

**PBIOH SU SEVER KATKISI KULLANILARAK YÜKSEK PERFORMANS VE KİRLENME DİRENÇLİ POLİSÜLFON MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**Adem Sarıhan¹, Erdal Eren², Bilge Eren², Yunus Erdoğan³¹Meslek Yüksekokulu, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Bilecik, Türkiye, adem.sarihan@bilecik.edu.tr²Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Bilecik, Türkiye, erdal.eren@bilecik.edu.tr, bilge.eren@bilecik.edu.tr³Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya, Türkiye, yunus.erdogan@dpu.edu.tr

Geliş Tarihi:09.05.2017

Kabul Tarihi:22.11.2017

ÖZ

Ultrafiltrasyon, su arıtımında en çok kullanılan tekniklerden biridir. Polisülfon (PSf) ise ultrafiltrasyon membranların hazırlanmasında sıkça kullanılan bir polimerdir. Poli[2,2'-(m-fenol)-5,5'-benzimidazol] (PBIOH), yapısında hem proton alıcı (-N=) hem de proton verici (-NH-) gruplar barındırmaktadır. Sahip olduğu bu gruplar sayesinde yüksek su severlik ve su adsorplama kapasitesine sahip bir polimerdir. Ayrıca yapısındaki OH grubu, diğer benzimidazol türevlerine göre su severliğini daha da artırmaktadır. Bu mükemmel özellikler PBIOH'ı PSf membranlar için ideal bir katkı maddesi haline getirmektedir. Bu çalışmada, PSf içerisinde PBIOH katkısı kullanılarak, koagülasyon ortamında, daldırma ile çöktürme tekniği ile faz dönüşümü sonucunda, yeni, su sever yapılı kompozit membranlar, elde edilmiştir. Elde edilen membranların karakterizasyonu için FTIR, SEM, TEM, temas açısı, gözeneklilik ve gözenek boyutu analizleri gerçekleştirilmiştir. Membran performansları ise akış, dışlama ve akış geri kazanım oranları ile incelenmiştir. Membranların yapısal ve performans özellikleri ham PSf membrana ait sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. Sonuçlar değerlendirildiğinde, PBIOH katkılı kompozit membranların denge su içeriği ve gözeneklilik özelliklerinin ham PSf membrana göre sırası ile %12 ve %34 oranlarında daha iyi olduğu görülmüştür. Membran yüzey su severliklerini belirlemek amacı ile gerçekleştirilen temas açısı ölçümlerinde ise ham PSf'nin temas açısı 69° iken PBIOH katkılı membranlarda bu açının 25° ye kadar azaldığı belirlenmiştir. Yine ham PSf membranda 228 (L/m².sa) olan saf su akışı, %1 oranında PBIOH katkısı ile 532 (L/m².sa) değerine kadar yükselmiştir. Albümin (BSA) ile gerçekleştirilen dışlama çalışmalarında da PBIOH katkısı ile dışlama performansının %40 oranında daha iyi hale geldiği görülmüştür. Akış geri kazanım oranı sonuçları ise PBIOH katkısı kullanılarak hazırlanan kompozit membranların ham PSf membrana göre daha yüksek kirlenme direncine sahip olduğunu göstermiştir.

Anahtar kelimeler: *Kompozit Membran, PBIOH, Polisülfon, Su severlik***PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF HIGH PERFORMANCE AND FOULING RESISTANT POLYSULFONE MEMBRANES BY USING PBIOH AS A HYDROPHILIC MODIFIER****ABSTRACT**

Ultrafiltration is one of the most widely used techniques for water purification. Polysulfone (PSf) is the most commonly used polymer in preparation of ultrafiltration membranes. Poly[2,2'-(m-phenol)-5,5'-benzimidazole] (PBIOH) is a hydrocarbon polymer which possess both proton donor (-NH-) and acceptor (-N=) groups. Through these groups, it has high hydrophilicity and good water adsorption capacity. Also PBIOH has higher hydrophilicity than other benzimidazole derivatives with OH groups in the structure. These excellent features make PBIOH a good additive for PSf membranes. Therefore, in this study novel hydrophilic PSf composite membranes were prepared by blending with PBIOH with PSf. Then performance properties were compared with the neat Polysulfone membrane results. When the results were analysed, equilibrium water content and porosity of the blended membranes were higher about 12% and 34% than neat PSf membrane respectively. Contact angle measurement results which performed to determine the membrane surface hydrophilicity, showed that contact angle of PSf membrane was decreased from 69° to 25° with PBIOH additive. Pure water fluxes of blended membranes increased from 228 to 532 L/ m².h with 1.0% PBIOH additive. Furthermore, BSA (Albumin) rejection performance of composite membranes improved by about 40%. The flux recovery ratio results of the membranes showed that PBIOH additive improved fouling resistance of the membranes.

Keywords: *Composite Membrane, PBIOH, Polysulfone, Hydrophilicity*

Bu çalışma, TÜBİTAK, "2211-C Yurtiçi Öncelikli Alanlar Doktora Burs Programı", kapsamında desteklenmiştir.

1. GİRİŞ

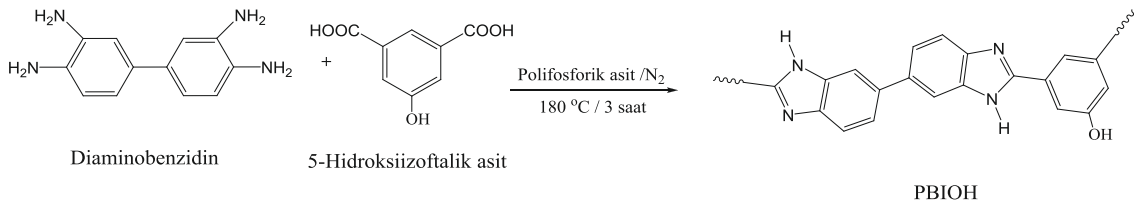
Ultrafiltrasyon membran teknolojisi, gıda, ilaç, biyoteknoloji, saf su üretimi ve atık su arıtımı gibi birçok endüstriyel süreçte geniş uygulama alanına sahiptir [1-4]. Gerek ultrafiltrasyon gerekse diğer membran tekniklerinde, polimerik yapıya sahip membran, besleme suyundan istenilen özelliklere sahip saf su eldesi sürecinde en önemli rolü oynamaktadır. Polimerik membran eldesinde polisülfon, düşük maliyeti, film eldesine uygun olması, yüksek mekanik ve sıkıştırma direnci, üstün kimyasal ve termal kararlılığı, çok geniş pH değerlerinde çalışmaya elverişli olması, geniş gözenek boyutu aralığı ile en çok kullanılan polimerdir [5,6]. Ancak bu avantajlarının yanında, su sevmeyen yapısı ve düşük kirlenme direnci gibi önemli problemlere sahiptir. Su sevmeyen yapıları ve kimyasal veya biyolojik olarak kolay kirlenmeleri nedeniyle membranlarda akış düşüşleri meydana gelmekte ve bu durum ise uygulama basıncında, arıtım süresinde ve enerji sarfiyatında artışa sebep olmaktadır. Dolayısıyla membran araştırmalarındaki en önemli hedef, membranların çeşitli katkı maddeleri ile modifikasyonu sonucunda, ya artırılmış su kalitesinden taviz vermeksizin, membran su akışını artırmak veya en azından azalmadan kalmasını sağlayabilmek, ya da akış miktarını azaltmadan daha iyi düzeyde artırılmış su elde edebilmektir. Böylece arıtım süreci hızlı ve etkili hale getirilebilir ve arıtım maliyeti azaltılabilir [7]. Su sever polisülfon membranların eldesi için, su sever yapı polimerler ile karıştırma ve farklı polimerlerle aşılama gibi çeşitli metotlar geliştirilmiştir. Bu modifikasyon yöntemleri içerisinde, sahip olduğu birçok avantaj sayesinde karıştırma kompozit PSf membranların eldesinde en çok tercih edilen teknik olmuştur.

Poli(2,2'-(m-fenol)-5,5'-benzimidazol) (Pbioh) bir tür polibenzimidazol (PBI) türevidir ve hem proton sağlayıcı (-NH) hem de proton alıcı (-N=) hidrojen bağı kısımlarına sahiptir [8]. Bu proton sağlayıcı ve proton alıcı kısımlar sayesinde Pbioh birçok polimerle homojen şekilde karışabilmektedir. Ayrıca, PBI dengede %15 oranında su adsorplama kapasitesine sahiptir [9], bu durum ise PBI veya türev yapılarının, oldukça su sever bir yapıya sahip olduklarını göstermektedir. Ayrıca yapısındaki OH grubu sayesinde Pbioh, PBI'ya göre daha da su sever bir yapıya sahiptir. Bu özellikler PBI ve PBI türevi polimerik maddeleri, ultrafiltrasyon uygulamaları için umut verici bir katkı malzemesi haline getirmektedir [10]. PSf içerisinde PBI ve PBI türevi çeşitli katkı maddeleri kullanarak, PSf membran sisteminin su sever - organik sever dengesi ve morfolojisi gibi birçok özelliği kolaylıkla değiştirilebilir. Böylece membran performanslarında da iyileştirilmiş daha işlevsel membranlar elde edilebilir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR ve DEĞERLENDİRME

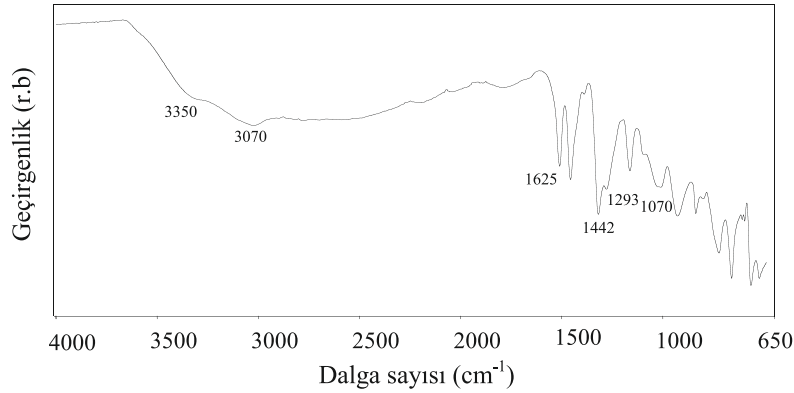
2.1. Pbioh Sentezi ve Karakterizasyonu

Pbioh sentezine ait reaksiyon Şekil 1'de gösterilmiştir. Sentez aşamasında üç boyunlu bir reaksiyon balonunun içerisine polifosforik asit eklenmiş ve sistemin sıcaklığı 120 °C'ye yükseltilmiştir. Balonun boyunlarından bir tanesi uygun şekilde CaCl₂ ile kapatılmış, diğerinden ise sisteme reaksiyon süresince N₂ gazı gönderilmiştir. Sıcaklığın 120 °C'ye ulaşması sonrasında, havanda öğütülerek iyice karıştırılmış 3,3'-Diaminobenzidin ve 5-hidroksiizoftalik asit, sisteme eklenmiştir. Sistemin sıcaklığı 180 °C'ye yükseltildikten sonra, çözelti 3 saat boyunca bu sıcaklıkta karıştırılmıştır. Reaksiyon sonlandırdıktan sonra, balon soğutulmuş ve içerisine bir miktar saf su eklenmiştir. Elde edilen sulu karışım süzülmesi ve asidik haldeki katı elde edilmiştir. Katı üzerine bazik çözelti eklenip bir süre karıştırılarak çözelti hafif asidik (pH: 5-5,5) hale getirilmiş, tekrar süzülmesi, 40 °C'de kurutulmuş ve %58 verimle koyu kahve renkli PBI katkısı elde edilmiştir.



Şekil 1. 3,3'-Diaminobenzidin ve 3-Hidroksiizoftalik asit monomerleri ile Pbioh sentezine ait reaksiyon şeması.

Hazırlanan Pbioh yapısının karakterizasyonunda IR spektroskopisi tekniği kullanılmıştır. Pbioh yapısına ait ATR-FTIR tekniği ile elde edilen spektrum Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2. PBIOH yapısına ait IR spektrumu.

Elde edilen spektrum incelendiğinde, 2400-3500 cm^{-1} arasındaki geniş band karakteristik N-H bağlarına karşılık gelmektedir. $\sim 3070 \text{ cm}^{-1}$ civarındaki küçük pikin varlığı halka üzerindeki aromatik C-H bağlarına ait titreşimlere karşılık gelmektedir. 1625 cm^{-1} 'de gözlenen pik C=N bağlarının gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır [11]. 1442 ve 1293 cm^{-1} dalga sayılarında, benzimidazol halkasına ait, simetrik gerilme titreşimleri ve deformasyonları ile ilgili karakteristik pikler görülmektedir [12]. C-C bağlarına ait titreşimler $\sim 1070 \text{ cm}^{-1}$ civarındaki pik ile doğrulanmıştır [13]. 3350 cm^{-1} 'de görülen zayıf şiddetli pik ise OH bağlarına ait gerilme titreşimlerinden kaynaklanmıştır.

2.2. Membranların Hazırlanması

Ham ve PBIOH katkılı kompozit PSf membranların hazırlanmasında faz dönüşümü metodu kullanılmıştır. Kompozit membran hazırlanması sürecinde, katkı maddeleri ile modifikasyon için, diğer tekniklere göre birçok üstün özellikleri sebebiyle karıştırma tekniği tercih edilmiştir. Membran hazırlama işlemlerinde öncelikle uygun bileşimlerde polimer, gözenek oluşturuucu madde ve katkı maddesi içeren döküm çözeltileri hazırlanmıştır. Ardından, döküm çözeltileri ile faz dönüşümü metodu kullanılarak membranlar elde edilmiştir.

Membran hazırlama çalışmalarının öncesinde geniş bir literatür taraması yapılarak ideal membran polimeri, polimer %'si ve çözücüsü araştırılmıştır. İncelemeler sonucunda hem ultrafiltrasyon hem de ters ozmos destek membranların hazırlanması için en uygun polimerin polisülfon olduğu, en ideal polimer %'sinin de %15-20 arasında olması gerektiği belirlenmiştir. PSf membranların hazırlanmasında en çok kullanılan çözücüler ile yapılan ön denemeler sonucunda ise çalışmaya en uygun çözücünün NMP (N-metil piperidon) olacağına ve gözenek oluşturuucu madde olarak da PEG400 (Polietilen glikol) kullanılmasına karar verilmiştir. Belirlenen koşullar doğrultusunda ham ve PBIOH katkılı polisülfon kompozit membranlar hazırlanmıştır.

Ham membranın hazırlanması için, %17'lik olacak miktarda polisülfon (ortalama molekül ağırlığı 22000 Da) hassas bir şekilde tartılarak alınmış ve uygun miktarda NMP içerisine eklenmiştir. Elde edilen çözelti $60 \text{ }^\circ\text{C}$ de geri soğutucu altında 24 saat karıştırılarak polisülfonun tamamen çözünmesi sağlanmıştır. Ardından çözelti içerisine %10'luk olacak miktarda PEG400 eklenerek 12 saat daha karışması sağlanmıştır. Böylece polimer ve gözenek oluşturuucu madde oranları sırası ile %17 ve %10 olan, ham polisülfon membran döküm çözeltisi hazırlanmıştır.

PBIOH katkılı kompozit membranların hazırlanması için, öncelikle ham polisülfon membran eldesinde hazırlanan oranlarda PSf ve PEG400 içeren membran döküm çözeltisi hazırlanmıştır. Bununla birlikte başka bir balonda belli miktar NMP içerisinde uygun miktarda PBIOH $110 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta geri soğutucu altında 24 saat karıştırılarak çözülmüştür. Daha sonra bu çözelti, toplam çözelti içerisindeki katkı oranı %0,25; 0,5 ve 1,0 olacak şekilde, önceden hazırlanmış olan gözenek oluşturuucu madde, PSf ve NMP içeren çözeltilere eklenmiştir. PSf ile katkı maddesinin tam olarak karışabilmesini sağlamak amacıyla çözelti, $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de geri soğutucu ortamında 24 saat karıştırılmıştır. Böylece PBIOH katkılı membranlara ait döküm çözeltilerinin hazırlanması tamamlanmıştır. Çizelge 1'de hazırlanan membranlara ait döküm çözeltileri bileşimleri verilmiştir.

Membran döküm çözeltilerinin hazırlanmasından sonra faz dönüşümü yöntemi kullanılarak membranlar elde edilmiştir. Faz dönüşümü işlemi için öncelikle döküm çözeltileri geri soğutucu düzeneğinden ayrılmış ve içerisindeki hava kabarcıklarının giderilmesi amacı ile 20 dakika oda sıcaklığında bekletilmiştir. Daha sonra döküm çözeltisinin bir miktarı 20-20 cm boyutlarında temiz bir cam yüzey üzerine dökülmüş ve 200 µm kalınlığında boşluğa sahip film kesme bıçağı kullanılarak filmler elde edilmiş ve cam tabaka hızlı bir şekilde koagülasyon banyosuna yerleştirilmiştir. Bir süre sonra faz dönüşümü gerçekleşmiş ve filmin cam yüzeyinden ayrılarak koagülasyon ortamına geçmesi ile gözenekli membranlar elde edilmiştir. Elde edilen membranlar saf su ile birkaç kez yıkandıktan sonra, karakterizasyon ve performans çalışmaları yapılabilmek üzere saf su içerisinde bekletilmiştir.

Çizelge 1. Hazırlanan membranlara ait döküm çözeltisi bileşimleri.

Membran	Döküm çözeltisi (% k/k)			
	PSf	NMP	PEG400	PBIOH
P0	17	73,0	10	0
O1	17	72,75	10	0,25
O2	17	72,50	10	0,5
O3	17	72,0	10	1,0

2.3. Membranların Karakterizasyonu ve Performans Testleri

Hazırlanan membranların yapısal ve morfolojik karakterizasyonunda genel olarak, IR, SEM, temas açısı, gözeneklilik, ortalama gözenek yarıçapı, denge su içeriği analizleri yapılmıştır. Performans testleri olarak ise saf su akışı, membran su direnci, sıkışma, dışlama, kirlenme direnci testleri gerçekleştirilmiştir.

IR ölçümleri 4000-650 cm⁻¹ aralığında ATR-FTIR tekniği ile Spectrum-100 FTIR spektrometre kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Membranların morfolojileri Carl Zeiss ULTRA Plus SEM cihazı ile yüzey ve enine kesit ölçümleri yapılarak incelenmiştir. Membranlar, SEM görüntüleri alınmadan önce oda sıcaklığında kurutulmuş ve özellikle enine kesit analizlerin yapılabilmesi için sıvı azot içerisinde kırılmıştır. Ardından yüzeyleri platin ile kaplanarak analizler gerçekleştirilmiştir.

Hazırlanan membranların yüzey su severlikleri temas açısı ölçümleriyle, yapının genel su severliği ise denge su içeriği özellikleri ile incelenmiştir. Temas açısı incelemeleri uzantsız damlacık metodu ile KSV Attension temas açısı ölçüm cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Denge su içeriği ve gözeneklilik çalışmaları ise 2x2 cm boyutlarında kesilmiş membran örnekleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu işlem için öncelikle membranlar 24 saat boyunca saf su içerisinde bekletilmiş, ardından kâğıt havlu ile membranların yüzeyleri kurutulmuş ve hızlı bir şekilde tartım alınmış ve bu tartım AI (ıslak ağırlık) olarak kaydedilmiştir. Daha sonra membranlar 40 °C de 24 saat boyunca vakumlu etüvde kurutulmuş ve tekrar tartım alınmış ve sonuç AK (kuru ağırlık) olarak kaydedilmiştir. Kaydedilen bu ağırlık değerleri kullanılarak yüzde denge su içeriği değerleri eşitlik 1'e göre hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Denge Su İçeriği} = \frac{A_1 - A_k}{A_1} \times 100 \quad (1)$$

Bu eşitlikte AI membranın ıslak ağırlığı, AK membranın kuru ağırlığıdır.

Membranların % Gözeneklilik değerleri ise eşitlik 2'ye göre belirlenmiştir.

$$\% \text{ Gözeneklilik} = \frac{A_1 - A_k}{d.v} \times 100 \quad (2)$$

Eşitlik 2'de, AI membranın ıslak ağırlığı, AK membranın kuru ağırlığı, d ıslak membran içerisindeki suyun 298 °K'deki yoğunluğu, V ise membranın hacmidir.

Akış, sıkışma, dışlama ve kirlenme çalışmaları ise kendi tasarımı olan, 17,34 cm² aktif membran çalışma alanına sahip, çapraz akış ultrafiltrasyon hücresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kullanılan ultrafiltrasyon düzeneğine ait şematik gösterim Şekil 3'de verilmiştir.

Akış değerlerinin hesaplanmasında eşitlik 3 kullanılmıştır.

$$J_w = \frac{Q}{A \cdot \Delta t} \quad (3)$$

Eşitlik 3'te, J_w saf su akışı (L/m².sa), Q belli sürede toplanan su miktarı (L), A etkim membran yüzey alanı (m²) ve Δt numune alma süresi (saat)'ni ifade etmektedir. Farklı basınçlardaki akış değerlerinden elde edilen grafiklerin eğimlerinden yararlanarak membran su direnci değerleri belirlenmiştir.

Membranın özellikle dışlama yetenekleri hakkında bilgi sahibi olmak amacıyla gözenek boyutu analizleri de gerçekleştirildi. Gözenek boyutları ile ilgili incelemeler için membranlara ait ortalama gözenek yarıçapları belirlendi. Gözenek yarıçaplarının belirlenmesinde filtrasyon hızı metodu kullanıldı. Bu metot ile gözenek çapı belirlenmesinde, Guerout-Elford-Ferry eşitliği (Eşitlik 4) kullanılmıştır.

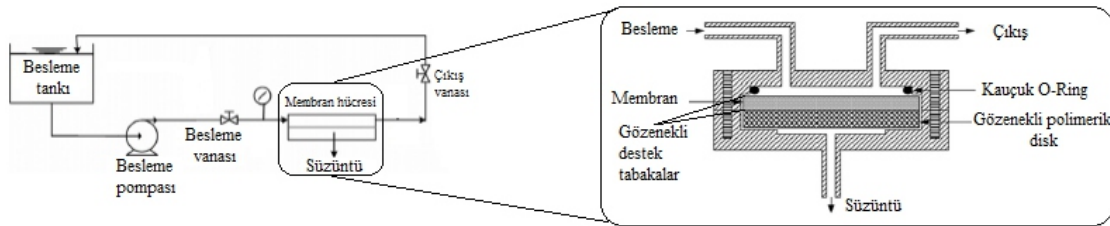
$$r_m = \sqrt{\frac{(2,9-1,75\varepsilon) \times 8\eta l Q}{\varepsilon \times A \times \Delta P}} \quad (4)$$

Yukarıdaki eşitlikte; r_m , membranın ortalama gözenek yarıçapı, ε , membrana ait gözeneklilik değeri, η , suyun 25 °C sıcaklıktaki viskozitesi (8,90x10⁻⁴ Pa.s), l , membran kalınlığı (m), Q , suyun akış hızı (m³/s), A , membran etkin çalışma alanı (m²), ΔP , çalışma basıncı (Pa) değerleridir.

Dışlama çalışmalarında ise ultrafiltrasyon membranları için dışlama çalışmalarında standart olarak kabul edilen bir molekül olan BSA kullanılmıştır. Dışlama yüzdeleri 5'nolu eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$(\%)D = \left(1 - \frac{C_s}{C_b}\right) \times 100 \quad (5)$$

Bu eşitlikte (%D), % dışlama oranı, C_s ve C_b ise sırası ile süzüntü ve besleme çözeltilerine ait derişimlerdir.

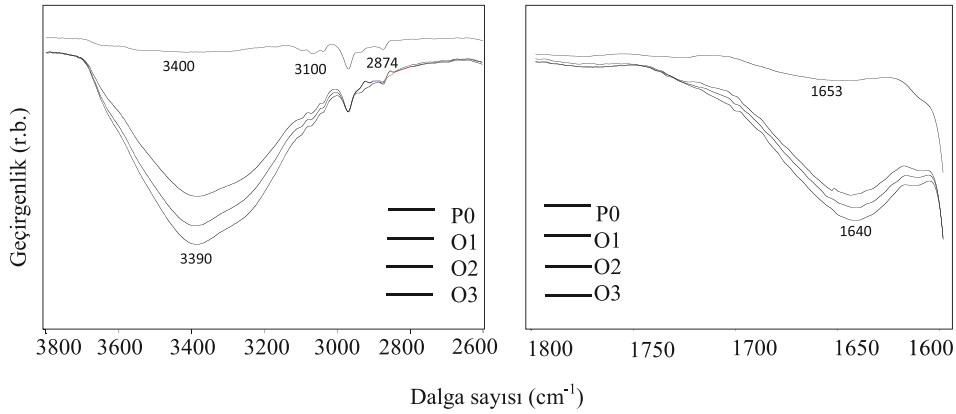


Şekil 3. Çalışmada kullanılan çapraz akış ultrafiltrasyon düzeneğinin şematik gösterimi.

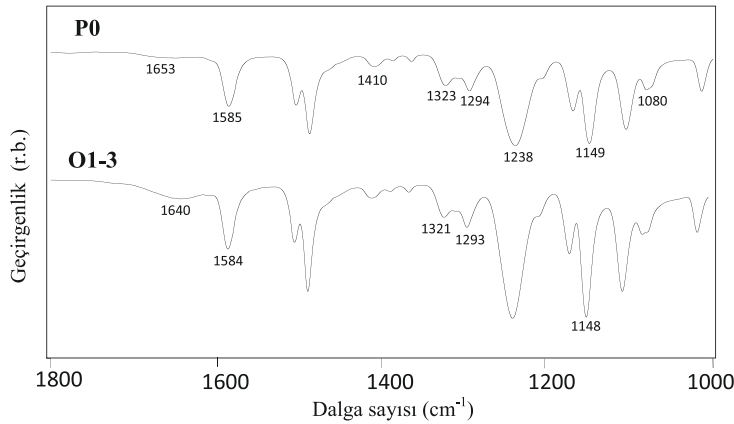
2.3.1. Membranların karakterizasyonu

IR spektrumlarında özellikle, değişen katkı türü ve oranına göre band pozisyonlarında ve şiddetlerinde farklılıkların gözlemlendiği, 3800-2600 ve 1800-1000 cm⁻¹ frekans aralıkları irdelenmiştir. Gözlemlenen değişimler yardımı ile PSF ve PBOH arasındaki etkileşimlerin varlığı incelenmiştir.

PBIOH katkısı varlığında da, 3390 ve 1640 cm^{-1} 'de görülen O-H gerilme ve eğilme titreşimlerine ait band şiddetlerinde, katkı oranı ile orantılı bir artış meydana gelmiştir. Band pozisyonlarının ise ham PSf membrana göre daha düşük frekanslarda olduğu görülmüştür. PBIOH katkılı PSf membranlara ait 1800-1000 cm^{-1} frekans aralığındaki spektrumlar incelendiğinde; katkı maddesi varlığının C-C ve C-O-C bağlarının simetrik gerilme titreşimlerini etkilemediği görülmüştür. C-SO₂-C asimetrik gerilme, S=O gerilme, C-SO₂-C simetrik gerilme ve halka üzerindeki C=C konjuge sistemine ait bandlar ham PSf membrana göre daha düşük frekans değerlerine kaymış ve band pozisyonlarının ise sırası ile 1321, 1293, 1148 ve 1584 cm^{-1} 'de olduğu belirlenmiştir. Ham ve PBIOH katkılı membranlara ait IR spektrumları Şekil 4 ve Şekil 5'te verilmiştir.



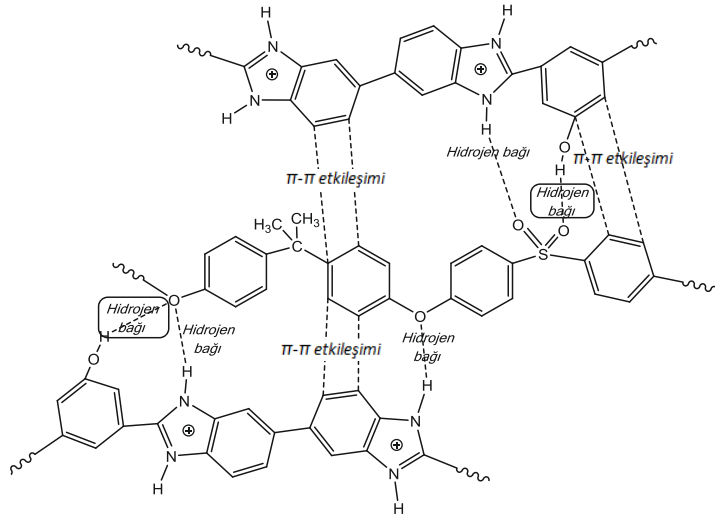
Şekil 4. PBIOH katkılı membranların 3800-2600 ve 1800-1600 cm^{-1} aralığındaki IR spektrumları.



Şekil 5. PBIOH katkılı membranların 1800-1000 cm^{-1} aralığındaki IR spektrumları.

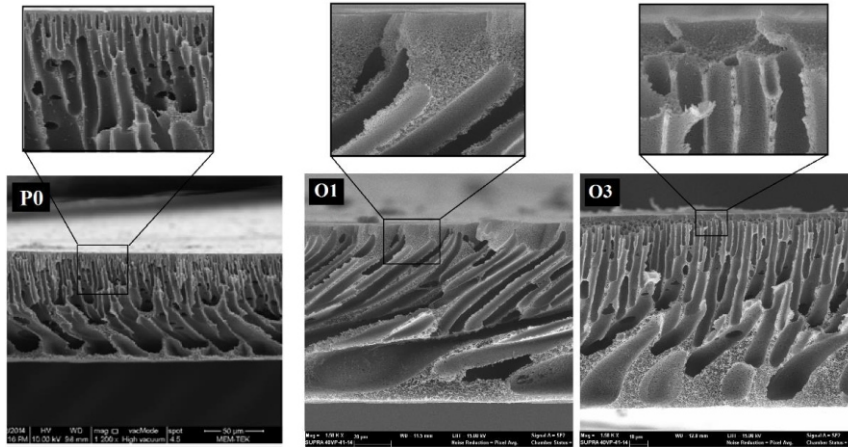
İnfrared spektrumlarında, bazı bağlara ait frekanslarda meydana gelen bazı kaymaların varlığı PBIOH ve PSf yapıları arasında bazı etkileşimlerin var olduğunu göstermiştir. Bu olası etkileşimler Şekil 6'da gösterilmiştir.

PBIOH ve PSf arasında, şekillerde gösterildiği gibi hidrojen bağı ve benzeri diğer etkileşimlerin var olması, PBIOH ile PSf'nin birbirleri ile kolaylıkla etkileşim kurabilecek ve karışabilecek özelliklerde olduğunu göstermektedir. PBIOH yapısının üstün özelliklerinin yanı sıra ve PSf ile karışabilirliklerinin de iyi olması ise kompozit yapıların elde edilmesine elverişli olduklarını göstermiştir. Böylece, PBIOH'ın, PSf membranların yapısına katılarak, daha yüksek su severliğe ve performansa sahip, daha işlevsel kompozit membranların elde edilmesinde kullanılabilecek yapılar oldukları belirlenmiştir.



Şekil 6. PSf ve PBIOH yapıları arasındaki, olası hidrojen bağları ve π - π etkileşimleri.

Şekil 7’de ham ve PBIOH katkılı membranlara ait enine kesit SEM görüntüleri verilmiştir. Verilen görüntüler genel olarak değerlendirildiğinde, ham ve PBIOH katkılı membranların asimetrik membran yapısında olduğu görülmüştür. PBIOH katkılı membranlarda, artan katkı oranı ile birlikte membran döküm çözeltisinin daha su sever hale gelmesi sayesinde, daha yüksek parmaklı gözeneklilik oranına sahip membranların elde edildiği görülmektedir. Düşük oranda katkı içeren membranlarda, faz dönüşümünün hızı üzerine, döküm çözeltisinin yoğunluğundaki artışın etkisi, katkı maddesi sayesinde kazandığı su severlik etkisinden daha yüksektir. Bu durum, membran yapısının daha kısa parmaklı yapı ve daha yoğun süngerimsi yapılardan oluşmasını sağlamıştır. Düşük oranda katkı içeren membranlarda, alt ve üst deri tabakaları, katkı oranı yüksek olan membrana nazaran daha kalındır. O1 membranda 4,5 μ m civarında olan üst deri tabaka kalınlığı, O3 membranda 2,5 μ m seviyelerine düşmüştür.



Şekil 7. Ham ve farklı oranlarda PBIOH içeren PSf membranların enine kesit SEM görüntüleri.

Bu durumun sebebi, PBIOH katkısının, çözücü ve PEG ile diğer katkılarına göre daha kuvvetli etkileşimler kurması ve koagülasyon ortamında, faz dönüşümü sırasında bu maddelerin koagülasyon ortamına çıkışını yavaşlatmasıdır. Parmaklı yapı oranındaki artış ve alt-üst deri tabaka kalınlıklarındaki azalmaların temel sebebinin, yükselen katkı oranı ile döküm çözeltisinin su severliğindeki artışın, çözeltide meydana gelen yoğunluk artışından daha baskın hale gelmesi ve böylece faz dönüşümünün daha kolay ve hızlı gerçekleştiği düşünülmüştür.

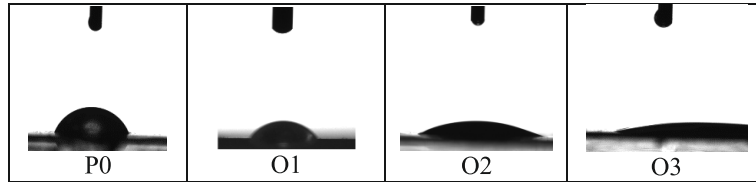
Çizelge 2’de ham ve P BIOH katkılı membranlara ait gözeneklilik, denge su içeriği ve temas açısı incelemelerine ait sonuçlar verilmiştir.

Çizelge 2. Ham ve P BIOH katkılı membranların gözeneklilik, denge su içeriği ve temas açısı analizleri

Membran	Denge Su içeriği (%)	Gözeneklilik (%)	Temas açısı (°)
P0	74,53	62,50	69,60
O1	78,97	73,23	53,70
O2	77,67	81,69	28,60
O3	83,72	83,69	25,40

Çizelge 2’de verilen sonuçlar incelendiğinde, P BIOH katkısının kullanımı ile membran gözeneklilik değerlerinin yükseldiği görülmüştür. Bunun sebebi, yüklü halde bulunan P BIOH’ın PSf zincirleri arasına girerek çapraz bağlar oluşturmasıdır. P BIOH katkısı, yapısındaki OH grubu sayesinde PSf ile kuvvetli etkileşim kurabilme yeteneği kazanmış ve daha yüksek gözeneklilik sağlamıştır. P BIOH katkılı membranların gözeneklilik oranı, ~%84 seviyesine kadar yükselmiştir.

Membranların yüzey su severliğinin aydınlatılması amacıyla temas açıları, genel su severliklerini incelemek amacıyla ise denge su içerikleri belirlenmiş ve değişimler incelenerek değerlendirmeler yapılmıştır. Şekil 8’de verilen resimler ve Çizelge 2’deki veriler, P BIOH katkısının temas açısı üzerinde azaltıcı etki yaptığını göstermiştir. Bu azalmanın sebebi, su sever yapılı P BIOH’ın membran su severliğinde artırıcı etki yapması olduğu belirlenmiştir. Membran yapısının genel su severliğini incelemede kullanılan denge su içeriği verileri ise P BIOH katkısının membran genel su severliklerinde belirgin bir artışa sebep olduğunu göstermiştir.



Şekil 8. Ham ve P BIOH katkılı PSf membranlara ait temas açısı resimleri

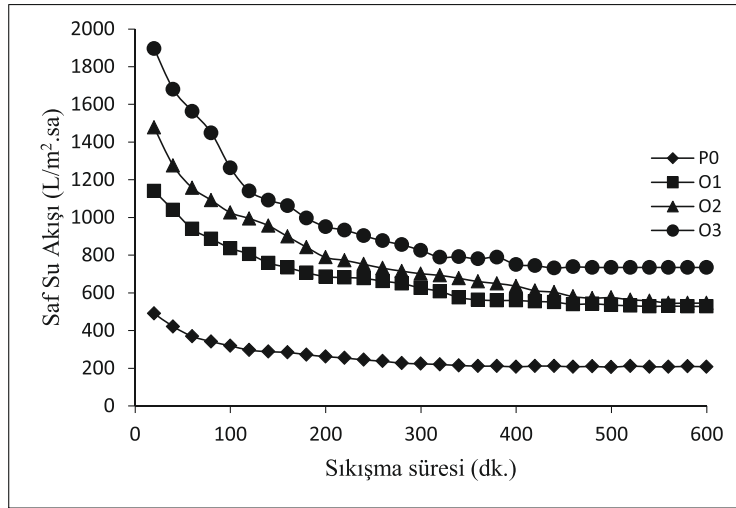
2.3.2. Membranların performans testleri

Hazırlanan tüm membranlar, öncelikle çalışma basıncının üzerindeki, belirli bir basınç altında akış değerleri sabitlenene kadar sıkıştırılmıştır. Daha sonra çeşitli basınçlarda, belirli süre su geçirilerek saf su akışı değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan sıkışma ve su akışı değerleri sayesinde, membran performans özellikleri hakkında bilgi edinilmiştir.

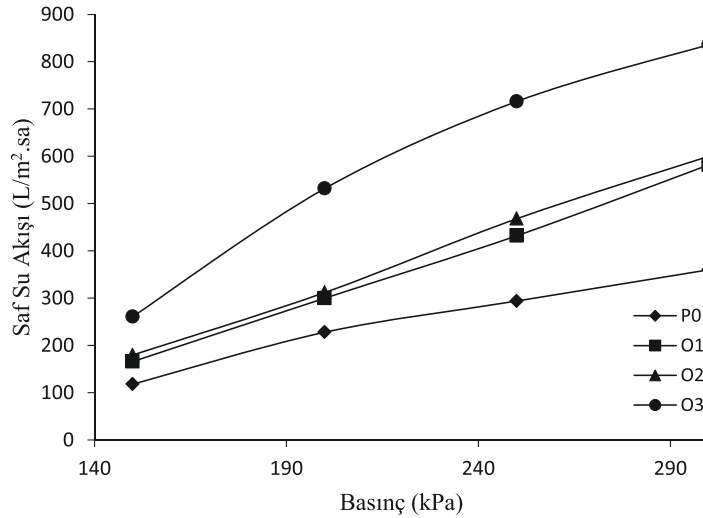
Şekil 9 ve 10’da ham ve P BIOH katkılı membranlara ait sıkışma ve akış eğrileri gösterilmiştir. Şekil 9’da verilen sıkışma eğrilerinde, sıkışma süresince saf su akışlarının azaldığı ve yaklaşık 7 saat gibi bir süre içerisinde sabitlendiği görülmüştür. Bu süreçte, membran ve gözenekler sıkışarak daha yoğun bir hal almıştır. Bu nedenle tam olarak sıkışma tamamlanana kadar, geçen su miktarı sürekli azalmıştır.

Sıkıştırma süreleri boyunca O1, O2 ve O3 membranların akış değerleri sırası ile yaklaşık %61, 54 ve 63 oranlarında azalmıştır. Sıkıştırma sonrasında elde edilen akış değerlerinin ise ham PSf membrana göre oldukça yüksek olduğu görülmüştür (Şekil 10).

Elde edilen sonuçlar, gözeneklilik ve özellikle ortalama gözenek boyutu sonuçlarıyla da doğrulanmıştır



Şekil 9. Ham ve Pbioh katkısı içeren PSf membranların sıkıştırma grafikleri.



Şekil 10. Ham ve Pbioh katkısı içeren PSf membranların akış grafikleri.

Çizelge 3'de ise tüm organik katkılı membranlara ait saf su akışı, su direnci ve ortalama gözenek yarıçapı özellikleri verilmiştir. Çizelgedeki sonuçlar kendi aralarında ve ham PSf membrana ait sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

Çizelge 3. Ham ve PBIOH katkılı membranlara ait akış, su direnci ve gözenek boyutu özellikleri.

Membran	Saf Su akışı (200 kPa) (L/m ² .sa)	Su Direnci (R _m) (m ² sa.kPa/L)	Gözenek yarıçapı (nm)
P0	228	0,61	25,9
O1	300	0,36	26,2
O2	312	0,35	26,0
O3	532	0,26	29,7

Çizelge 3'teki veriler ve şekil 10'daki eğriler incelendiğinde PBIOH katkılı membranların akış değerlerinin ham membrana göre oldukça yüksek olduğu ve katkı miktarı ile arttığı görülmüştür. PBIOH katkılı membranlarda, akıştaki artış O1 ve O2 membranda önemli derecede değildir. O3 membranda ise akış çok hızlı bir şekilde yükselmiş ve 532 L/m².sa değerine ulaşmıştır. Bu artışı etkileyen en önemli faktör PBIOH'ın yapısında bulunan OH grubu sayesinde sahip olduğu yüksek su severlik özelliği ve ortalama gözenek yarıçapındaki artıştır. Membranların sahip olduğu yüksek su severlik sayesinde, su direnci değerleri, artan PBIOH oranı ile azalmıştır (Çizelge 3). Akışı etkileyen diğer önemli faktörler ise yüksek gözenekliliğe ve makro boşluklara sahip parmaklı gözeneklerin varlığı ve alt deri tabakasının artan PBIOH oranı ile daha ince hale gelmesidir.

Çizelge 4. Ham ve PBIOH katkılı membranlara ait çeşitli % BSA dışlama değerleri ve akış geri kazanım oranları (AGO).

Membran	BSA dışlama (%)	AGO
P0	36	78
O1	59	92
O2	47	92
O3	51	95

Hazırlanan membranlara ait BSA dışlama performansları ve akış geri kazanım oranlarına ait veriler Çizelge 4'te verilmiştir. Ham PSf membranın BSA dışlama performansı yaklaşık %36 olarak bulunmuştur. PBIOH katkısı eklenmesi ile dışlama performansında belirgin bir artış meydana gelmiş ve %59 seviyesine ulaşmıştır. Artan katkı oranı ile birlikte membran gözenek boyutlarındaki artış sebebiyle bir miktar düşüş gözlenmiştir. Ancak %1 katkı oranındaki membranda dahi BSA dışlama yüzdesinin ham membrana göre yaklaşık 1,5 kat daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

PBIOH katkılı membranların akış geri kazanım oranları incelendiğinde ham membrana göre oldukça yüksek oldukları ve artan katkı maddesi oranı ile doğru orantılı şekilde yükseldiği belirlenmiştir. Akış geri kazanım oranlarının yükselmesindeki en önemli etken katkı maddesinin su sever yapısı sayesinde, genellikle organik yapıda olan kirlilikler ile membran arasındaki etkileşimin daha zayıf hale gelmesi olduğu düşünülmüştür. Böylece PBIOH katkı maddesinin membran kirlenme direncini artırdığı belirlenmiştir.

3. SONUÇLAR

Bu çalışmada, PBIOH katkı maddesinin, PSf membran çözeltisi içerisine katılması ile daha yüksek su severlik ve gözeneklilik özelliklerine sahip, akış ve dışlama performansları iyileştirilmiş ve kirlenme direnci yüksek, kompozit membranlar hazırlanmıştır. Hazırlanan membranların yapı, morfoloji ve performans özellikleri incelenmiş ve ham PSf membranın özellikleri ile karşılaştırılmıştır.

PBIOH katkılı membranlara ait sonuçlarda da gözeneklilik ve denge su içeriği değerlerinin artan katkı oranı ile düzenli bir şekilde arttığı görülmüştür. Gözeneklilik değerlerindeki artış oranlarının ise O1, O2 ve O3 membranlarda sırası ile %11,9, 17,3 ve 33,9 şeklinde olduğu belirlenmiştir. Denge su içeriği değerleri ise artan PBIOH katkısı ile %83,7 seviyesine kadar yükselmiştir. Membranların temas açıları, PBIOH katkısı varlığında, yapıdaki hidroksil gruplarının su severliği sayesinde, mükemmel seviyede azalmış ve artan katkı oranı ile birlikte 25,4°'ye kadar düşmüştür. Ortalama gözenek yarıçapları artan katkı oranı ile az da olsa yükselmiştir. Akış özelliklerini incelediğimizde, ham PSf membrana göre, O1 ve O2 membranlarda sırası ile 1,32 ve 1,37 kat daha yüksek akış değerleri elde edilirken, O3 membranda akış oldukça artmış ve 2,33 kat daha yüksek hale gelmiştir. BSA dışlama performanslarının ise ham PSf membrana göre yüksek ancak PBI katkılı membranlara göre düşük seviyededir. O1 membranda yaklaşık %59 seviyesinde olan dışlama O3 membranda %51 seviyesine gerilemiştir. Dışlama performansındaki bu düşüşün, membran üst deri kalınlığındaki azalmadan kaynaklandığı belirlenmiştir. Akış geri kazanım oranları ise düşük oranda katkı içeren membranlarda %92 seviyesinde iken katkı oranı artışı ile %95 seviyelerine yükselmiştir. Böylece PBIOH katkısının PSf membran yapısına eklenmesi ile membrana oldukça yüksek seviyelerde su severlik kazandırılabilirdiği belirlenmiştir. Ayrıca, özellikle yüksek katkı oranlarında, oldukça yüksek akış ve akış geri kazanım oranları elde edilmiş dolayısıyla kirlenme direnci de önemli derecede iyileşmiştir.

Genel olarak değerlendirildiğinde, PBIOH katkısı kullanılarak, ham PSf membrana göre daha su sever, daha yüksek akış ve dışlama performansına sahip, daha yüksek kirlenme dirençli, düşük maliyetli ve dolayısıyla da işlevsel ve kullanışlı membranlar elde edilmiştir.

KAYNAKÇA

- [1] Cassano, A., Conidi, C. and Drioli, E., Physico-chemical parameters of cactus pear (*Opuntia ficus-indica*) juice clarified by microfiltration and ultrafiltration processes, *Desalination*, 250, 1101-1104 (2010).
- [2] Urtiaga, A.M., Pérez, G., Ibáñez, R. and Ortiz, I., Removal of pharmaceuticals from a WWTP secondary effluent by ultrafiltration/reverse osmosis followed by electrochemical oxidation of the RO concentrate, *Desalination*, 331, 26-34 (2013).
- [3] Kumar, R., Isloor, A.M., Ismail, A.F. and Matsuura, T., Performance improvement of polysulfone ultrafiltration membrane using N-succinylchitosan as additive, *Desalination*, 318, 1-8 (2013).
- [4] Zhang, W., Huang, G., Wei, J. and Yan, D., Gemini micellar enhanced ultrafiltration (GMEUF) process for the treatment of phenol wastewater, *Desalination*, 311-31-36 (2013).
- [5] Ma, Y., Shi, F., Wang, Z., Wu, M., Ma, J. and Gao, C., Preparation and characterization of PSf/clay nanocomposite membranes with PEG 400 as a pore forming additive, *Desalination*, 286, 131-137 (2012).
- [6] Kalaiselvi, G., Maheswari, P., Balasubramanian, S. and Mohan, D., Synthesis, characterization of polyelectrolyte and performance evaluation of polyelectrolyte incorporated polysulfone ultrafiltration membrane for metal ion removal, *Desalination*, 325, 65-65 (2013).
- [7] Matin, A., Khan, Z., Zaidi, S.M.J. and Boyce, M.C., Biofouling in reverse osmosis membranes for seawater desalination: Phenomena and Prevention, *Desalination*, 281, 1-16 (2011).
- [8] Xing, D.Y., Chan, S.Y. and Chung, T.S., Fabrication of porous and interconnected PBI/ P84 ultrafiltration membranes using [EMIM]OAc as the green solvent, *Chem. Eng. Sci.*, 87, 194-203 (2013).
- [9] Wang, Y., Gruender, M. and Chung, T.S., Pervaporation dehydration of ethylene glycol through polybenzimidazole (PBI)-based membranes, *Journal of Membrane Science*, 363, 149-159 (2010).
- [10] Eren, E., Sarihan, A., Eren, B., Gumus, H. and Kocak, F.O., Preparation, characterization and performance enhancement of polysulfone ultrafiltration membrane using PBI as hydrophilic modifier, *Journal of Membrane Science*, 475, 1-8 (2015).
- [11] Ogunlaja, A.S., Sauyoy, C., Torto, N., Tshentu, Z.R., Design, fabrication and evaluation of intelligent sulfone-selective polybenzimidazole nanofibers, *Talanta*, 126, 61-72 (2014).

- [12] Huang, J.Y., Xue, J.M., Xiang, K.W., Sun, S.D., Zhao, C.S., Surface modification of polyethersulfone membranes by blending triblock copolymers of methoxyl poly(ethylene glycol)-polyurethane-methoxyl poly(ethylene glycol), *Colloid Surf B*, 88, 315-24 (2011).
- [13] Lee, W-J., Kim, K., Khan, S-B., Han, P., Seo, J., Jang, W., Han, H., Synthesis, Characterization, and Thermal and Proton Conductivity Evaluation of 2,5-Polybenzimidazole Composite Membranes, *Hindawi Publishing Corporation Journal of Nanomaterials*, 2014, Article ID 460232, (2014).