

Gümüş Nanoparçacık (AgNP) İçeren Polimerik Nanokompozit Düz Plaka Membranların Üretilmesi ve Karakterizasyonu

Benan YAZICI-KARABULUT^{*1}, Derya Yüksel İMER², Mehmet KİTİŞ³, İsmail KOYUNCU²

^{*1} Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Harran Üniversitesi, Şanlıurfa, Türkiye

² Çevre Mühendisliği Bölümü, İnşaat Fakültesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye

³ Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, Türkiye

^{*1} benanyazici@harran.edu.tr, ² imerd@itu.edu.tr, ³ mehmetkitis@sdu.edu.tr, ² koyuncu@itu.edu.tr

(Geliş/Received: 10/07/2018;

Kabul/Accepted: 11/02/2019)

Özet: Membran proseslerindeki en önemli sorunlardan bir tanesi de membran kirlenmesidir. Membranlarda oluşan kirlilik membranların işleyişini olumsuz yönde etkilemekte ve filtrasyon performansını da sınırlandırmaktadır. Kirliliğin önlemesi amacıyla membranların üretim aşamasında modifiye edilmeleri gerekebilmektedir. Bu çalışma kapsamında da literatür bilgilerinden edinilen öngörü ve nanoteknoloji alanındaki gelişmelere bağlı olarak membranların gümüş (AgNP) nanoparçacık ilavesiyle üretilmesi, membranların ayrıntılı karakterizasyonu ve üretilen bu membranların laboratuvar ölçekli sistemlerde uzun süreli filtrasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneyler iki aşamada yapılmıştır. İlk olarak, literatürde membran biyoreaktörlerde en çok kullanılan membran polimerlerinden olan polietersülfon (PES) ve polivinilidenflorid (PVDF) polimeri seçilerek membran dökümü gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada yine bu polimerler ile aynı şartlarda farklı oranlarda gümüş nanoparçacık (AgNP, %0.4, %0.8 ve %1.2) ile de membran üretimi optimize edilmiş ve en uygun AgNP oranı seçilmiştir. İkinci aşamada, seçilen AgNP oranında üretilmiş nanokompozit membranların laboratuvar ölçekli klasik filtrasyon sisteminde gerçek aktif çamur ortamında performansları belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Polietersülfon, polivinilidenflorid, gümüş nano-parçacık, membran sentezi, karakterizasyon.

Production and Characterization of Polymeric Nanocomposite Flat Sheet Membranes Containing Silver Nano-Particles (AgNP)

Abstract: One of the most important problems in membrane processes is membrane fouling. The pollution in the membranes adversely affects the operation of the membranes and limits the filtration performance. In order to prevent pollution, the membranes may need to be modified during the production process. In this study, production of the membranes with silver (AgNP) nanoparticles, detailed characterization of the membranes and long-term filtration experiments were performed at lab-scale membrane system. The experiments were performed at two stages. Initially, the most commonly used polymers of polyethersulfone (PES) and polyvinylidene fluoride (PVDF) at the membrane bioreactors were selected and the membrane casting was performed. In this stage, also membrane production was optimized with the same polymers and conditions but different silver nanoparticle ratio (AgNP, 0.4%, 0.8% and 1.2%) and the optimum silver nanoparticle ratio was selected. At the second stage, the nanocomposite membranes produced with optimum AgNP ratio were tested with real activated sludge at the lab-scale conventional filtration system.

Key words: Polyethersulfone, polyvinylidene fluoride, silver nano-particles, membrane synthesis, characterization.

1. Giriş

Arıtma sistemlerinde membran proseslerinin kullanılmasındaki en büyük sorun membran kirlenmesidir. Son 20 yılda literatürde membran sistemleri ile ilgili olarak birçok çalışma yapılmıştır. Kirlenme, membran yüzeyinin veya gözeneklerinin askıda katı maddeler, partiküller veya kolloidler tarafından kontrolsüz bir şekilde tıkanmasıdır. Membranlardaki tıkanma membran filtrasyon performansını sınırlandırır. Dolayısıyla, birim transmembran basıncına karşılık membrandan geçen akının, dolayısıyla da, birim membran alanı başına artırılmış temiz su üretiminin azalmasına neden olur. İçme suyu veya doğal sularda kullanılan membran sistemlerinde, kirlenmeye kolloidal maddeler sebep olurken, atıksu arıtımında özellikle aktif çamur sistemine entegre edilen membran sistemlerinde (membran biyoreaktör-MBR) kirlenmeye hem bakteriyel hücreler hem de hücre dışına salgılanan kolloidal maddeler sebep olur. Son 1-2 yılda kirlenme ile ilgili çalışmalar membran materyalinin özelliklerinin kirlenmeyi önleyecek şekilde modifiye edilmesine doğru yönelmiştir. Bu konuda yapılan

* Sorumlu yazar: benanyazici@harran.edu.tr. Yazarların ORCID Numarası: ¹ 0000-0002-0140-204X, ² 0000-0003-3023-4556, ³ 0000-0002-6836-3129, ² 0000-0001-8354-1889

çalışmalarda kendi içinde bölümlere ayrılmıştır. Bunlar, ticari membranların yüzey özelliklerinin fiziksel veya kimyasal yöntemler ile değiştirilmesi ve membran yüzeyinin çeşitli ara malzemeler ile kaplanması ve çeşitli ek maddeler ile membran üretimidir. Şu ana kadar membran özelliklerinin değiştirilmesi ile ilgili yapılan bu çalışmalar olumlu sonuçlar vermiştir. Ananth ve diğerleri tarafından yapılan bir çalışmada PES membranlarda n-Ag kullanılarak bakteri kaynaklı membran tıkanması önlenmiş ve hidrofiliğin arttığı gözlemlenmiştir [1]. Yine aynı şekilde Chen ve diğerleri tarafından yapılan bir diğer çalışma sonuçlarına göre AgNP eklenmiş PVDF membranların hidrofiliği artmıştır. Ayrıca mekanik dayanımları ve yapıları üzerinde güçlü bir etkiye sebep olmuştur [2].

Membranlarda biyokirlenme, nanoparçacıkların antibakteriyel özellikleri kullanılarak önenebilir. Polimerik membranlarda tıkanmanın azaltılması amaçlı kullanılan Ag nanoparçacığı antibakteriyellere tipik bir örnektir. Bununla birlikte Ag nanoparçacığının bir dezavantajı yalnızca iyonik formunun antibakteriyel özellik göstermesidir, bu nedenle membranın yapısına bağlı olan gümüş salınımı mekanizması çok belli olmadığından verimli filtrasyon süresinin önceden belirlenememesidir. Zodrow ve diğerleri tarafından yapılan bir çalışmada, Ag nanoparçacığın antibakteriyel etkiye ek olarak membran yüzeyinde bakteri oluşumunun engellediğini ve biyofilm oluşumunun azalttığını gözlemişlerdir [3]. Bu çalışmanın sonuçları, Taurozzi ve diğerleri tarafından yapılan, gümüş kaybının biyofilm oluşumunu engellemedeki potansiyel avantajını keşfettikleri araştırmayı doğrular niteliktedir [4].

Çalışma kapsamında AgNP ile üretilmiş polimerik nanokompozit membranların ayrıntılı karakterizasyonu (temas açısı, geçirgenlik, gözenek boyutu, yüzey yükü, pürüzlülük, mekanik dayanım ve SEM) üzerine çalışmalar yürütülmüştür. Bu aşamadaki deneyler en az üç kere tekrar edilmiş ve deneyler sonunda geçirgenlik değeri ultrafiltrasyona yakın, hidrofiliği yüksek ve pürüzlülüğü düşük membranlardaki AgNP oranları belirlenmiştir.

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Kullanılan Kimyasallar

Deneyler sırasında kullanılan solvent, polimer ve nanoparçacık marka ve kodları Tablo 1’de verilmiştir. Kullanılan kimyasallarda ekstra saflaştırma işlemi yapılmamıştır.

Tablo 1. Deneylerde kullanılan kimyasalların marka ve kodları

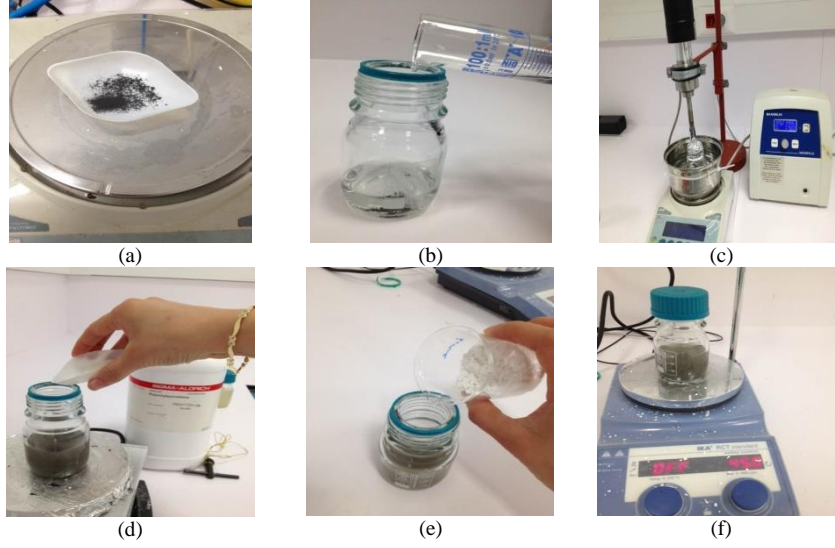
Kimyasal adı	Marka	Kod
Polietersülfon (PES, Mw=55000 Da)	BASF	1/13/392941
Polivinilidenflorid (PVDF, Mw=300000 Da)	Solvay	6020/1001
Polivinilpirolidon (PVP, Mw=40000 Da)	Sigma-Aldrich	101080228
1-Metil 2-pirolidon (NMP)	Sigma-Aldrich	328634
Gümüş nanoparçacık (Ag, 35 nm)	NanoAmor	0476JY

2.2. Saf ve Nanopartiküllü Polimer Çözeltilerinin Hazırlanması

Saf membran çözeltileri; polimer, PVP (gözenek oluşturucu kimyasal) ve solventten oluşur. Üçlü kimyasalın oranları 14/8/78 (% , m/m) olarak sabit tutulmuştur. Saf membran çözeltilerinin hazırlanmasında, ilk olarak PVP kimyasalı solvent içerisine konulmuş ve manyetik karıştırıcıda yaklaşık 20 dk karıştırılarak tamamen çözülmesi sağlanmıştır. Membran çözeltileri oda sıcaklığında hazırlanmıştır. PVP’nin solvent içerisinde tamamen çözünmesinin ardından polimerler eklenmiş ve tamamen homojen bir karışım elde etmek için 24 sa manyetik karıştırıcıda karıştırılmaları sağlanmıştır. Membran dökümü yapılmadan önce bu çözeltiler 20 dk ultrasonikasyon banyosunda bekletilmişlerdir.

AgNP katkılı nanokompozit membranların çözeltilerinin hazırlanmasında AgNP oranları ağırlıkça yüzde olarak (% ağırlık) hesaplanmıştır. AgNP oranları tüm membranlarda %0.4, 0.8 ve 1.2 olacak şekilde ayarlanmıştır. Membran çözeltilerinin hazırlanmasında polimer, PVP ve solvent oranları sabit tutulmuş, AgNP miktarları değiştirilmiştir.

Nanoparçacıklı membran çözeltilerinin hazırlanmasına ait örnek fotoğraflar Şekil 1’de verilmiştir.



Şekil 1. Nanokompozit membranlar için çözelti hazırlama aşamaları

Çözeltilerin hazırlanmasında, ilk olarak AgNP'nin belirlenen miktarlarda tartımı yapılmıştır (a), sonrasında solvent içerisine konulmuş (b) ve sonikasyon probu ile 20 dk nanoparçacığın tamamen çözünmesi sağlanmıştır (c). Nanokompozit membranların birbirleriyle karşılaştırılabilmesi için membran çözeltilerin hazırlanmasında bütün nanoparçacıklar aynı miktarlar da seçilmiştir. AgNP çözüldükten sonra, PVP eklenmiş (d, e) ve manyetik karıştırıcıda yaklaşık 20 dk karıştırılarak PVP'nin de tamamen çözülmesi sağlanmıştır (f). PVP ve nanoparçacık solvent içerisinde tamamen çözünmesinin ardından polimerler eklenmiş ve tamamen homojen bir karışım elde etmek için 24 sa manyetik karıştırıcıda karıştırılmaları sağlanmıştır. Membran dökümü yapılmadan önce bu çözeltiler de saf membranların çözeltilerine benzer şekilde 20 dk ultrasonikasyon banyosunda bekletilmişlerdir.

2.3. Saf ve Nanokompozit Düz Plaka Membranların Laboratuvar Ölçeğinde Dökümü

Düz plaka halinde saf ve nanokompozit membranların dökümünde evre dönüşüm (phase inversion) yöntemi kullanılmıştır. Saf ve nanokompozit membranların döküm işlemleri aynı şartlar altında gerçekleştirilmiştir. Membran dökümünde ilk olarak homojen dağılımı sağlanmış membran çözeltisi cam yüzey üzerine belirli hacimde dökülmüş ve dökme bıçağı (casting knife, Sheen marka) sabit kalınlığa ayarlanarak bu çözeltinin üzerine yerleştirilmiştir. Ardından laboratuvar ölçekli dökme makinesinin (Sheen, Automatic film applicator) gerekli ayarlamaları yapılarak sabit hızda (100 mm/s) cam yüzeyinde polimer film oluşturulmuştur. Bu esnada oluşturulmak istenen membranın özelliğine bağlı olarak polimer filmler belirli bir solvent buharlaşma süresinde bekletilmişlerdir. Bu çalışmada buharlaşma süresi 10 sn olarak sabit tutulmuştur. Buharlaşmanın ardından polimer filmlerinin olduğu camlar destile suyun bulunduğu koagülasyon banyosuna daldırılmışlardır. Bu esnada en az 5 dk membranın oluşması beklenmiş ve ardından oluşan membranlar destile suyun bulunduğu temiz bir kaba aktarılmışlardır. Biyolojik büyümenin olmaması ve reaksiyona girmeyen polimer veya solventin membrandan uzaklaşması için üretilen membranlar en az 1 hafta süre ile + 4 °C'de soğuk odada saklanmışlardır.

2.4. Membran Karakterizasyon Teknikleri

Üretilen saf ve nanoparçacıklı membranlar yaklaşık 1 hafta soğuk odada bekletildikten sonra karakterizasyon deneylerine başlanmıştır. Karakterizasyon deneylerinden önce membranların kalınlıkları mikrometre yardımı ile hassas bir şekilde ölçülmüş kalınlığı yaklaşık 180-200 µm aralığında olan membranlar deneylerde kullanılmak üzere seçilmişlerdir.

Karakterizasyon deneylerinde Sterlitech HP4750 marka manyetik karıştırıcı (membran yüzeyinde çapraz akış yaratmak amacıyla) klasik filtrasyon hücresi kullanılarak geçirgenlik ve aktif çamur performansları belirlenmiştir. Membranların geçirgenlik değerleri (R) birim basınç ve zamanda, birim membran alanında geçen su miktarı olarak tanımlanmaktadır. Aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır;

$$R = \frac{J}{\Delta P} \quad (1)$$

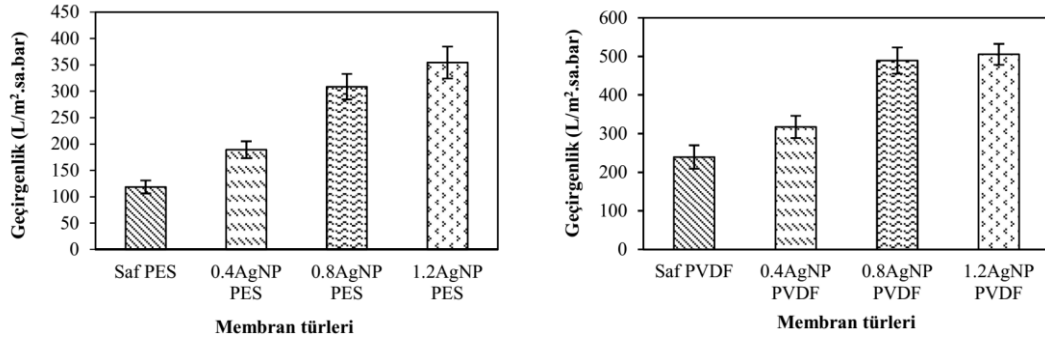
R: Geçirgenlik, L/m²sa.bar, J: Akı, L/m²sa, ΔP: Basınç, bar

Membranların ıslanabilirliğinin bir göstergesi olan hidrofilik veya hidrofobik özelliğin ölçümü için KSV Attension marka Theta model temas açısı cihazı kullanılmış ve damlatma yöntemi ile ölçümler gerçekleştirilmiştir. Saf ve nanoparçacıklı membranların yüzey yükleri Anton Paar marka Surpass model elektrokinetik ölçer ile ölçülmüştür. DMS6100 Dynamic Mechanical Spectrometer (200 Hz) Module cihazı kullanılarak membranların mekanik dayanımlılığı ölçülmüştür. Porometre ölçümlerinde Quantachrome Enstruments Porometer 3G zh cihazı kullanılmıştır. Membranların yüzey özelliklerinin gözlenmesi amacıyla FEI marka Quanta Feg250 model SEM cihazı ve pürüzlülük değerinin belirlenmesi için de Zygo New View 7100 optik profilometre cihazı kullanılmıştır. Numunelerdeki toplam gümüş konsantrasyonunu belirlemek için Perkin-Elmer (Norwalk, CT) Optima 3000 DV Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer (ICP-OES) marka ICP cihazı kullanılmıştır.

3. Tartışma

3.1. Geçirgenlik Deneyi Sonuçları

Membranların geçirgenlik değeri farklı basınçlarda elde edilen saf su akılarından hesaplanmıştır. Saf ve nanokompozit PES ve PVDF membranların geçirgenlik değerleri en az üç membranda ölçülmüş ve sonuçlar grafiksel olarak ortalama ve standart sapma değerleri ile verilmiştir. Saf ve nanokompozit PES ve PVDF membranların geçirgenlik değerleri Şekil 2’de verilmiştir. Saf PES membranın geçirgenlik değeri 118 ± 12 L/m²sa.bar olarak bulunmuş iken AgNP eklenmesinin ardından geçirgenlik değerleri AgNP oranına bağlı olarak, 0.4AgNP için 189 ± 16 L/m²sa.bar, 0.8AgNP için 308 ± 24 L/m²sa.bar ve 1.2AgNP için ise 354 ± 30 L/m²sa.bar olarak bulunmuştur. AgNP eklenmesi ve oranının artırılması ile Saf PES membranın geçirgenlik değeri önemli oranda artmıştır. AgNP eklenmesiyle Saf PES membranların saf su akılarındaki artış Huang ve diğerleri tarafından da belirtilmiştir [5]. Benzer şekilde Zhang ve diğerleri de AgNP ile PES-UF membran üretimi yapmışlar ve saf su akılarının AgNP eklenmesiyle ve artan AgNP oranlarında arttığını gözlemlemişler ve bunu membranların hidrofilikliğinin artmasından kaynaklandığını belirtmişlerdir [6].



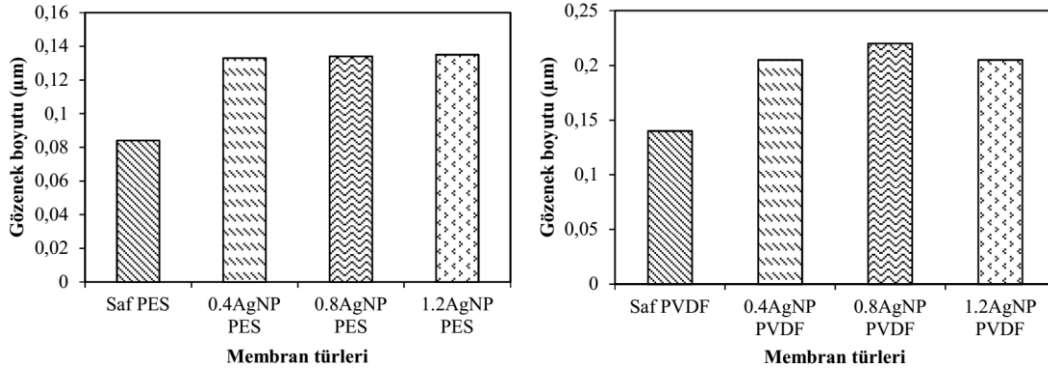
Şekil 2. AgNP içeren PES ve PVDF membranların geçirgenlik değerleri

Saf PVDF membranın geçirgenlik değeri 239 ± 30 L/m²sa.bar olarak bulunmuş iken AgNP eklenmesinin ardından geçirgenlik değerleri AgNP oranına bağlı olarak, 0.4AgNP için 317 ± 29 L/m²sa.bar, 0.8AgNP için 489 ± 34 L/m²sa.bar ve 1.2AgNP için ise 505 ± 27 L/m²sa.bar olarak bulunmuştur. AgNP eklenmesi ve artan AgNP oranlarında Saf PVDF membranın geçirgenlik değeri artmıştır. Literatürde AgNP-PVDF membran üretiminin yapıldığı yayınlardaki geçirgenlik değerlerinin değişimlerine bakıldığında, Li ve diğerleri AgNP’yi PAA (poliakrilik asit) ortamında PVDF membranın yüzeyine tutuklamışlar ve geçirgenlik değerlerinin bu işlem sonrasında azaldığını bulmuşlardır [7]. Yapılan bir diğer çalışmada ise yine AgNP’yi PVDF membranın yüzeyine tutuklamışlar ve 1 barda ölçtükleri saf su akı değerlerinin Saf PVDF membranda 36.4 ± 0.9 L/m²sa olduğunu, AgNP eklenmesiyle bu değerlerin 54.0 ± 0.8, 82.4 ± 0.6 ve 108.6 ± 0.7 L/m²sa’ya çıktığını

gözlemlenmişlerdir. Bu artışı membran hidrofiliğinin artmasının membran yapısı içerisindeki su moleküllerinin hareketini arttırdığını ve bununla suyun geçirgenliğini arttırmasıyla açıklamışlardır [8].

3.2. Porometre Sonuçları

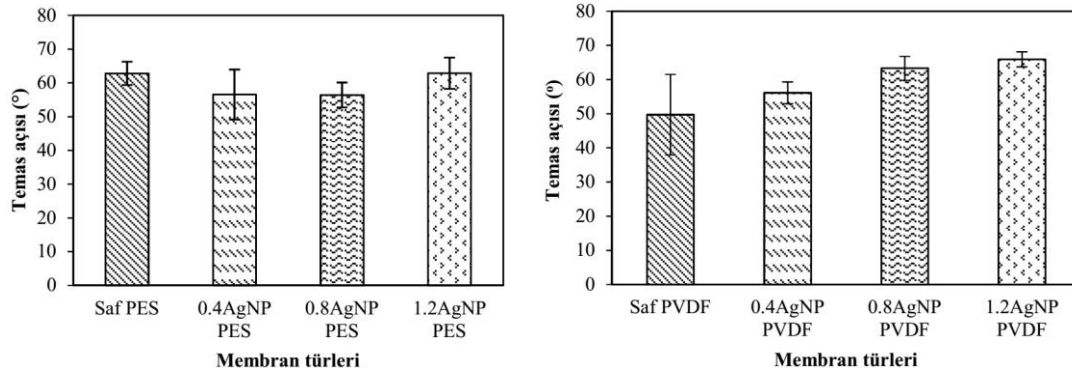
Orijinal grafikte kümülatif gözenek sayısının %50'lik değerine denk gelen yerdeki gözenek çapı dikkate alınarak membranların gözenek boyutu değerleri bulunur. Saf ve nanokompozit PES ve PVDF membranlardaki gözenek boyutu değişimi Şekil 3'de verilmiştir. Buna bağlı olarak Saf PES membranlardaki gözenek boyutu değeri ~ 0.082 μm bulunmuş olup diğer nanokompozit PES membranlara göre daha düşük bir değere sahip olmuştur. Bunun sebebi ise PES membranlara AgNP eklenmesinin gözenek boyutu değerinin artmasında olumlu bir etkiye sahip olmasıdır. Nanokompozit PES membranlar arasında ise AgNP oranının artması gözenek boyutu değerinde çok fazla bir değişikliğe sebep olmamıştır. Gözenek boyutu değerleri, 0.4AgNP için 0.133 μm , 0.8AgNP için 0.134 μm , 1.2AgNP için ise 0.135 μm olarak bulunmuştur.



Şekil 3. PES ve PVDF membranlar için gözenek boyutu değerleri

3.3. Temas Açısı Sonuçları

Üretilen PES ve PVDF polimerli saf ve nanokompozit membranların temas açısı ölçüm sonuçları Şekil 4'de grafiksel olarak verilmiştir. Temas açısı değerlerine bakıldığında Saf PES membranlara AgNP eklenmesi ve eklenen AgNP oranlarının arttırılması temas açısı değerlerini değiştirmemiştir. Basri ve diğerlerinin AgNP-PES nanokompozit membranlar üzerine yapmış oldukları çalışmada AgNP'nin membranların hidrofiliğini arttırdığını ve bu artışı, Ag nanopartiküllerinin Saf PES membranın yüzey gerilimini azaltarak suyun membran yüzeyinde daha iyi yayılmasını sağlamasıyla açıklamışlardır [9]. Benzer şekilde yapılmış bir diğer çalışmada PES membrana Ag eklenmesinin temas açısı üzerine olan etkilerini incelemişler ve Ag eklenmesiyle membran hidrofiliğinin arttığını görmüşlerdir. Bunun sebebinin ise Ag'nin su molekülleri ile olan çekim kuvvetinin artması olarak açıklamışlardır [1].

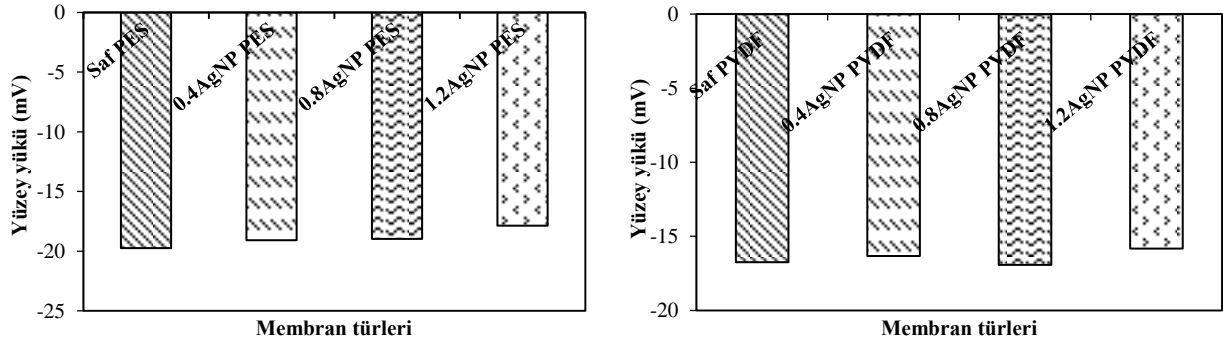


Şekil 4. AgNP içeren PES ve PVDF membranların temas açısı değerleri

PVDF polimerli membranların temas açısı değerlerine bakıldığında AgNP'nin Saf PVDF membrana oranla AgNP içeren membranların temas açısı değerlerini arttırdığı gözlenmiştir. Artan AgNP oranlarında temas açısı değerlerinin artması dolayısıyla hidrofobik özelliğin arttığı şeklinde yorumlanabilir. Literatürde AgNP-PVDF membran üretiminin yapıldığı yayınlardaki temas açısı değerlerinin değişimlerine bakıldığında, De Gusseme ve diğerlerinin yaptığı çalışmada PVDF membranların temas açısı değerlerine bakılmış ve membranlara eklenen Ag miktarının artmasıyla membran hidrofobikliğin arttığı, bu sayede de temas açısı değerlerinin giderek artış gösterdiği görülmüştür [10].

3.4. Yüzey Yükü Sonuçları

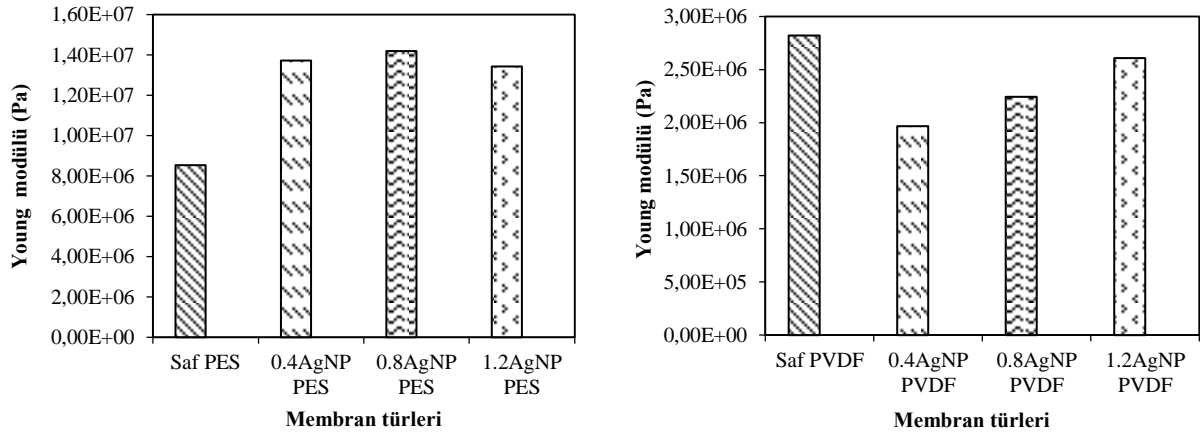
Şekil 5'de AgNP içeren membranların yüzey yükü ölçüm sonuçları verilmiştir. Saf PES ve PVDF membranlara AgNP eklenmesi ve membranlardaki AgNP oranlarının artırılması membranların yüzey yükü üzerinde bir etkiye sahip değildir. AgNP normal şartlarda 0 değerlidir. Polimer içerisine girdiğinde ve suyla temas ettiğinde ise Ag^+ olarak iyonlaşabilir. PES membranlarda bu iyonlaşmanın meydana gelmesi bu membranlarda yüzey yükünün azalmasına diğer bir deyişle pozitif doğru gidişe neden olmuştur.



Şekil 5. AgNP içeren PES ve PVDF membranların yüzey yükü ölçüm sonuçları

3.5. Mekanik Dayanımlılık Sonuçları

Polimerik membranlara gümüş eklenmesinin membran yapıları ve mekanik dayanımları üzerinde oldukça güçlü bir etkiye sahip olduğu da literatür bilgisi tarafından desteklenmektedir [2]. Şekil 6'da AgNP içeren PES ve PVDF membranların young modül değerleri verilmiştir. AgNP eklenmesi ile PES membranların young modül değerleri artmıştır. Artan AgNP oranlarında ise young modül değerinde çok fazla bir değişim olmamıştır. AgNP eklenmesi ile PVDF membranların young modül değerleri ilk AgNP oranında önce bir miktar azalışa sonra ise artışa sebep olmuştur. Bu farklılık AgNP'nin PVDF membranlarda diğer membranlara göre daha farklı konumlandığını gösterir.



Şekil 6. AgNP içeren PES ve PVDF membranların young modül değerleri

Polimerler ile hazırlanmış tüm gümüş içeren membranlar Saf PVDF membranlara göre daha yüksek mekanik dayanıma ve uzama oranına sahiptir. Genellikle, PVDF ile üretilen membranlarda mekanik dayanımın azalması, PVDF'in kristallik derecesindeki azalışa fayda sağlaması içindir.

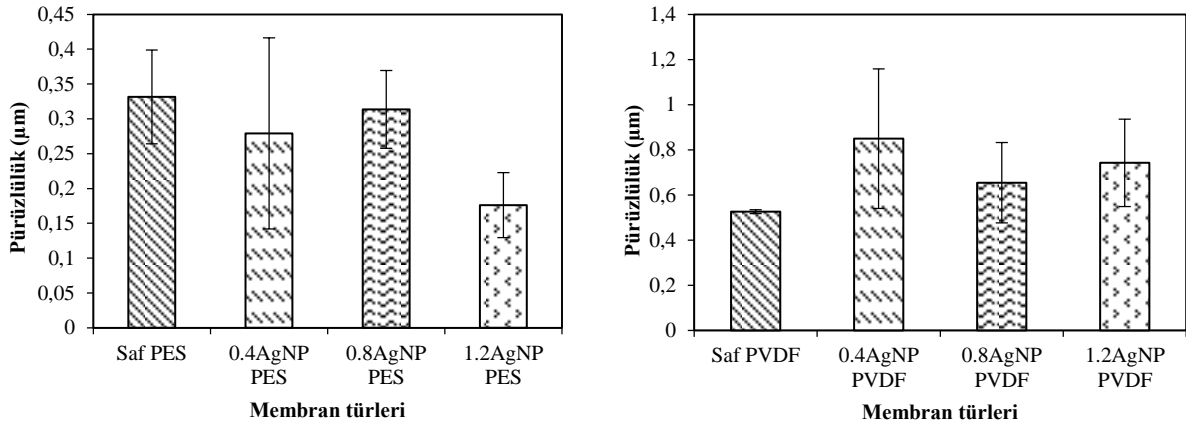
Polimerler ile üretilmiş membranlarda çapraz bağlama ile oluşan birbirine geçmiş yapılar membranın mekanik dayanımlılığını artırır. Gümüşün de membranların mekanik dayanım özelliği üzerinde güçlü bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. %1 oranında gümüş içeren bir membranın mekanik dayanımı oldukça fazladır [2].

3.6. Optik Profilometre Sonuçları

Literatürde polimer matrikse AgNP eklenmesinin membran yüzey pürüzlülüğüne etkileri polimer türüne, membran türüne (hollow-fiber, düz plaka) ve gümüşün polimer içerisindeki yerleşimine bağlı olarak değiştiği belirtilmiştir [11]. Yüzey pürüzlülüğündeki değişimler, AgNP'nin membranın hangi tabakasında biriktiğini de gösterebilir. Bunun yanında yüzey pürüzlülüğünün değişmesinin kirlenme dengesi üzerinde de etkisi vardır.

Saf PES membranlara AgNP eklenmesi ve eklenen AgNP oranlarının artırılmasının yüzey pürüzlülüğü üzerinde etkisi olmamıştır. Bunun sebebi olarak AgNP'nin yüzeyde değil de farklı tabakalarda birikmiş olması gösterilebilir. Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde, Zhang ve diğerlerinin yapmış olduğu çalışmada PES UF membranların yüzey pürüzlülüğüne bakılmış ve membranlara eklenen Ag oranının artmasıyla yüzey pürüzlülüğü değerlerinin Saf PES membrana göre daha düşük değerlere sahip olduğu görülmüştür. Bunun sebebi olarak Ag eklenmesi ile kesme çözeltisinin viskozitesinin değişmesi ile membran yüzeyinin daha yumuşak bir hal alması gösterilmiştir [6].

Saf PVDF membranlara AgNP eklenmesi ve eklenen AgNP oranının artırılmasının yüzey pürüzlülüğü üzerinde nasıl bir etkiye sahip olduğu Şekil 7'de verilmiştir. En yüksek pürüzlülük oranı 0.4AgNP içeren PVDF membranda olmuştur. Bu durum, AgNP'nin yüzeye daha yakın konumlandığı şeklinde açıklanabilir.

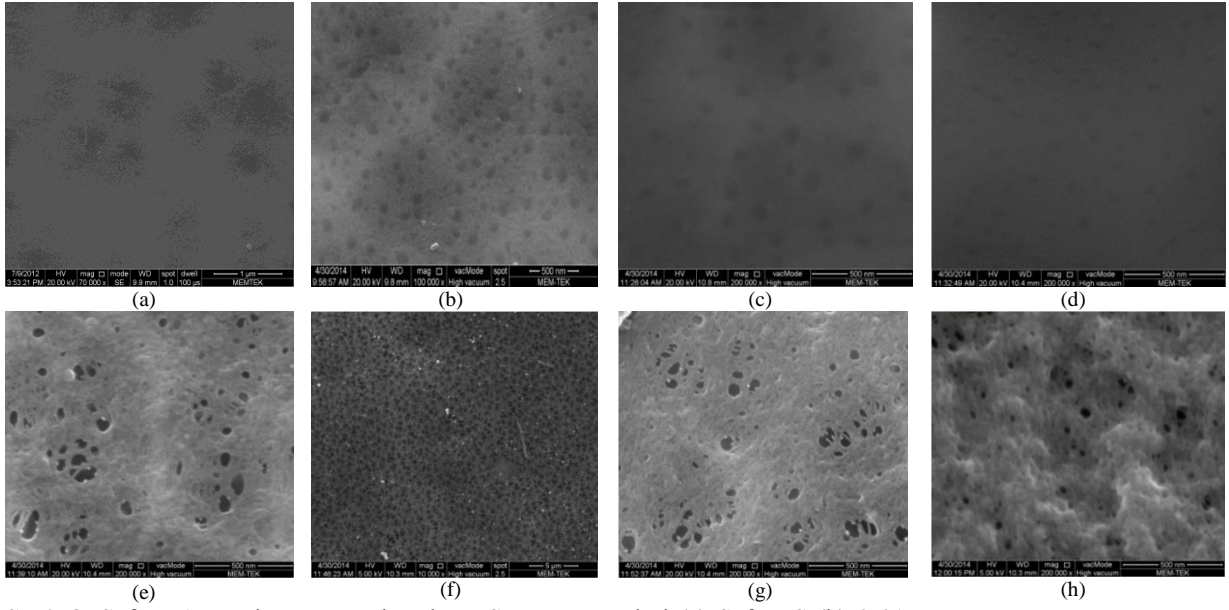


Şekil 7. AgNP içeren PES ve PVDF membranların pürüzlülük değerleri

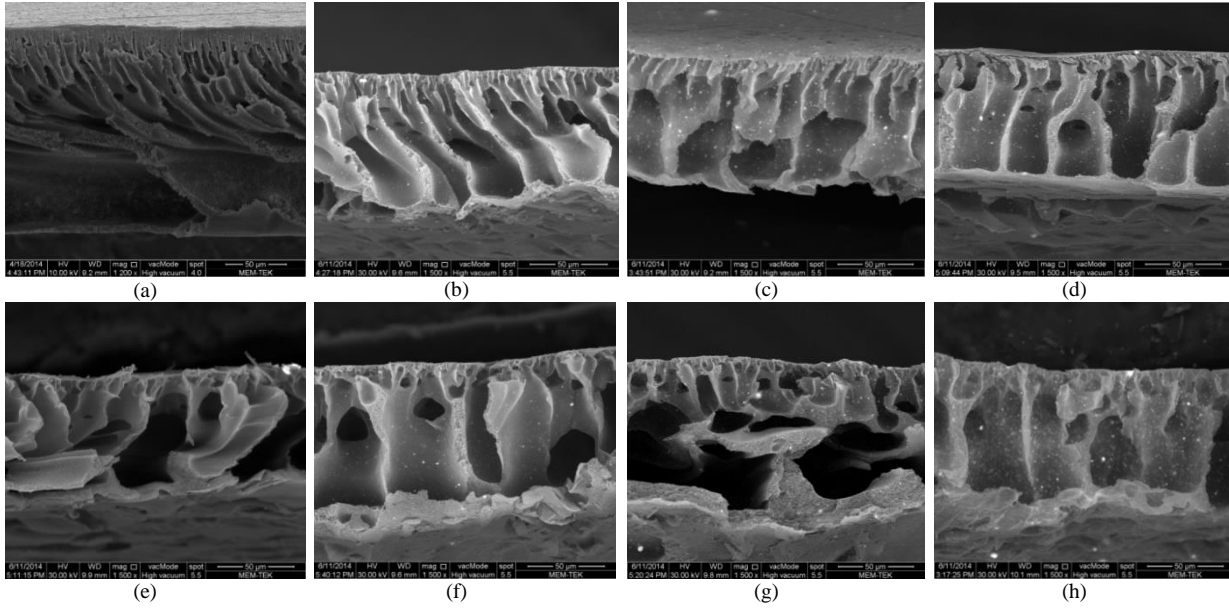
3.7. SEM Sonuçları

Saf ve AgNP içeren nanokompozit PES ve PVDF membranların SEM görüntüleri Şekil 8'de gösterildiği gibidir. Yüzey görüntülerine bakıldığında PVDF membran yüzeyinde gözenekliliğin PES membran yüzeyinden daha fazla olduğu görülür. AgNP eklenmesiyle yüzey görüntülerinde çok fazla değişim olmamıştır.

Saf ve AgNP içeren PES ve PVDF membranların Kesit back scattering (BS) görüntüleri Şekil 9'da gösterildiği gibidir. PES membranlarda AgNP eklenmesiyle kesitteki asimetrik yapı artmıştır. Su kanalları olarak ifade edilebilecek yapıların genişlediği görülmüştür. Kesitte görülen beyaz noktalar AgNP'leri göstermektedir. Oran arttıkça bu noktaların arttığı ve membran gözeneklerinde AgNP'lerin biriktiği görülmektedir. Şekil 9-(e) Saf PVDF membranın kesitini göstermektedir. Bu membranların asimetrik yapısının PES membranlardan daha farklı olduğu görülebilmektedir. PES membranlarda olduğu gibi bu membranlarda da AgNP eklenmesiyle kesitteki gözenek kanallarının genişlediği görülmektedir. Aynı zamanda artan AgNP oranlarında back scattering modunda AgNP'yi temsil eden beyaz noktaların miktarının arttığı da görülebilmektedir.



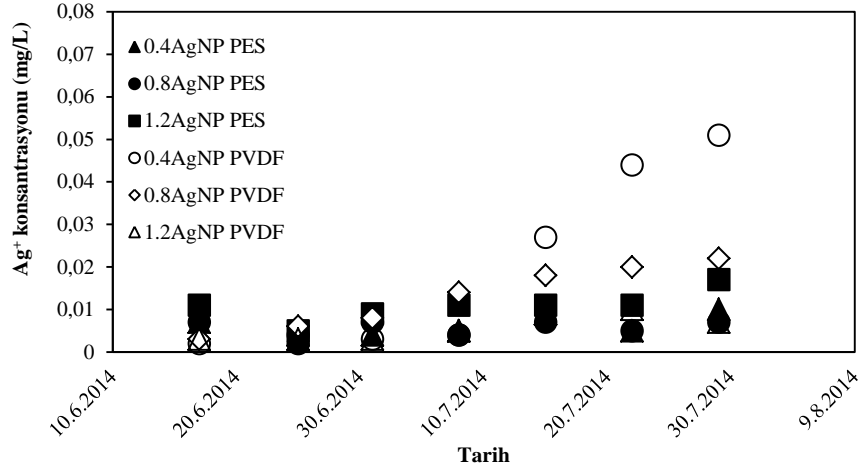
Şekil 8. Saf ve AgNP içeren membranların SEM görüntüleri (a) Saf PES (b) 0.4AgNP-PES (c) 0.8AgNP-PES (d) 1.2AgNP-PES (e) Saf PVDF (f) 0.4AgNP-PVDF (g) 0.8AgNP-PVDF (h) 1.2AgNP-PVDF



Şekil 9. Saf ve AgNP içeren membranların Kesit-BS görüntüleri (a) Saf PES (b) 0.4AgNP-PES (c) 0.8AgNP-PES (d) 1.2AgNP-PES (e) Saf PVDF (f) 0.4AgNP-PVDF (g) 0.8AgNP-PVDF (h) 1.2AgNP-PVDF

3.8. Gümüş Salınım Analizi

17.06.2014 ile 29.07.2014 tarihleri arasında haftada bir her bir membran türünden 10 ml numune alınarak ölçümler yapılmıştır. Şekil 10'da da görüldüğü üzere, gümüş salınım ölçümünde PES ve PVDF membranlar içerisinde Ag^+ konsantrasyonunun en yüksek 0.4AgNP oranına sahip PVDF nanokompozit membran olduğu gözlenmiştir. Bu durum, bu membranda gümüşün daha yüzeye yakın konumlandığı ve diğer membranlara göre daha hızlı salınım yaptığı şeklinde yorumlanabilir.



Şekil 10. Gümüş salınımı deney sonuçları

Literatürde düz plaka PES membranlarda plazma üzerine gümüş nanoparçacıkların birikimi ve antibakteriyel ve anti-biyolojik tıkanma üzerine olan etkilerinin incelendiği bir çalışmada süzüntü suyundaki Ag^+ konsantrasyonunu ölçmek amacıyla ICP ölçümü yapılmıştır. Elde edilen sonucun (<0.01 ppm.), WHO'nun yayınladığı içme sularında Ag^+ konsantrasyon değerinin (0.1 mg Ag/l) altında olduğu ve sağlık açısından herhangi bir risk taşımadığı görülmüştür [12, 13].

4. Sonuç

Çalışma kapsamında yapılan tüm analizler sonucunda, üretilen her iki türdeki membranlara AgNP eklenmesi ve oranlarının değiştirilmesi membranların her özelliği üzerinde tam olarak etkili olmamıştır. Örneğin, Saf PES ve PVDF membranlara AgNP eklenmesi ve eklenen AgNP oranlarının artırılması membranların geçirgenlik değerlerini arttırmış olmasına rağmen PES membranların temas açısı değerlerini değiştirmemiştir. Bunun yanı sıra PVDF membranlarda ise membranların daha hidrofobik özelliğe sahip olmasına neden olmuştur. Bu durumun PVDF polimeriyle üretilen membranların yapısından kaynaklandığı şeklinde açıklanabilir. Membranların yüzey yükü ölçüm değerlerine bakıldığında ise Saf PES ve PVDF membranlara AgNP eklenmesinin membranlar üzerinde bir etkiye sahip olmadığı görülmüştür. Saf PES membranlara eklenen AgNP'nin membran yüzeyinde değil de daha alt kısımlarında olması nedeniyle membranların yüzey pürüzlülüğünü değiştirmemiştir. Ancak PVDF membranlarda yüzey pürüzlülüğü Saf PVDF membrana göre artış göstermiştir. Mekanik dayanımlılık ölçüm sonuçlarından yola çıkılarak Saf PES ve PVDF membranlara AgNP eklenmesi ve eklenen AgNP oranının artırılması PES membranların mekanik dayanımlılıklarını arttırmasına rağmen PVDF membranlara ait ölçüm değerlerini azaltmıştır. Bu da AgNP'nin her membranda farklı bir konuma sahip olduğu şeklinde açıklanabilir. Saf PES ve PVDF membranların gözenek boyutları, bu membranlara AgNP eklenmesi ve eklenen AgNP oranlarının artmasıyla birlikte artış göstermiştir. Gözenek boyutlarındaki bu artış, membranlar üzerinde olumsuz bir etkiye sebep olmamıştır.

Yüzeye yaklaşan AgNP'nin özellikle temas açısı, pürüzlülük ve SEM-EDS ölçümleri ile belirlenebildiği, alt tabakalara yerleşen ve gözeneklerde kalarak su geçişine engel oluşturan AgNP'nin ise geçirgenlik deneyi ile belirlenebildiği tüm elde edilen ölçümler ile de AgNP'nin membran yapısındaki yerleşim mekanizmasının çıkarılabileceği sonucuna varılmıştır.

Teşekkür

Bu çalışma, TÜBİTAK-ÇAYDAG 111Y095 numaralı "Biyokirlenmeye Dirençli Nanomateryaller ile Üretilen Polimerik Membranların Geliştirilmesi ve Membran Biyoreaktörlerde (MBR) Uygulanması" isimli proje kapsamında gerçekleştirilmiştir. D.Y.İ. ve İ.K., fikir sahibi, B.Y.K. deneyleri gerçekleştirdi, M.K. ve D.Y.İ. sonuçları yorumladı, B.Y.K., makaleyi yazdı.

Kaynaklar

- [1] Ananth A, Arthanareeswaran G, Ismail AF, Mok YS, Matsuura T. Effect of bio-mediated route synthesized silver nanoparticles formodification of polyethersulfone membranes. *Colloids and Surfaces A* 2014; 451, 151-160.
- [2] Chen Y, Liu X, Liu L, Zhang Y, Wang Z, Zhang Q. Functional poly(vinylidene fluoride) membrane anchored with silver nanoparticle with antibacterial activity. *Synthetic Met* 2013; 174, 1-5.
- [3] Zodrow K, Brunet L, Mahendra S, Li D, Zhang A, Li Q, Alvarez PJJ. Polysulfone ultrafiltration membranes impregnated with silver nanoparticles show improved biofouling resistance and virus removal. *Water Res* 2009; 43, 715-723.
- [4] Taurozzi JS, Arul H, Bosak VZ, Burban AF, Voice TC, Bruening ML, Tarabara VV. Effect of filler incorporation route on the properties of polysulfone–silver nanocomposite membranes of different porosities. *J Membrane Sci* 2008; 325, 58–68.
- [5] Huang J, Wang H, Zhang K. Modification of PES membrane with Ag-SiO₂: reduction of biofouling and improvement of filtration performance. *Desalination* 2014; 336, 8–17.
- [6] Zhang M, Field RW, Zhang K. Biogenic silver nanocomposite polyethersulfone UF membranes with antifouling properties. *J Membrane Sci* 2014; 471, 274-284.
- [7] Li JH, Shao XS, Zhou Q, Li MZ, Zhang QQ. The double effects of silver nanoparticles on the PVDF membrane: surface hydrophilicity and antifouling performance. *Appl Surf Sci* 2013. 265, 663-670.
- [8] Li X, Pang R, Li J, Sun X, Shen J, Han W, Wang L. In situ formation of Ag nanoparticles in PVDF ultrafiltration membrane to mitigate organic and bacterial fouling. *Desalination* 2013; 324, 48-56.
- [9] Basri H, Ismail AF, Aziz M. Polyethersulfone (PES)-silver composite UF membrane: effect of silver loading and PVP molecular weight on membrane morphology and antibacterial activity. *Desalination* 2011; 273, 72–80.
- [10] De Gusseme B, Hennebel T, Christiaens E, Saveyn H, Verbeken K, Fitts JP, Boon N, Verstraete W. Virus disinfection in water by biogenic silver immobilized in polyvinylidene fluoride membranes. *Water Res* 2011; 45, 1856-1864.
- [11] Alpatova A, Kim ES, Sun X, Hwang G, Liu Y, Gamal El-Din M. Fabrication of porous polymeric nanocomposite membranes with enhanced anti-fouling properties: effect of casting composition. *J Membrane Sci* 2013; 444, 449-460.
- [12] WHO (World Health Organization). Silver in drinking water. In: Background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality. World Health Organization 2004, Geneva.
- [13] Cruz MC, Ruano G, Wolf M, Hecker D, Vidaurre EC, Schmittgens C, Rajal VB. Plasma deposition of silver nanoparticles on ultrafiltration membranes: Antibacterial and anti-biofouling properties. *Chem Eng Res Des* 2015; 94, 524-537.