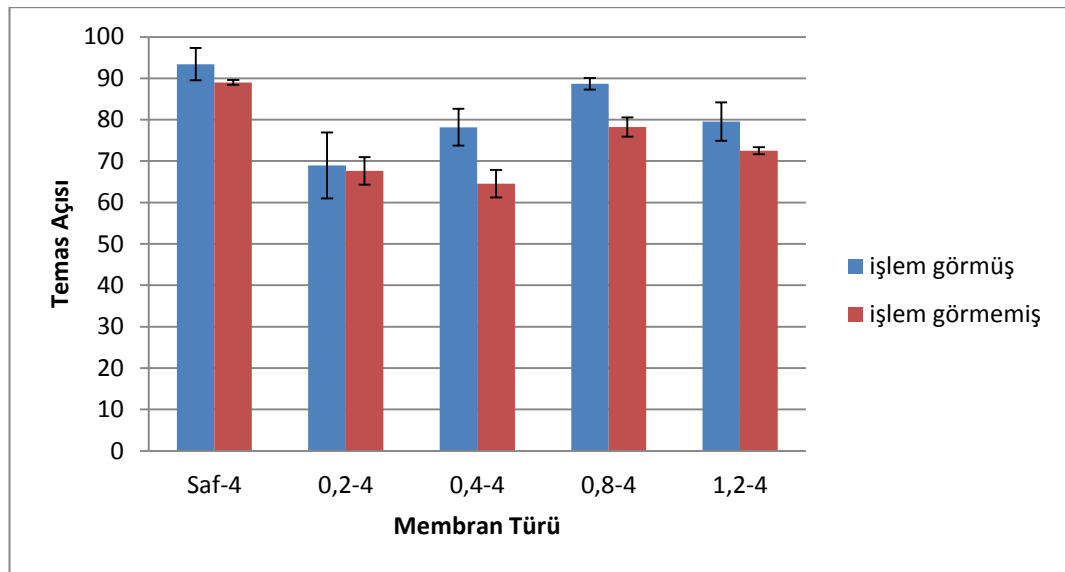
İşletim parametresi 3'e (hava boşluğu: 15cm, çekme hızı: 8,35 m/dk) göre üretilen membranlara ait temas açısı değerleri Şekil 4.36'da verilmiştir.



Şekil 4.36 : İşletim parametresi 3'e (hava boşluğu: 15cm, çekme hızı: 8,35 m/dk) göre üretilen membranların temas açısı değerleri.

Şekil 4.36'daki grafiğe göre 3 nolu deney setinin işlem görmüş membranları için temas açısı değerleri saf membranlar için $87,3^\circ \pm 3,4^\circ$ iken Ag eklentili membranlar için sırası ile $75^\circ \pm 3,6^\circ$, $79,04^\circ \pm 6,5^\circ$, $69,8^\circ \pm 4,12^\circ$ ve $81,8^\circ \pm 0,5^\circ$ 'dir. Nanopartikül yüzdesi arttıkça membranların temas açısı değerleri saf membrana göre azalma eğilimi göstermiştir. Temas açılarındaki düzensizlik nanopartiküllerin topaklanma ve homojen olarak yüzeye yayılmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. İşlem görmemiş membranların temas açılarına bakıldığında bütün membran türleri için temas açıları işlem görmüşlere göre daha düşüktür. İşlem görmemiş membranlarda saf membran için temas açısı değeri $76^\circ \pm 4,5^\circ$ iken nanopartikül eklentili membranlarda sırası ile $75^\circ \pm 3^\circ$, $68^\circ \pm 2,6^\circ$, $63,5^\circ \pm 2,4^\circ$ ve $75,38^\circ \pm 0,71^\circ$ dir. Temas açısı için 1 ve 2 nolu işletim parametrelerinde geçerli olan prosesler işletim parametresi 3'e göre üretilen membranlar içinde geçerlidir.

İşletim parametresi 4'e (hava boşluğu: 15 cm, çekme hızı: 4,82 m/dk) göre üretilen membranlara ait temas açısı değerleri Şekil 4.37'de verilmiştir.



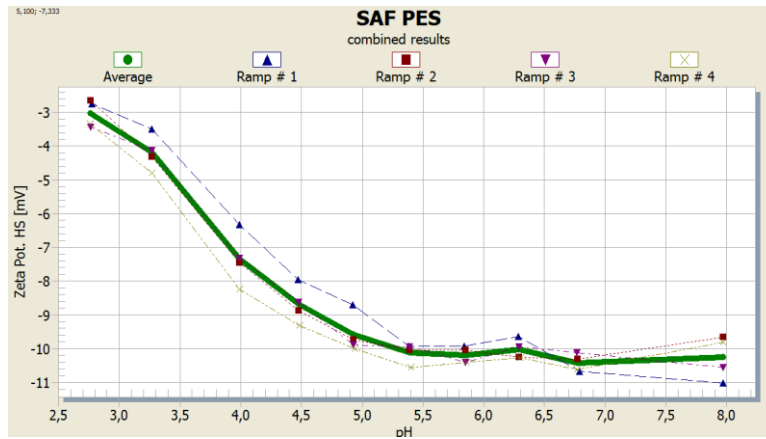
Şekil 4.37 : İşletim parametresi 4'e (hava boşluğu: 15 cm, çekme hızı: 4,82 m/dk) göre üretilen membranların temas açısı değerleri.

Şekil 4.37'deki grafiğe göre 4 nolu deney setinin işlem görmüş membranları için temas açısı değerleri saf membranlar için $93,4^\circ \pm 3,9^\circ$ iken Ag eklentili membranlar için sırası ile $68,9^\circ \pm 7,9^\circ$, $78^\circ \pm 4^\circ$, $88^\circ \pm 1,4^\circ$ ve $79,5^\circ \pm 4,65^\circ$ 'dir. Nanopartikül yüzdesi arttıkça membranların temas açısı değerleri saf membrana göre azalma eğilimi göstermiştir. Temas açılarındaki düzensizlik 3 nolu deney setinde olduğu gibi nanopartiküllerin topaklanma ve homojen olarak yüzeye yayılmamasından

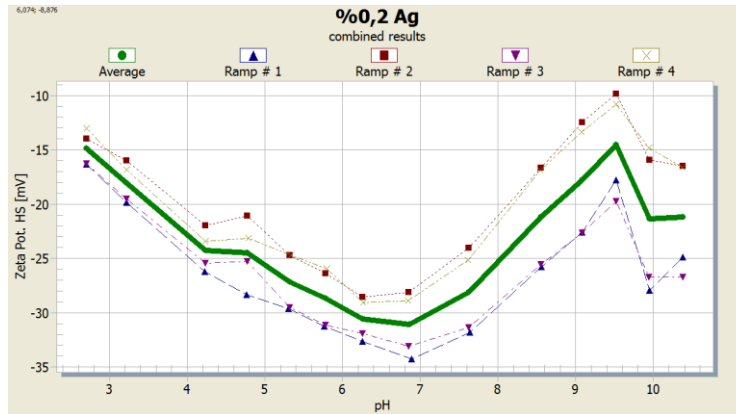
kaynaklandığı düşünülmektedir. İşlem görmemiş membranların temas açılarına bakıldığında bütün membran türleri için temas açıları işlem görmüşlere göre daha düşüktür. İşlem görmemiş membranlarda saf membran için temas açısı değeri $89^{\circ} \pm 0,58^{\circ}$ iken nanopartikül eklentili membranlarda sırası ile $68^{\circ} \pm 3^{\circ}$, $64,5^{\circ} \pm 3,3^{\circ}$, $78,2^{\circ} \pm 2,3^{\circ}$ ve $75,52^{\circ} \pm 0,82^{\circ}$ dir. Temas açısı için 1, 2 ve 3 nolu işletim parametrelerinde geçerli olan prosesler işletim parametresi 4'e göre üretilen membranlar içinde geçerlidir.

4.6 Yüzey Yükü Ölçümleri

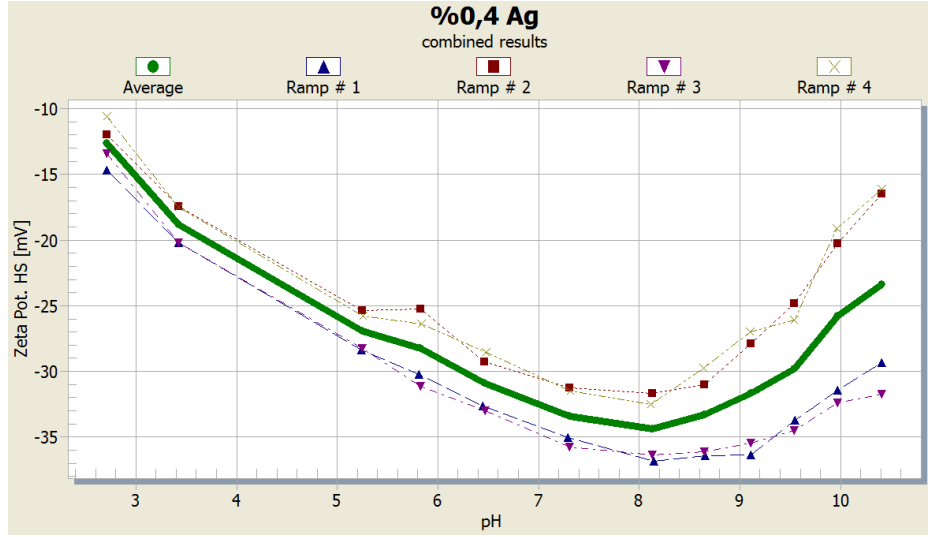
Yüzey yükü ölçümleri için farklı işletim parametreleri için birer örnek üzerinde ölçümler gerçekleştirilmiştir. Ölçüm için pH aralığı 3 ile 10 pH arasında değişmektedir. Saf, % 0,2, % 0,4, % 0,8 ve % 1,2 Ag nanopartikül içerikli membranlar için yapılan yüzey yükü analizlerine ait grafikler sırası ile Şekil 4.38-39-40-41 ve 42'de verilmiştir.



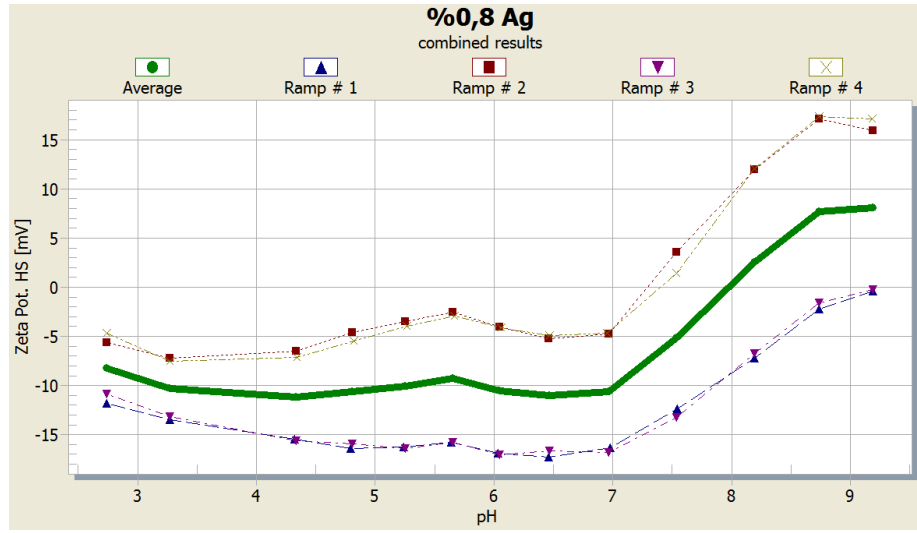
Şekil 4.38 : Saf membranlara ait yüzey yükü-pH grafiği.



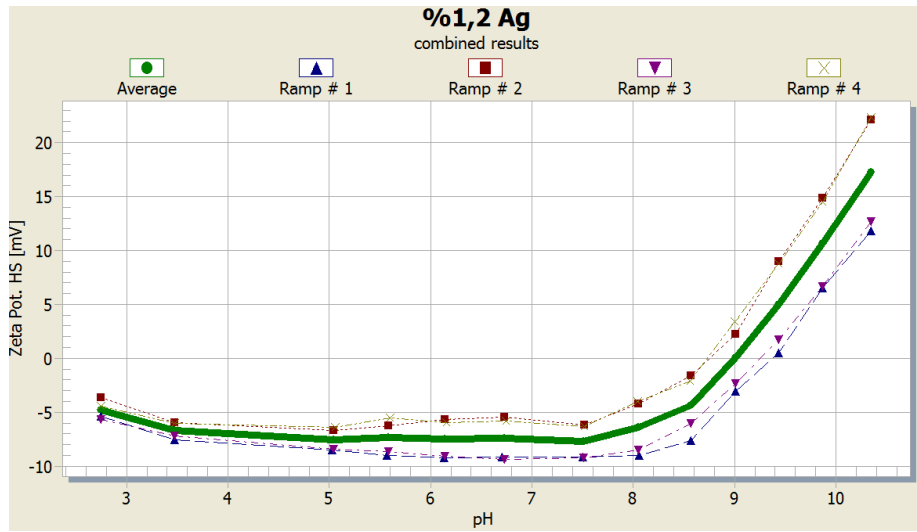
Şekil 4.39 : % 0,2 Ag nanopartikül içerikli membranlara ait yüzey yükü-pH grafiği.



Şekil 4.40 : % 0,4 Ag nanopartikül içerikli membranlara ait yüzey yükü-pH grafiği.



Şekil 4.41 : % 0,8 Ag nanopartikül içerikli membranlara ait yüzey yükü-pH grafiği.



Şekil 4.42 : % 1,2 Ag nanopartikül içerikli membranlara ait yüzey yükü-pH grafiği.

Yüzey yükü ölçümlerinde nanopartikül eklentili membranların yüzey yüklerinin pozitif yakın olması beklenmektedir. Çünkü gümüş pozitif yüklü bir iyondur. Ölçümler için verilen grafikler incelendiğinde pH 7 için saf PES membranlar -10 mV yüzey yüküne sahiptir. Nanopartikül eklentili membranlarda ise yüzey yükleri sırası ile -31, -33, -10 ve -7 mV arasında değişmektedir. Genel olarak pH 7 ile 9 arasında yüzey yüklerinde pozitif yöne doğru ivmelenme meydana gelmektedir.

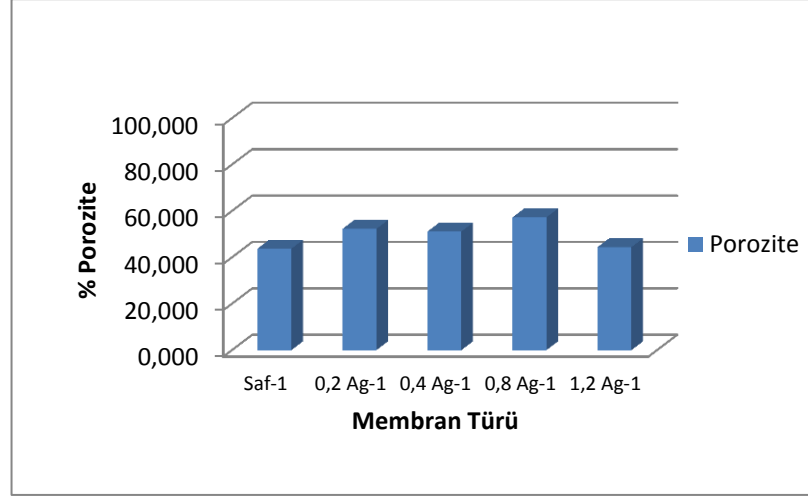
Organik maddeler genellikle negatif yüke sahip olduklarından dolayı membranların yüzey yüklerinin negatifliği filtrasyon sırasında avantaj sağlamaktadır. Yani filtrasyon esnasında membran yüzeyinde oluşan kek tabakasının membrana bağlanmasının elektriksel kuvvet nedeni ile zorlaştığı veya kek oluşumunun yavaşlatıldığı düşünülmektedir. Buna neden olarak ise fizikteki aynı yüklerin birbirini itmesi prensibi gösterilmektedir.

4.7 Porozite Deneyi Sonuçları

Membranların geçirgenlik ve mekanik özellikleri ile doğrudan alakalı olduğu için membranların poroziteleri belirlenmiştir. Bölüm 3’de porozite deneylerinin nasıl yapıldığı detaylı şekilde anlatılmıştır.

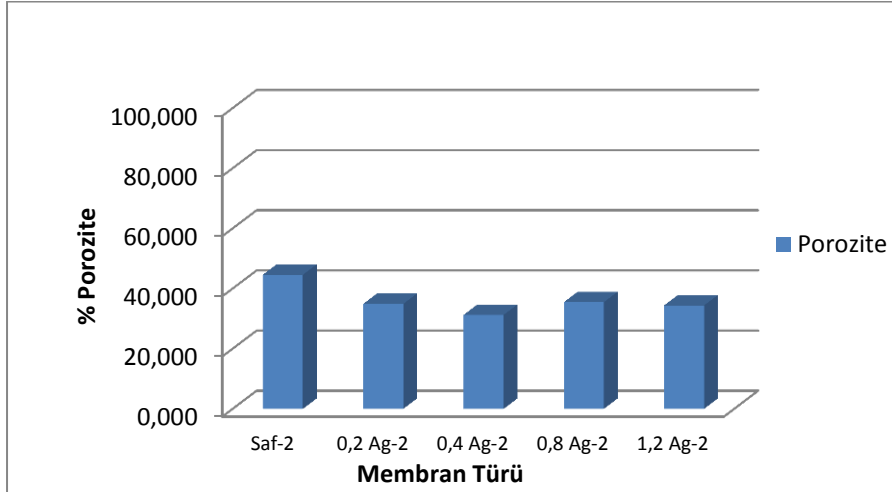
Genel olarak porozitede ki artış membranların geçirgenlik özelliklerini artırır. Ancak toplam porozite yüksek olmasına rağmen seçici tabakanın yoğun ve kalın olması sebebi ile membranların geçirgenlik özellikleri azalabilir (Sukitpaneent,2009).

Şekil 4.43’de 1 nolu işletim parametresine göre üretilen membranların porozite grafiği verilmiştir. Saf-1 membranlarının porozite değeri % 43,75’dir. Nanopartikül eklentili membranlar sırası ile % 52, 51, 57 ve 44 porozite değerine sahiptir. Daha önce de açıklandığı gibi nanopartiküller çökelme oranını etkilediğinden daha boşluklu yapılar oluşmaktadır (Bkz. Şekil 4.2).



Şekil 4.43 : İşletim parametresi 1'e (hava boşluğu: 0cm, çekme hızı: 4,82m/dk) göre üretilmiş membranların porozite değerleri.

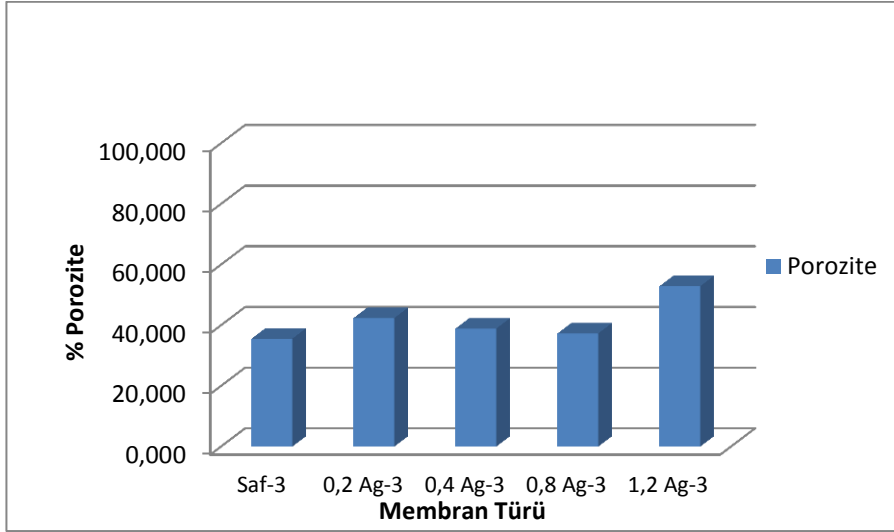
Şekil 4.44'de 2 nolu işletim parametresine göre üretilen membranlara ait porozite değerleri verilmiştir. Bu deney setinde hava boşluğu 0 cm'de sabit ancak fiber çekme hızı 8,35 m/dk'ya çıkarılmıştır. Saf-2 membranlarının porozite değeri % 45'dir. Nanopartiküllü membranlar ise sırası ile % 35, 31, 35, 34 porozite değerlerine sahiptir. Nanopartikül eklentisi ile porozitede önemli bir değişim gözlemlenmemiştir. Aynı zamanda son sarım hızının bu deney düzeneğinde artırılmış olması poroziteyi düşüren sebepler arasındadır.



Şekil 4.44 : İşletim parametresi 2'ye (hava boşluğu: 0cm, çekme hızı: 8,35 m/dk) göre üretilen membranların porozite değerleri.

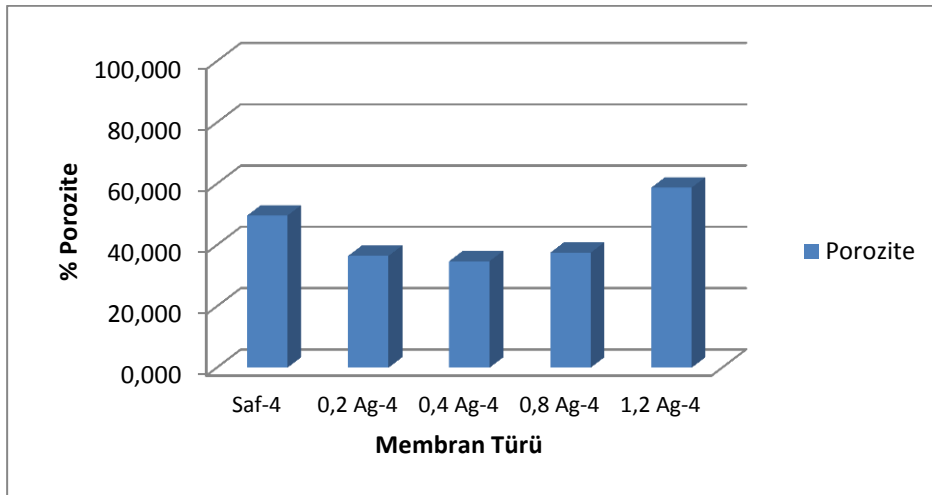
Şekil 4.45'de 3 nolu işletim parametresine göre üretilen membranlara ait porozite değerleri verilmiştir. Saf-3 membranlarının porozite değeri % 35'dir. Nanopartiküllü membranlar ise sırası ile % 42, 39, 37, 52 porozite değerlerine sahiptir. Nanopartikül eklentisi poroziteyi düşürdüğü görülmüştür. Bu deney setinde hava boşluğunun

kullanılması toplam porozitede düşüşe neden olmuş gibi görünüyor. Ancak önemli olan parametre yüzey porozitesidir. Hava boşluğundan dolayı yüzey porozitesi artmış toplam porozite yüksek olsa bile membran geçirgenliği yükselmiştir.



Şekil 4.45 : İşletim parametresi 3'e (hava boşluğu: 15 cm, çekme hızı: 8,35 m/dk) göre üretilen membranların porozite değerleri.

Şekil 4.46'da işletim parametresi 4'e (hava boşluğu: 15cm, çekme hızı: 4,82 m/dk) göre üretilen membranlara ait porozite değerlerinin bulunduğu grafik verilmiştir. Saf-4 membranı % 49'luk porozite değerine sahiptir. Nanopartikül konsantrasyonu arttıkça porozitede önemli bir değişiklik meydana gelmemiştir. %58 ile en yüksek porozite değerine sahiptir.

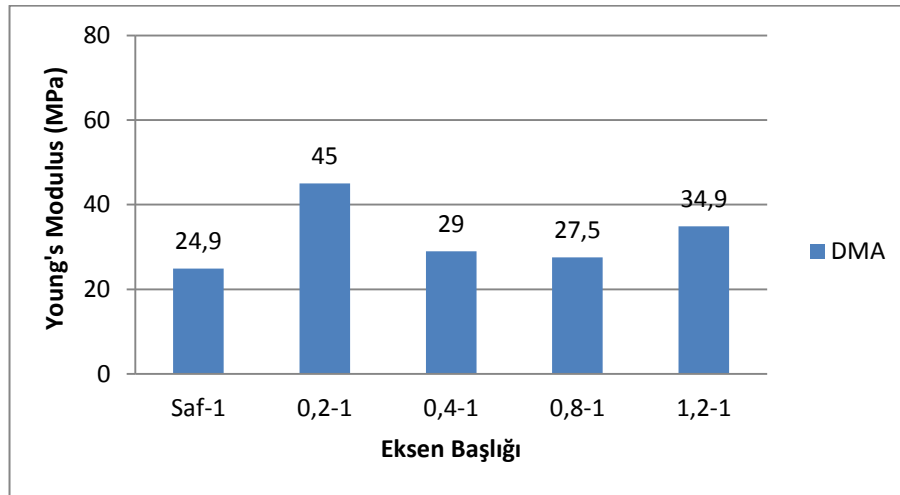


Şekil 4.46 : İşletim parametresi 4'e (hava boşluğu: 15cm, çekme hızı: 4,82 m/dk) göre üretilen membranların porozite değerleri.

4.8 Mekanik Dayanım Analiz Sonuçları

Mekanik dayanım testleri membranların sertlik derecesini değerlendirebilmek amacı ile yapılmıştır. Her bir membran için Young's Modulus değeri bulunarak grafikler üzerinde değerlendirilmiştir. Malzemenin sertlik derecesi ne kadar yüksekse elastikiyeti o kadar düşüktür. Elastisite, membran uygulamalarının bazı noktalarında membranlara avantaj sağlarken dezavantajıda vardır. Mekanik dayanımı yüksek olan membranların basınç dayanımları da yüksektir. Ancak sert malzemelerin elastik özellikleri düşüktür. Sert malzemeler çekme kuvvetine karşı direnç gösteriyor olsalar bile kesme kuvvetlerine karşı dirençleri düşüktür.

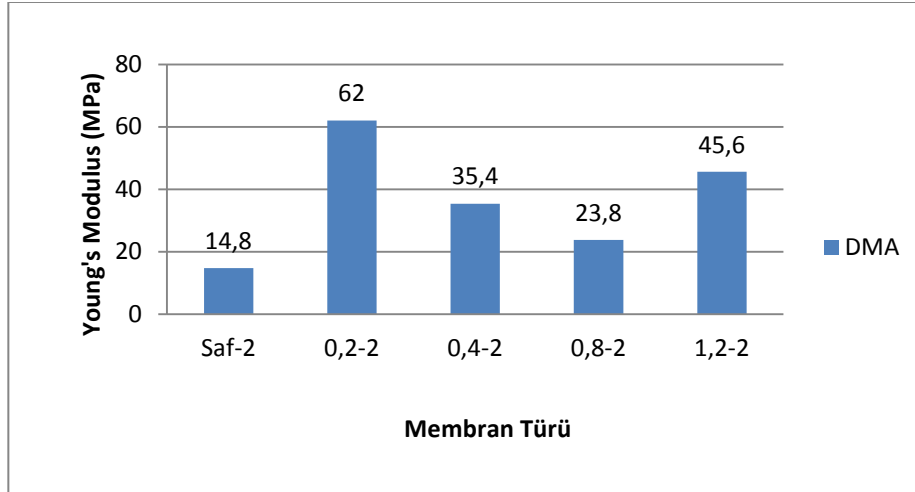
Şekil 4.47'de 1 nolu deney setine göre üretilmiş membran için mekanik dayanım sonuçları verilmiştir. Grafiğe göre en düşük young's modulus değeri 24,9 Mpa ile Saf-1 membranına aittir. Bunun bir diğer anlamı ise bu deney setinde ki en esnek membran Saf-1 membranıdır. Polimer çözeltisine gümüş nanopartikül eklentisi mekanik dayanımı dolayısı ile malzemenin sertliğini artırmıştır. Ancak yüksek konsantrasyonlarda artan agregasyon ve membranların daha fazla poroziteye sahip olmaları young's modulus değerinde düşüşe neden olmuştur.



Şekil 4.47 : İşletim Parametresi 1'e (hava boşluğu: 0 cm, çekme hızı: 4,82 m/dk) göre üretilen membranların mekanik sertliği.

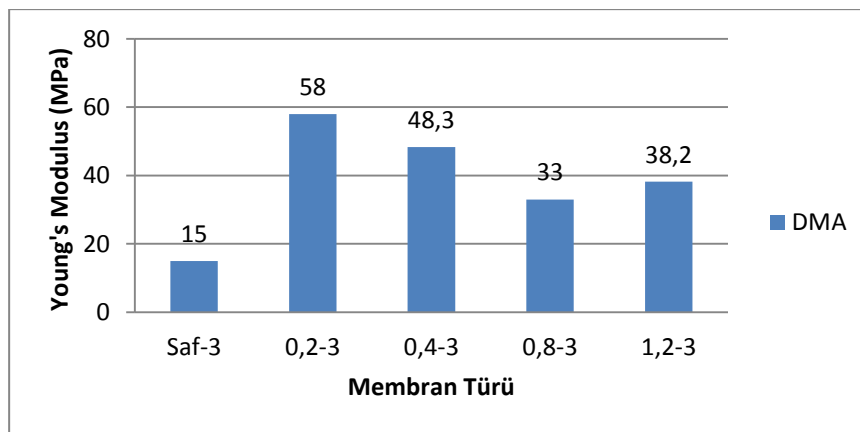
İşletim parametresi 2'ye (hava boşluğu: 0 cm, çekme hızı: 8,35 m/dk) göre üretilen membranlara ait mekanik dayanım değerleri Şekil 4.48'deki grafikte verilmiştir. Bu grafiğe göre en düşük young's modulus değeri 14,8 MPa ile Saf-2 membranlarına aittir. Nanopartiküllü membranların mekanik dayanım değerleri ise sırasıyla 62, 35,4, 23,8 ve 45,6 MPa'dır. Bu deney setinde de nanopartikül eklentisi membranların

sertlik derecesini artırmıştır. Artan mekanik dayanım nanopartiküllerin membran içerisinde homojen olarak dağıldığının göstergesi olarak yorumlanabilir. Eğer agregasyondan dolayı büyük partiküller membran matriksi içerisinde var olsaydı polimer zincirleri arasında boşluk oluşturacak bu da mekanik dayanımı azaltacaktır.



Şekil 4.48 : İşletim Parametresi 2'ye (hava boşluğu: 0 cm, çekme hızı: 8,35 m/dk) göre üretilen membranların mekanik sertliği.

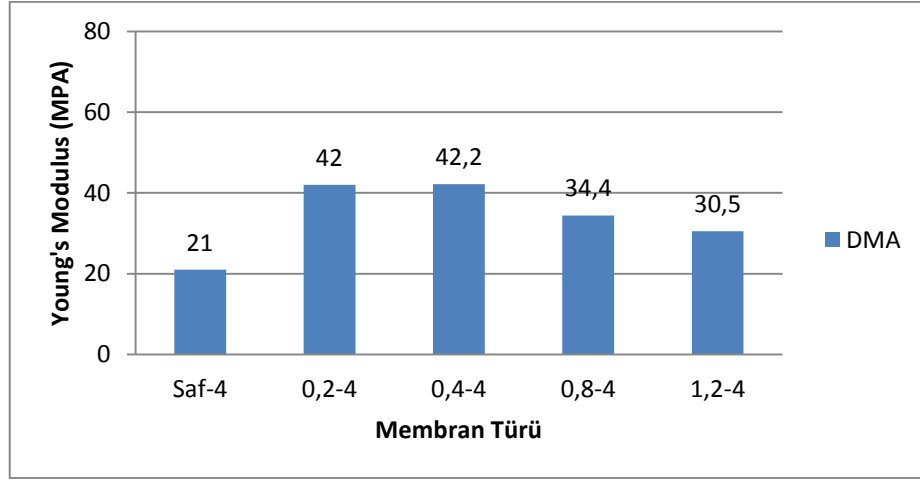
İşletim parametresi 3'e (hava boşluğu: 15 cm, çekme hızı: 8,35 m/dk) göre üretilen membranlara ait mekanik dayanım değerleri Şekil 4.49'daki grafikte verilmiştir. Bu grafiğe göre en düşük young's modulus değeri 15 MPa ile Saf-3 membranına aittir. Nanopartiküllü membranların mekanik dayanım değerleri ise sırasıyla 58, 48,3, 33 ve 38,2 MPa'dır. Bu deney setinde de nanopartikül eklentisi membranların sertlik derecesini artırmıştır.



Şekil 4.49 : İşletim Parametresi 3'e (hava boşluğu: 15 cm, çekme hızı: 8,35 m/dk) göre üretilen membranların mekanik sertliği.

İşletim parametresi 4'e göre üretilen membranlara ait mekanik dayanım değerleri Şekil 4.50'deki grafikte verilmiştir. Bu grafiğe göre en düşük young's modulus

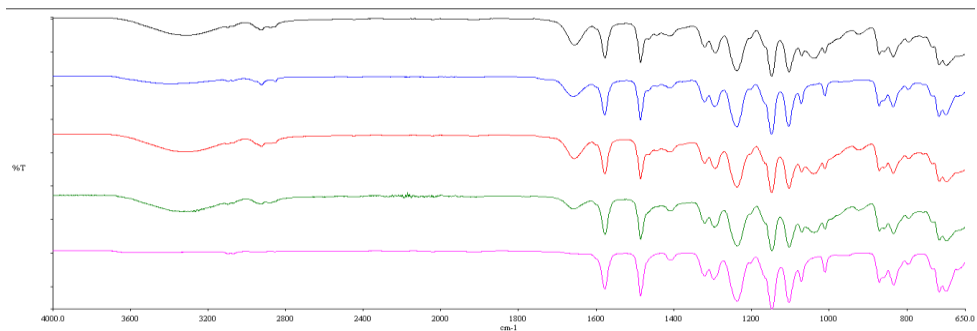
değeri 121MPa ile Saf-4 membranına aittir. Nanopartiküllü membranların mekanik dayanım değerleri ise sırasıyla 42, 42.2, 34.4, 30.5 MPa'dır. Bu deney setinde de nanopartikül eklentisi membranların sertlik derecesini artırmıştır.



Şekil 4.50 : İşletim Parametresi 4'e (hava boşluğu: 15 cm, çekme hızı: 4,82 m/dk) göre üretilen membranların mekanik sertliği.

4.9 FTIR-ATR Sonuçları

Gümüş nanopartiküllü membran yapısı içerisinde dağınık formdadır. FTIR analizi yüzeye çıkmış olan gümüş parçacıklarının membran materyali ile bağ oluşturup oluşturmadığını anlamak için yapılmıştır. Şekil 4.51'de üretilen membranlara ait FTIR grafiği verilmiştir. Grafik de saf membran ile nanopartikül eklentili membranlara ait spektrum karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Spektrum'a göre saf membranlar ile gümüş nanopartikül eklentili membranlar arasında bir fark görülmemektedir. Bunun anlamı gümüş nanopartikül membran materyaline herhangi bir bağ ile bağlanmamıştır. Yani gümüş membran matriksi içerisinde polimer zincirleri arasında hapsedilmiştir.



Şekil 4.51 : Saf ve nanopartikül eklentili membranlara ait FTIR Spektrumu (Pembe renk; Saf membran, Yeşil; % 0,2 Ag, Kırmızı; % 0,4 Ag, Mavi; %0,8 Ag, Siyah; % 1,2 Ag).

4.10 Aktif Çamur Süzme Deneyi Sonuçları

Yapılan karakterizasyon deneylerinin sonucu olarak aktif çamur sistemlerinde en iyi performansın 15 cm hava boşluğu ve 4,32 m/dk fiber çekme hızında üretilen membranlardan alınacağı tahmin edilmiştir. Yani 4. deney setine göre üretilen membranların geçirgenlik sonuçlarına bakıldığında en yüksek değerlere sahiptirler. Bunun yanı sıra geçirgenlik değerleri olarak da bu deney setinde üretilen membranlar en iyi sonucu vermiştir. Tıkanma oranlarına bakıldığında yüksek oranda tıkanma özelliği gösterse bile değerlendirmeye esas yüksek akı oranları alındığı için 4. deney setine göre üretilen membranlar çamur süzme deneylerinde kullanılmıştır.

3000 mg/L askıda katı madde konsantrasyonuna sahip aktif çamur vakum ile ince boşluklu fiber membranlarda dıştan içe doğru süzülmüştür. Şekil 4.52’de aktif çamur ve süzüntüsünün görüntüsü verilmiştir. Aynı zamanda Çizelge 4.6’ da süzüntüye ait bulanıklık değerleri verilmiştir.



Şekil 4.52 : Süzülen aktif çamura ait örnek görüntü.

Çizelge 4.6 : Süzüntülere ait bulanıklık değerleri.

Membran Türü	Bulanıklık değeri,NTU
Saf-4	0,51
0,2-4	0,58
0,4-4	0,72
0,8-4	5,51
1,2-4	0,65

Çizelge'den görüleceği üzere en düşük bulanıklık değeri Saf membrana aittir. Membran geçirgenliklerine bakıldığında saf membranlar en düşük akıya sahiptir. Bu gözeneklerin saf membranlarda düşük olduğu anlamına gelmektedir. Artan porozite ile birlikte bulanıklık değeri artış göstermektedir. En yüksek bulanıklık değeri 5,51 NTU ile % 0,8 Ag nanopartikül içerikli membranlara aittir. Bunun sebebi üretim koşullarında membran matriksinde meydana gelen gözenek olmayan ince boşluklar olabilir. Ancak yapılan araştırmalar sonucunda bu tarz boşlukların varlığına kanıt bulunamamıştır.

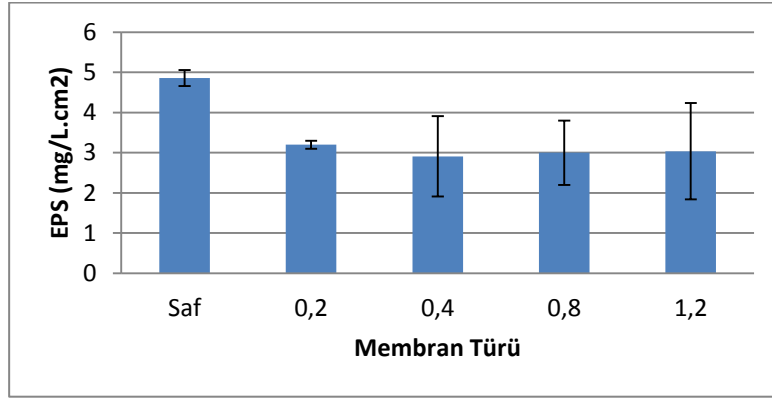
3 saatlik filtrasyon sonucu membran yüzeyinde meydana gelen biyofilm tabakası miktarı ölçülmüştür. Biyofilm tabakası EPS, SMP, biyolojik olmayan katılar ve mikroorganizmalardan meydana gelmektedir (Url-6). Yapılan ölçümler sonucunda EPS (extracellular polymeric substances) ve SMP (soluble microbial products) değerleri hesaplanmıştır. EPS mikroorganizmaların salgıladığı polisakarit, protein, yağ ve nükleik asitlerdir. SMP ise mikroorganizmaların metabolik faaliyetler sonucu ortaya çıkan atıkların hücre dışına atılması ile oluşan hücresel bileşenlerdir (Url-6). EPS bakterilerin çevresel zorluklara, stress ve toksisiteye karşı kendilerini korumak amacı ile hücre çeperlerini kapatacak şekilde bakteriler tarafından salgılanır. EPS ve SMP birlikte membran biyoreaktörler de tıkanmaya neden olan en önemli unsurlar olarak gösterilmektedirler. Özellikle EPS flok ve biyofilm oluşmasına neden olan flokülütör olarak görev yapmaktadır (Janus ve diğ., 2010). EPS ve SMP'nin yüksek değerleri mikroorganizmaların faaliyetlerinde ki artıştan kaynaklandığı yorumu yapılabilir. Şekil 4.53'de cm² alan başına bulunan EPS ve Şekil 4.54'de cm² alan başına bulunan SMP değerleri verilmiştir. Gümüş konsantrasyonu arttıkça membran yüzeyi üzerinde bulunan EPS miktarı düşüş eğilimindedir.

Taurozzi (2008) yaptığı EPS deneylerinde gümüş iyonlarının biyofilm içerisine difüze olarak biyofilm oluşumunu azalttığını görmüştür. Bunun sebebi olarak gümüş iyonlarının mikroorganizmaların faaliyetlerini etkileyerek EPS salınımını azalttığı ve biyofilm oluşumunu düşürdüğünü savunmuştur. Aynı zaman da biyofilmi parçalayarak membran yüzeyinde ki biyofilm tabakasının hidrolik yıkama ile membran yüzeyinden kolaylıkla uzaklaştırıldığını görmüştür. Ancak bazı durumlarda biyofilm gümüş iyonlarının difüzyonunu engellemiş ve gümüşün etkinliğini azaltmıştır. Taurozzi membran yüzeyinde tutunan biyofilm tabakasının kalınlığının membran yüzey pürüzlülüğü tarafından etkilendiğini bulmuştur. Artan pürüzlülük

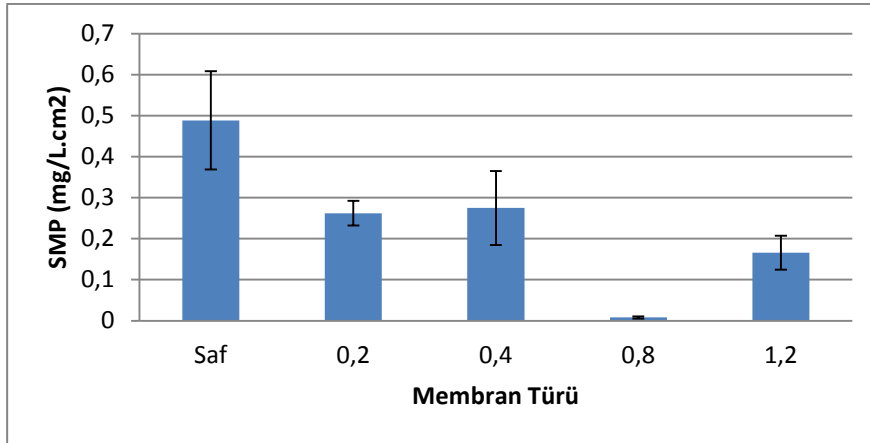
biyofilm ile membran yüzeyi arasında bağ oluşturacak kuvvetler için daha fazla yüzey alanı oluşturacağından biyofilm kalınlığını artıracaktır (Tansel ve diğ., 2006).

Şekil 4.53’de saf membrana göre nanopartikül içerikli membranların yüzeyinde biriken biyofilm tabakası daha az EPS ihtiva etmektedir. Ancak nanopartikül konsantrasyonunun artması ile birlikte artan pürüzlülük daha fazla biyo kütlenin membran yüzeyinde tutunmasını sağlayarak EPS miktarında azda olsa bir artışa neden olmuştur.

Şekil 4.54’de 4. deney setine göre üretilen membranların yüzeylerinde ki SMP miktarı gösterilmiştir. Grafikte görüleceği üzere Saf membranlara göre nanopartikül eklentili membranların üzerinde ki biyofilm tabakası daha düşük SMP içermektedir. En düşük SMP değeri 0,007 mg/L.cm2 ile % 0,8 Ag içerikli membrana aittir.



Şekil 4.53 : İşletim parametresi 4’e göre üretilen membranlara ait EPS değerleri.



Şekil 4.54 : İşletim parametresi 4’e göre üretilen membranlara ait SMP değerleri.

4.11 Salınım Deneyi Sonuçları

Salınım deneyleri için aktif çamur filtrasyon deneylerinde olduğu gibi 4 nolu deney setine göre üretilen membranlar dikkate alınmıştır. Çizelge 4.7’ de deney süresince süzüntüden alınan numunelere ait gümüş içerikleri verilmiştir.

Çizelge 4.7 : İşletim parametresi 4’e göre (hava boşluğu: 0 cm, fiber çekme hızı: 4,82 m/dk) üretilen membranların süzöntülerinde gümüş salınımları.

Membran Türü	Konsantrasyon, ppm (1. gün)	Konsantrasyon, ppm (2. gün)	Konsantrasyon, ppm (3. gün)	Konsantrasyon, ppm (4. gün)
0,2	< 0,004*	< 0,004*	0,028	0,028
0,4	< 0,004*	< 0,004*	<0,004*	0,0047
0,8	0,026	0,028	0,034	0,034
1,2	0,047	0,047	0,047	0,047

**0,004 cihazın ölçüm aralığını belirtmektedir.*

Membran süzöntülerine ait bütün numuneler de gümüş içeriği EPA’nın içme suyu için belirlemiş olduğu standartın altında kalmıştır (0,1 mg/lt). Sistem ölü uç filtrasyon sistemine göre çalıştırıldığından ve su daimi olarak sirküle edildiğinden 4. güne kadar alınan numuneler de gümüş görülmüştür. Eğer sistem çapraz akışlı olarak çalıştırılrsa idi konsantrasyon ile taşınan gümüş ile birlikte süzöntü kısmında çok daha düşük gümüş konsantrasyonları okunabilirdi. Çizelge’de görüldüğü gibi gümüş salınımı ilk günler de meydana gelmiş daha sonra ki günlerde gümüş salınımları artış göstermemiştir.

5. SONUÇLAR

Antibakteriyel membran üretimi için %0,2-0,4-0,8 ve 1,2 olmak üzere 4 farklı gümüş (Ag) nanopartikül konsantrasyonuna sahip ince boşluklu fiber membranlar üretilmiştir. Ayrıca üretilen membranların performanslarının üretim koşullarına bağlı olarak değişimini değerlendirebilmek amacı ile farklı üretim parametreleri kullanılmıştır. Yapılan toksisite ve performans deneylerinin ardından bu çalışmanın amacına ulaşarak antibakteriyel özelliğe sahip yüksek performanslı membranlar üretilmiştir. Yürütülen çalışmaya ait sonuçlar değerlendirilerek aşağıda özetlenmiştir.

- Optimizasyon çalışmalarının ardından karar verilen polimer çözeltisi % 20 PES, % 5 PVP K30, % 2 PVP K90 ve % 73 DMF'in karışımıdır. Büyük gözenekler elde etmek amacı ile yüksek molekül ağırlıklı PVP (Mw: 1.500.000 Da), mikro gözenekler oluşturup performansı artırmak için küçük molekül ağırlıklı PVP (Mw: 60.000 Da) kullanılmıştır.
- İlk olarak nozzle ile koagülasyon banyosu arasında ki hava boşluğu 0 cm tutulmuştur. Bu koşullarda ilk deney seti için 4,82 m/dk fiber çekme hızı kullanılmıştır. İkinci deney setinde 8,35 m/dk fiber çekme hızı kullanılmıştır. Daha sonra hava boşluğu 15 cm'ye çıkarılmış, 3. deney seti için 8,35 m/dk 4. deney seti için 4,82 m/dk fiber çekme hızı kullanılarak 4 farklı özellikde membran üretilmiştir. Ardından üretilen membranların her birine performans ve mekanik dayanım testleri uygulanmıştır.
- İnce boşluklu fiberler üretildikten sonra geçirgenliklerinin artırılması amacı ile kimyasal işlem uygulanmıştır. Üretilen fiberler 4000 ppm sodyumhipoklorit içerisinde 48 saat bekletildikten sonra % 10'luk gliserol çözeltisinde 12 saat bekletildiLen sonra kurutulmuşlardır. Yapılan geçirgenlik testlerinde kimyasal işlem uygulanmış membranlar daha yüksek geçirgenlik özelliğine sahip olduğu görülmüştür.
- Membranların morfolojik yapılarını gözlemlemek amacı ile yapılan SEM analizlerine göre Saf membranlar genel olarak süngerimsi morfolojiye

sahiptirler. Ancak nanopartikül eklentisi faz değişimi sırasında termodinamik şartları değiştirmiş ve daha fazla boşluğa sahip membranlar oluşmuştur. Hava boşluğunun kullanılmadığı deney setlerinde hızlı faz değişimi sonucu yzeyde yoğun ve ince, membran kesitinde ise ince kanalcıklı bir yapının oluşduğu gürmektedir. Ancak 15 cm hava boşluğunun kullanıldığı 3. ve 4. deney setlerinde artırılan hava boşluğu ve membran yzeyinden geğirilen solvent su karışımı koagülant sayesinde iç ve dış yzeylere yakın süngerimsi yapılar oluşmuş boşluklu yapı membran duvarının orta kısmında kaldığı gürmüştür. Membranların yzeyleri ise artan hava boşluğu oranı ile birlikte daha gözenekli bir hal almıştır.

- Membran yzeyinde Ag nanopartikül varlığını kanıtlayabilmek için EDS analizi geręekleřtirilmiřtir. EDS analiz grafikleri ile membran yzeyinde gümüşün varlığı tespit edilmiştir. Nanopartikülün artan miktarı ile membran yzeyinde bulunan gümüş miktarı artış gstermiştir.
- Membranların geğirgenlik deneylerine göre nanopartikül eklentili membranlarda saf membranlara göre akı değerlerinde artış gürmüştür. Ancak nanopartikül eklentili membranlar iğerisinde nanopartikül konsantrasyonu arttıkça geğirgenlik değerlerinde azalma gürmüştür. BSA giderim verimi ise genel olarak nanopartikül konsantrasyonu arttıkça artış gstermiştir. Geęirgenlik değeri arttıkça giderim veriminin azalması gerekmektedir. Ancak yapılan ęalıřmalarda geğirgenlik değerinin artması ile giderim verimininde arttığı gürmüştür. Bu duruma nanopartiküllerin BSA'yı adsorplamasının neden olduğu dūřünölmektedir.
- BSA ile geręekleřtirilen tıkanma deneylerinde hava boşluğunun 0 cm olduğu deney setlerinde toplam tıkanma oranı nanopartikül konsantrasyonu arttıkça azalmaktadır. Ancak 15 cm hava boşluğu kullanılan deney setlerinde gözenek tıkanması artış gstermektedir. Gözenek tıkanmasında ki artış toplam tıkanma değerlerinde de artışa neden olmaktadır. Özetle hava boşluğunun 15 cm olduğu deney setlerinde nanopartikül konsantrasyonu arttıkça toplam tıkanma oranlarında artış gözlemlenmiştir. Bu duruma artan hava boşluğu ile birlikte yzeyde oluşan daha gözenekli yapının neden olduğu dūřünölmektedir
- Membranların mekanik özelliklerini değerlendirmek amacı ile yapılan mekanik ölçümlere göre nanopartikül eklentili membranların mekanik

dayanımlılıkları saf membranlara göre artış göstermiştir. Ancak nanopartikül eklentili membranlar kendi içlerinde değerlendirildiğinde nanopartikül konsantrasyonu arttıkça mekanik dayanım da düşüş görülmüştür. Bu duruma yüksek nanopartikül konsantrasyonlarında üretilen membranların daha gözenekli ve daha fazla boşluklu yapıda olmalarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

- Ag nanopartikülünün antibakteriyel etkisini gözlemek amacıyla ile yapılan toksisite deneylerine göre nanopartikül eklentili bütün membranlar, antibakteriyel özellik göstermiştir. Saf *E. Coli* kültürü ile yapılan 48 saatlik inkübasyon deneylerinde nanopartiküllü membranların yüzeyinde bakteri çoğalmadığı görülmüştür.
- Nanopartikül eklentisinin membranların porozitesine etkisi olup olmadığını gözlemek amacıyla ile yapılan porozite deneylerinin nanopartikül eklentili bütün membranlarda porozite artışı gözlemlenmiştir.
- FTIR grafiklerinde saf membran ve nanopartiküllü membranlar için alınan grafiklerde herhangi bir fark görülmemiştir.
- Salınım deneylerinde membranların gümüş salınımlarının çok düzeyde kaldığını göstermiştir.
- Aktif çamur filtrasyon deneylerinde gümüş nanopartikül içeren membranların yüzeyinde daha düşük SMP ve EPS analiz sonucu elde edilmiştir.

Yapılan deneysel çalışmaların sonuçlarına göre gümüş nanopartikülünün bakterilere karşı göstermiş olduğu inhibisyon etkisi, membranlara kazandırdığı mekanik dayanım, membran geçirgenliğine yaptığı katkı, tıkanmaya karşı direnç oluşturmaları gibi unsurlar göz önünde bulundurulduğunda yüksek performanslı membranların üretilmesinde gümüş nanopartikülün yüksek düzeyde potansiyele sahip olduğu görülmüştür. Gümüş nanopartikülün membranlara antibakteriyel özellik kazandırması özellikle atıksu arıtımında kullanılan membranlar için büyük avantaj sağlayacağı bu çalışmanın sonucunda varılan sonuçlardan en önemlisidir.

KAYNAKLAR

- Baker, R. W.**, (2004): Membrane Technology and Applications, 2nd edition, John Wiley&Sons Ld, Membrane Technology and Research, Inc., Menlo Park, California.
- Bakeria, Gh., A.F. Ismaila, M. Rahimnejadb, T. Matsuurac, D. Ranac.** (2012). The effect of bore fluid type on the structure and performance of polyetherimide hollow fiber membrane in gas-liquid contacting processes, *Separation and Purification Technology*. CiL **98**, 19; Sf.: 262-269
- C. Baker, A. Pradhan, L. Pakstis, D. J. Pochan and S. I. Shah**, (2005). Synthesis and antibacterial properties of silver nanoparticles, *Journal of Nanoscience Nanotechnolgy*. 5 Sf.:244-249.
- Chen, H. Li and A.G. Fane**, (2004) Non-invasive observation of synthetic membrane processes- A review of methods; *Journal of Membranes Science* 241 (1).
- Chou, W.-L., M.-C. Yang.** (2005). Effect of take-up speed on physical properties and permeation performance of cellulose acetate hollow fibers. *Journal of Membrane Science*, CiL **250**, Basım: 1-2, Sf.: 259-267
- Chung TS, Kafchinski ER.** (1997). The effects of spinning conditions on asymmetric 6FDA/6FDAM polyimide hollow fibers for air separation. *Jornal Applied Polymer Science*. 65:1555-69.
- Çulfaz, P.Z.**, (2010) Microstructured hollow fibers and microsieves: Fabrication, characterization and fiLration applications, *PhD Thesis, the University of Twente, Netherlands*.
- Eric M.V. Hoek, Asim K. Ghosh, Xiaofei Huang, Monty Liong, Jeffrey I. Zink.** (2011). Physical-chemical properties, separation performance, and fouling resistance of mixed-matrix uLrafiLration membranes *Desalination* **283** 89-99.
- Feng, Q. L., Wu, J. G., Chen,. Q. F., Cui, Z., Kim, T. N. and J. O. Kim**, (2000). A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*, *Journal of Biomedical Material Science*, **52** 662-668.
- Gogoi, S. KP., Gopinath, A. Paul, A. Ramesh, S. S. Ghosh and A. Chattopadhyay,.** (2006). Green fluorescent protein-expressing *Escherichia coli* as a model system for investigating the antimicrobial activities of silver nanoparticles, *Langmuir* 22. Sf. : 9322-9328.

- Idris, A., A.F. Ismail, M.Y. Noordin, and S.J. ShiLon Idris,** (2002). Optimization of cellulose acetate hollow-fiber reverse osmosis membrane production using Taguchi method. *Journal of Membrane Science*, **205**:p, 223-237.
- Idris, A., A.F. Ismail, M.Y. Noordin, and S.J. ShiLonIdris,.** (2002). Optimization of cellulose acetate hollow-fiber reverse osmosis membrane production using Taguchi method. *Journal of Membrane Science*, **205**: p. 223-237.
- Janus, T., Ulanicki, B.,** (2010) Modelling SMP and EPS formation and degradation kinetics with an extended ASM3 model, *Desalination*, Cilt **261**, Baskı 1-2, Syf., 117-125.
- Kesting RE, editor.** Synthetic polymeric membranes: a structural perspective. New York: John Wiley & Sons Inc.; 1985.
- Khayet, M.,** (2003). The effects of air gap length on the internal and external morphology of hollow fiber membranes. *Chemical Engineering Science*. **58** Sf: 3091 – 3104
- Kim, J., Y. Park, J. Jegal, and K. Lee,.** (1995). The effects of spinning conditions on the structure formation and the dimension of the Hollow-fiber membranes and their relationship with the permeability in dry-wet spinning technology. *Journal of Applied Polymer Science*, **57(13)**, Sf.: 1637-1644.
- Kim, J.-J., T.-S. Jang, Y.-D. Kwon, U.Y. Kim, and S.S. Kim,** (1994). Structural study of microporous polypropylene hollow fiber membranes made by the meL-spinning and cold-stretching method. *Journal of Membrane Science*, 1994, **93(3)**: p. 209-215.
- Mahon, H.I.,** (1966). Permeability separatory apparatus and membrane element, method of making the same process utilizing the same, 1966, Dow Chemical Co.:United State, Patent Number : 3,228,876.
- Mansourizadeh, A., Ismail, A.F.,** (2010). Effect of LiCl concentration in the polymer dope on the structure and performance of hydrophobic PVDF hollow fiber membranes for CO₂ absorption. *Chemical Engineering Journal*, **165** Sf.: 980–988.
- Miao, X., S. Sourirajan, H. Zhang, and W. Lau,** (1996). Production of hollow fiber uLrafiLration membranes: effects of (internal coagulant) flow rate (WFR) and length of air gap. *Separation Science and Technology*, **31(2)**: p. 141-172.
- Mohamed Khayet, Takeshi Matsuura,.** (2011). Chapter 4-Formation of hollow fibre MD membranes, *Membrane Distillation*, 2011, 59-87.
- Morones, J. R., Elechiguerra, J. L., A. Camacho, K. HoL, J. B. Kouri, J. T. Ramirez and M. J. Yacaman,** (2005). The bactericidal effect of silver nanoparticles, *Nanotechnology* **16** Sf.: 2346-2353.
- Mulder, M.,** (2003). Basic Principles of Membrane Technology. Second ed. Dordrecht, *Netherlands: Kluwer Academic*.

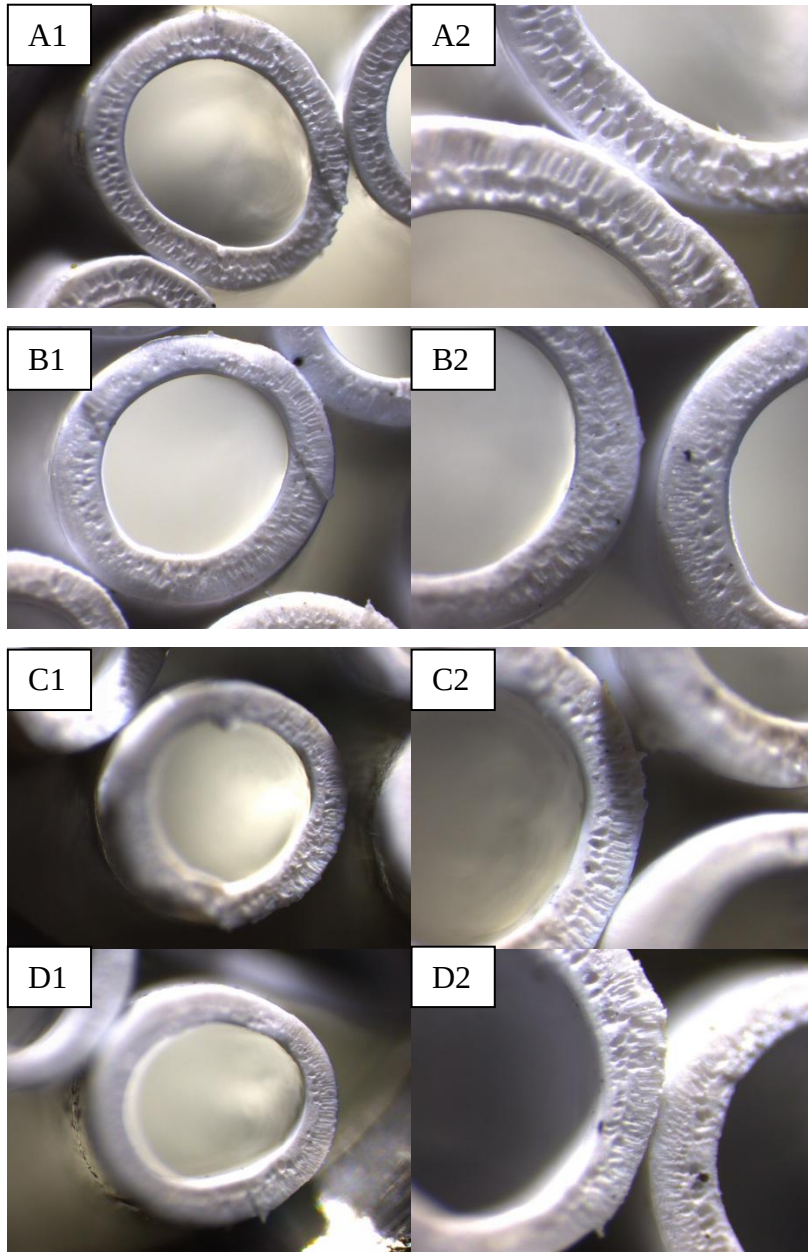
- Munari, S., A. Bottino, and G. Capannelli**, (1983). Casting and performance of polyvinylidene fluoride based membranes. *Journal of Membrane Science*, **16**: Sf.: 181-193.
- Na Peng, Natalia Widjojo, Panu Sukitpaneenit, May May Teoh, G.Glenn Lipscomb, Tai-Shung Chung, Juin-Yih Lai** (2012) Evolution of polymeric hollow fibers as sustainable technologies: Past, present and future, *Progress in Polymer Science*, 37 (2012) 1401-1424.
- Pesek, S.C. and W.J. Koros**, (1994). Aqueous quenched asymmetric polysulfone hollow fiber prepared by dry/wet phase separation. *Journal of Membrane Science*, **88(1)**: Sf: 1-19.
- Qin, J., Chung T. S.**, (1999). Effect of dope flow rate on the morphology, separation performance, thermal and mechanical properties of ultrafiltration hollow fibre membranes. *Journal of Membrane Science* **157** Sf: 35±51.
- Rugbani Ali**, (2009) Investigating the influence of fabrication parameters on the diameter and mechanical properties of polysulfone ultrafiltration hollow-fibre membranes, Mechanical and mechatronic engineering department of the university of Stellenbosch, *MSc Eng. Thesis*.
- ShiLon,S.J., Ismail, A.F., Gough, P. J.**, (1997) Molecular orientation and the performance of synthetic polymeric membranes for gas separation, *Polymer*, **38**, Part 9, Sf.: 2215-2220.
- Simone, S., Figoli, A., Criscuoli, A., M.C. Carnevale, A. Rosselli, E. Drioli**. (2010). Preparation of hollow fibre membranes from PVDF/PVP blends and their application in VMD. *Journal of Membrane Science*, **364**, Issues 1–2, Sf. 219-232.
- Sondi, I. and Salopek-Sondi, B.**, (2004). Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on E-coli as a model for Gram-negative bacteria, *Journal of Colloid Interface Science*. **275** 177-182.
- Sukitpaneenit P., Tai-Shung Chung.** (2009). Molecular elucidation of morphology and mechanical properties of PVDF hollow fiber membranes from aspects of phase inversion, crystallization and rheology, *Journal of Membrane Science*, **340**, 192-205.
- Taurozzi J. S.**, (2008). Nanoparticle-Polymer Composite Membranes: Synthesis, Characterization and Environmental applications. *Doctorate Thesis, Michigan State University, Environmental Engineering*.
- Thomas V. Mathew, Sunny Kuriakose**. (2012). Studies on the antimicrobial properties of colloidal silver nanoparticles stabilized by bovine serum albumin, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **101**, Sf.: 14– 18
- Wienk, I. M.** (1993), Ultrafiltration membranes from a polymer blend, Doctorate Thesis, University of Twente, Netherlands.
- Yeow, M.L., Y.T. Liu, and K. Li**, (2003). Isothermal phase diagrams and phase-inversion behavior of Poly(vinylidene fluoride)/solvents/additives/water systems. *Journal of Applied Polymer Science*, **90**: Sf. 2150-2155.

- Yeowa, M.L., Y. Liu, and K. Li.** (2005). Preparation of porous PVDF hollow fibre membrane via a phase inversion method using lithium perchlorate (LiClO_4) as an additive. *Journal of Membrane Science*, **258** Sf.: 16-22.
- Zhang, Y., Q. Du, Y. Wu, P. Wang, and Wu J.** (2004). Fabrication of polysulfone asymmetric hollow-fiber membranes by coextrusion through a Triple-Orifice spinneret. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 94: p. 259-266.
- Url-1** <<http://www.toyobo-global.com/products/index.html>>, alındığı tarih: 12.11.2012
- Url-2** <<http://www.fibersource.com/f-tutor/techpag.htm>> *Manufacturing: synthetic and cellulosic fiber formation technology*, alındığı tarih : 12.11.2012
- Url-3** <http://www.kochmembrane.com/prod_hf.html> *KMS hollow-fiber filtration technology*. alındığı tarih : 20.11.2012
- Url-4** <<http://www.motimo.com.cn/en/hollow.htm>> *Hollow-fiber membrane & modules*, alındığı tarih : 21.11.2012
- Url-5** <http://www.toray.com/technology/html/tec_a038.html> *Water treatment technology*. alındığı tarih : 21.11.2012
- Url-6** <http://www.treatmentequipment.com/files/mbr/mbr_biohydra.pdf> *Understanding Membrane Performance in MBR Applications Through Biohydraulics*. alındığı tarih : 03.12.2013

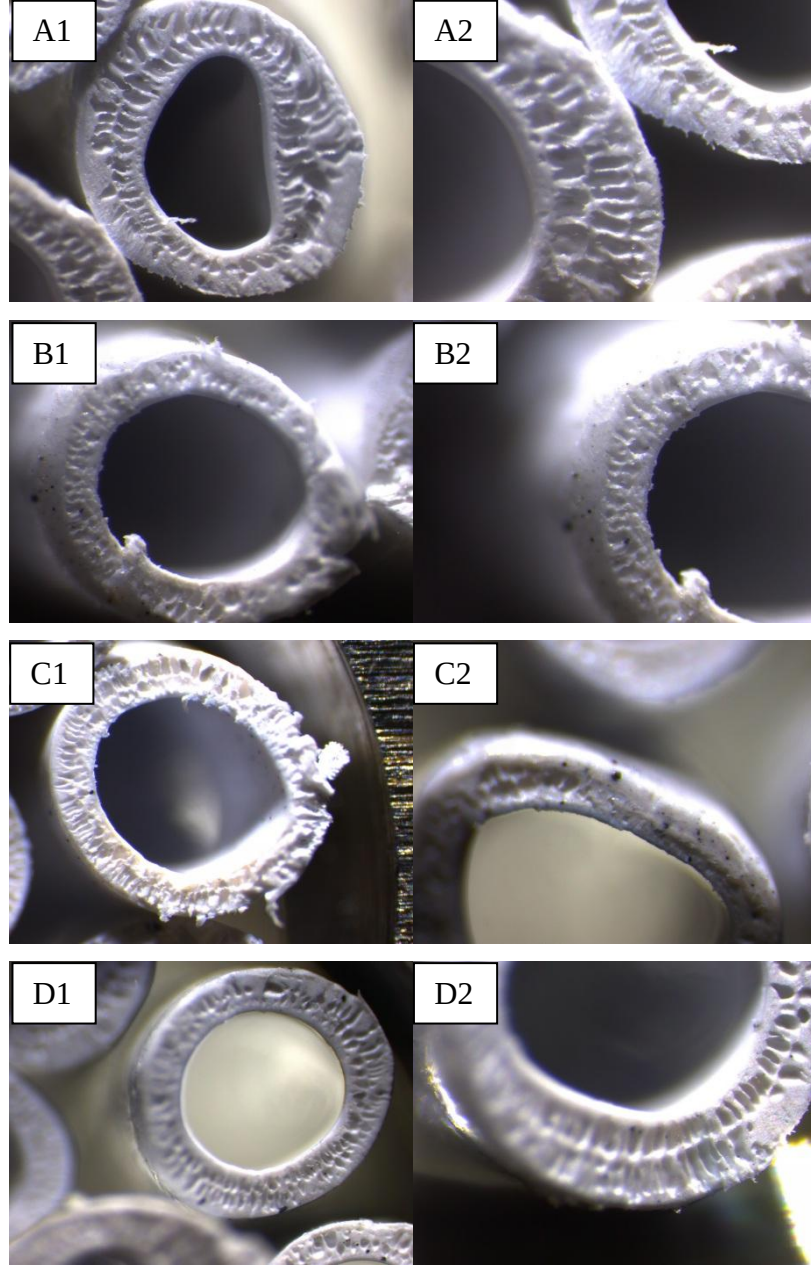
EKLER

Ek-A

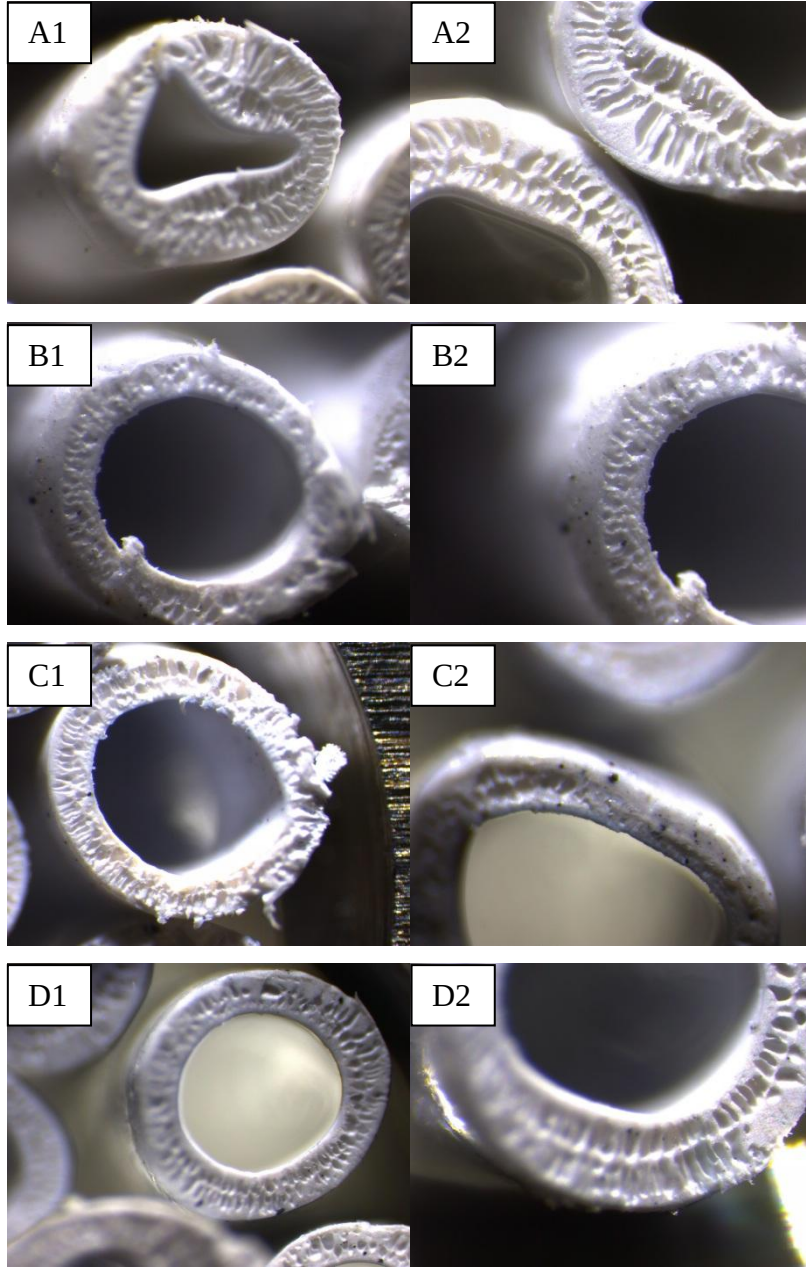
EK-A



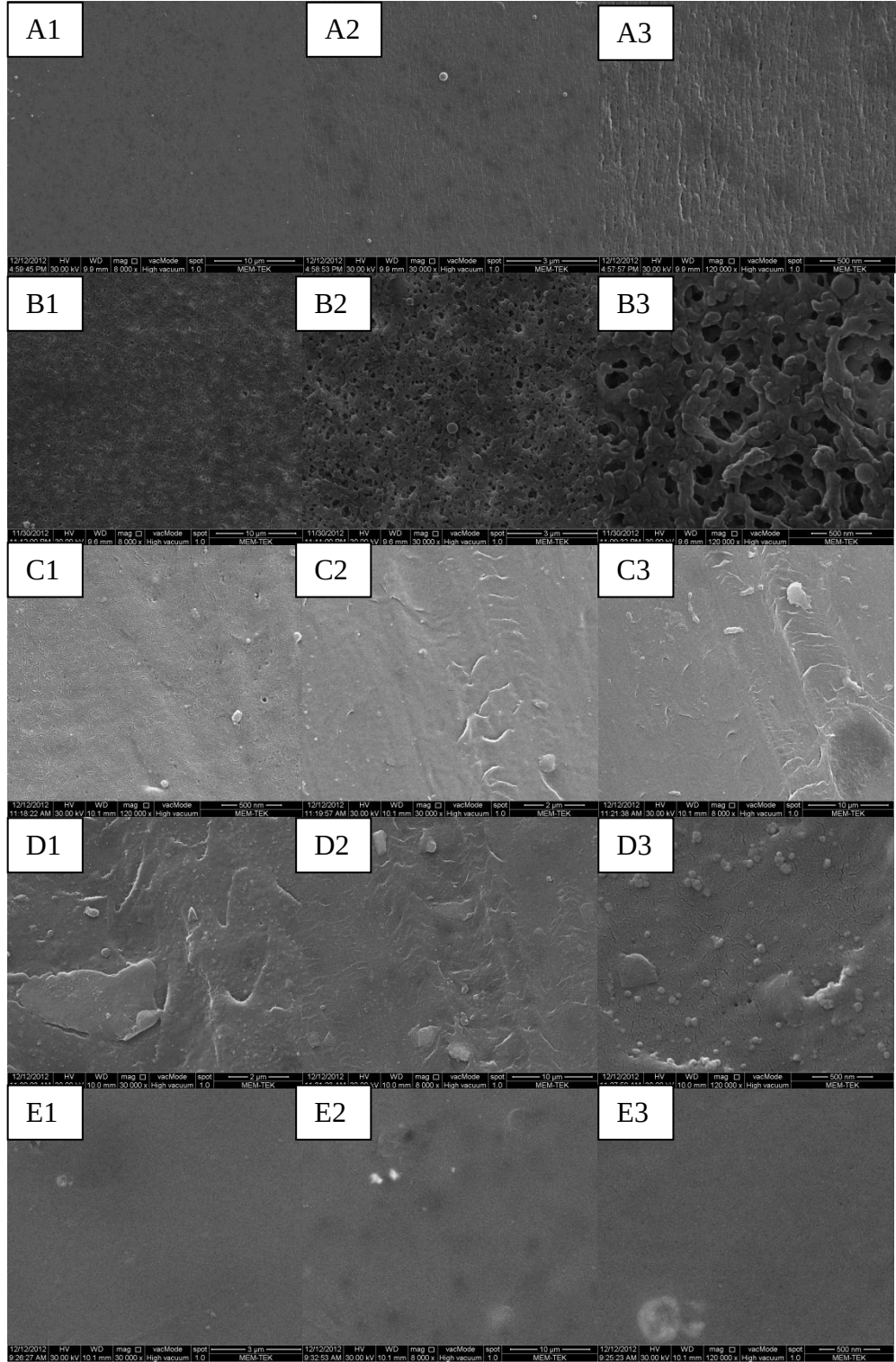
EK A-1 : A1) 0,2-2 membranlarına ait kesit görüntüsü, A2)0,2-2 membranlara ait detay görüntüsü, B1)0,4-2 membranlarına ait kesit görüntüsü, B2)0,4-2 membranlarına ait detay görüntüsü, C1)0,8-2 membranlarına ait kesit görüntüsü, C2)0,8-2 membranlarına ait detay görüntüsü, D1)1,2-2 membranlarına ait kesit görüntüsü, D2) 1,2-2 membranlarına ait detay görüntüsü.



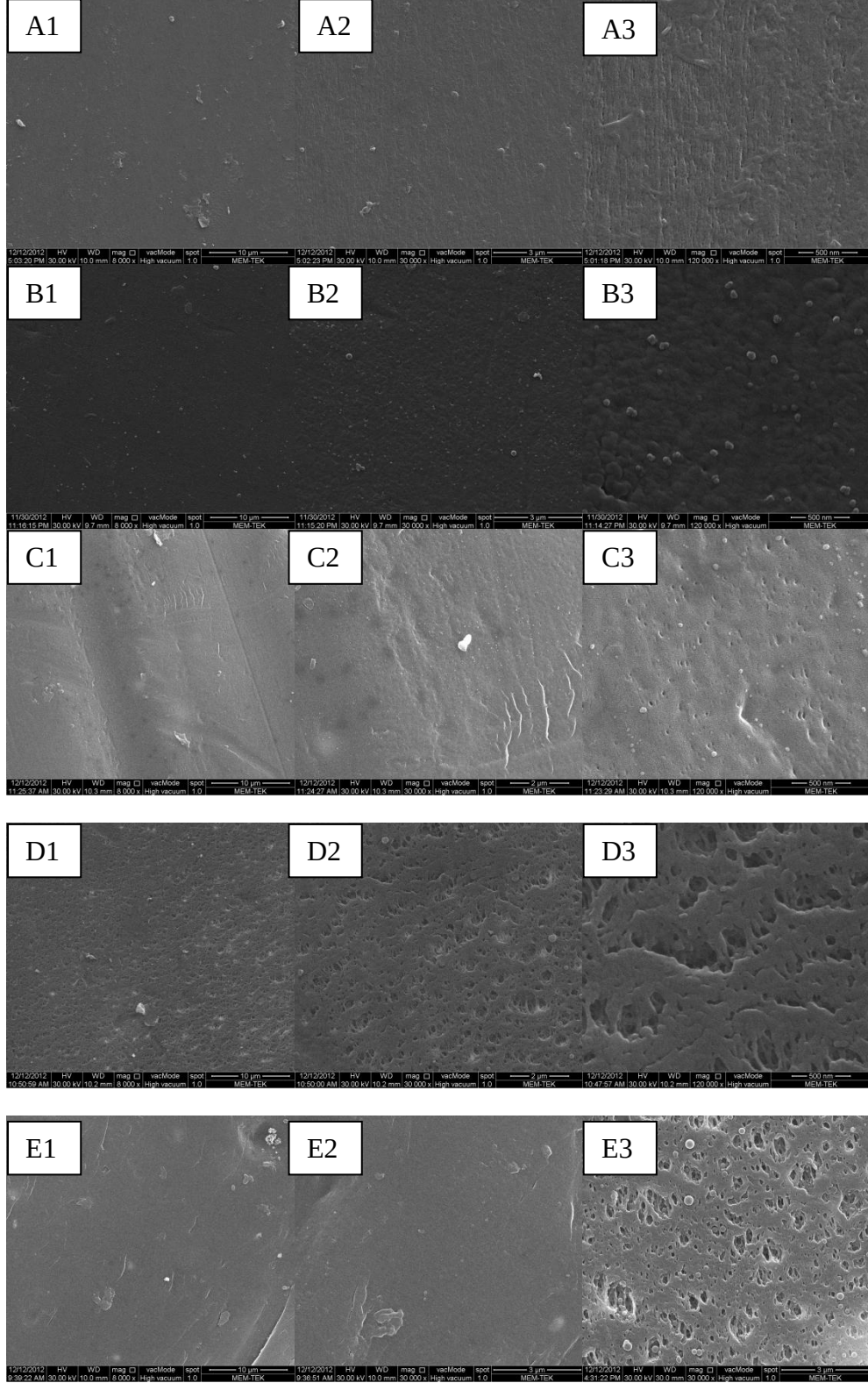
EK A-2 : A1) 0,2-3 membranlarına ait kesit görüntüsü, A2) 0,2-3 membranlara ait detay görüntüsü, B1) 0,4-3 membranlarına ait kesit görüntüsü, B2)0,4-3 membranlarına ait detay görüntüsü, C1) 0,8-3 membranlarına ait kesit görüntüsü, C2) 0,8-3 membranlarına ait detay görüntüsü, D1)1,2-3 membranlarına ait kesit görüntüsü, D2) 1,2-3 membranlarına ait detay görüntüsü.



EK A-3 : A1) 0,2-4 membranlarına ait kesit görüntüsü, A2) 0,2-4 membranlara ait detay görüntüsü, B1) 0,4-4 membranlarına ait kesit görüntüsü, B2) 0,4-4 membranlarına ait detay görüntüsü, C1) 0,8-4 membranlarına ait kesit görüntüsü, C2) 0,8-4 membranlarına ait detay görüntüsü, D1) 1,2-4 membranlarına ait kesit görüntüsü, D2) 1,2-4 membranlarına ait detay görüntüsü.



EK A-4 : İşletim parametresi 2'ye (hava boşluğu: 0 cm, çekme hızı: 8,35 m/dk) göre üretilen membranların dış yüzey görüntüleri. *(A1-2-3: Saf membran, B1-2-3: 0,2-2 kodlu membran, C1-2-3 : 0,4-2 kodlu membran, D1-2-3: 0,8-2 kodlu membran, E1-2-3: 1,2-2 kodlu membran).



EK A-5 : İşletim parametresi 3’e (hava boşluğu: 15 cm, çekme hızı: 8,35 m/dk) göre üretilen membranların dış yüzey görüntüleri. *(A1-2-3: Saf membran, B1-2-3: 0,2-3 kodlu membran, C1-2-3 : 0,4-3 kodlu membran, D1-2-3: 0,8-3 kodlu membran, E1-2-3: 1,2-3 kodlu membran).

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Türker TÜRKEN

Doğum Yeri ve Tarihi: Elazığ/Merkez 01.04.1987

Adres: Siyavuşpaşa Mah. Sultan Selim Cad. M. Köseoğlu apt.
No: 20/10 Bahçelievler/İstanbul

E-Posta: turken@itu.edu.tr

Lisans: Fırat Üniversitesi İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği
Bölümü (2005-2009)

Yüksek Lisans: İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri ve
Mühendisliği (2011-2012)