



Polietersülfon (PES) Membran Sentezinde Koagülasyon Ortamının Etkileri

Effects of the Coagulation Medium on the Polyethersulphone (PES) Membrane Synthesis

Evrım Çelik Madenli^{1*}, Özgür Çakmakçı^{1,2}, Kemal Aktaş^{1,3}, Ulaş Aygör¹

¹Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Isparta

²Muş Alparslan Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Muş

³Akdeniz Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Antalya

Öz

Polimerik membranlar iyi film oluşturma, esneklik, dayanıklılık, ayırma özellikleri ve düşük maliyet gibi avantajları nedeni ile membran ayırma proseslerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Membran sentezi sırasında kullanılan koagülasyon ortamının değiştirilmesi ile membranların gözeneklilikleri artırılabilir. Gözenekliliği artan membranlar daha yüksek akıda filtrasyon gerçekleştirerek arıtma maliyetini düşürür. Bu çalışmada polietersülfon membranların sentezi sırasında koagülasyon ortamına farklı konsantrasyonlarda tuzlar eklenerek membran gözenekliliği üzerine etkileri araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre koagülasyon ortamında %5 NaCl çözeltisi eklenmesi membran gözenek boyutununun küçülmesine neden olmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Koagülasyon banyosu, Membran filtrasyon, Membran sentezi, Polietersülfon

Abstract

Polymeric membranes are widely used in the separation processes due to their good film forming ability, flexibility, durability, separation properties and low cost. Membrane porosity can be changed by changing the composition of the coagulation bath used during the synthesis. Membranes with high porosity reduce the filtration cost due to the increased flux. In this study, polyethersulphone membranes were synthesized in a coagulation medium of different salts at different concentrations in order to investigate the porosity effects of the coagulation mediums. Based on the results, membrane pore size can be reduced by using %5 NaCl solution as a coagulation medium during membrane synthesis.

Keywords: Coagulation bath, Membrane filtration, Membrane synthesis, Polyethersulphone

1. Giriş

Konvansiyonel arıtma proseslerinin organik kimyasalları gidermede ve patojenik mikroorganizmaların inaktivasyonunda yetersizliği modern su arıtma proseslerinin geliştirilmesini ilerletmiştir. İleri oksidasyon teknolojileri ve membran ayırma teknolojileri çevresel remediasyonda çok dikkat çekmektedir (Choi vd. 2007). Membran ayırma teknolojileri, diğer ayırma proseslerine göre madde geri kazanımı, çevresel etkilerin azalması ve yüksek kalitede çıkış suyu eldesi nedenleri ile tercih edilmektedir. Mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon, ters ozmos, elektrodializ ve gaz ayırma gibi güçlendirilmiş membran ayırma teknoloji-

leri günümüzde daha çok dikkat çekmektedir (Molinari vd. 2000). Atıksuların deşarjları için düzenlenen yeni yönetmeliklerle birlikte atıksu arıtımında membran teknolojisinin kullanımı artmıştır. Membranlara dayalı ayırma teknolojilerinde, optimizasyon iyi yapıldığı takdirde enerji ihtiyacı ve maliyet düşüktür. Küçük ve orta gözenekli membranlar, mükemmel termal, kimyasal ve mekanik stabilitesi nedeni ile ilgi çekmektedir (Choi vd. 2006).

Membran teknolojisi çok iyi su kalitesi sağlamanın yanı sıra toksik maddeleri gidermek için yapılan arıtımda kimyasal madde eklemeye gerek yoktur. Ayrıca son yıllarda sıkılaşan su deşarj ve arıtım standartları nedeniyle membran teknolojilerine duyulan ilgi artmıştır. Membran teknolojilerinin avantajları; kompakt, kolay tasarım, az parça değişim gereksinimi, kimyasal eklemeye gerek olmaması, az kimyasal çamur deşarjı, patojenlerin ve partiküllerin

*Sorumlu yazarın e-posta adresi: evrimcelik@sdu.edu.tr

tamamının tutulması, besleme akımına bağlı olmaksızın sürekli ve sabit çıkış suyu kalitesi, kolay geliştirilebilir olması ve küçük sistemlere uygunluğudur (Mulder 2002).

Polimerik membranlar iyi film oluşturma, esneklik, dayanıklılık, ayırma özellikleri ve düşük maliyet gibi avantajları nedeni ile membran ayırma proseslerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Yang vd. 2007). Polimerik membranlar, düşük maliyeti, güçlü kimyasal ve termal kararlılığı, asidik ve bazik direnci nedeni ile birçok endüstriyel alanda ultrafiltrasyon membranı olarak geniş çaplı kullanılmaktadır. Fakat polimerik membranların hidrofobik doğası membran tıkanması ve geçirgenliğin azalması ile sonuçlanmaktadır (Yang vd. 2007).

Günümüzde, ultrafiltrasyon membranların ilaç, kağıt, yarı iletken, süt ürünleri endüstrilerinde uygulaması çok hızlı büyümektedir (Idris vd. 2007). Membran ayırma teknolojileri, diğer ayırma proseslerine göre madde geri kazanımı, çevresel etkilerin azalması ve yüksek kalitede çıkış suyu eldesi nedenleri ile tercih edilmektedir. (Molinari vd. 2000). Fakat, membran teknolojisindeki en büyük problem çok ciddi akı kaybının olduğu membran tıkanmasıdır (Kwak vd. 2001).

Membran yüzey kimyası, membran çalışma performansını etkileyen en önemli faktörlerden biridir (Reddy ve Patel 2008). Hidrofobik doğası nedeni ile polimerik membranlara makromoleküller kolayca tutunarak birikmektedir (Blanco vd. 2006). Membran tıkanmasını azaltmak için membran yüzey hidrofilitliğini arttırmak çok bilinen bir yöntemdir (Wang vd. 2006), aynı zamanda yüklü membranlar da tıkanmayı azaltmak için kullanılabilir (Mulder, 1997). Membran hidrofilitliğini arttırmak için yüzeye nakil polimerizasyonu (surface graft polymerization), kimyasal nakil (chemical grafting) ve ışın teşvikli nakil (radiation induced grafting) gibi yöntemler geliştirilmiştir (Wang vd. 2006, Shi vd. 2007).

Membran sentezi sırasında kullanılan koagülasyon ortamının değiştirilmesi ile membranların gözeneklilikleri arttırılabilir. Gözenekliliği artan membranlar daha yüksek akıda filtrasyon gerçekleştirerek arıtma maliyetini düşürür. Bu çalışmada PES membranların sentezi sırasında koagülasyon ortamına farklı konsantrasyonlarda tuzlar eklenerek membran gözenekliliği üzerine etkilerinin araştırılması hedeflenmiştir. Sentezlenen membranların karakterizasyonu kızıl ötesi dönüşüm spektrometresi (FTIR), membran gözenekliliği, ve su temas açıları ile yapılmıştır.

2. Gereç ve Yöntem

2.1. Materyal

Bu çalışmada polietersülfon (PES) Solvay Advanced Polymers (Belçika) firması tarafından sağlanmıştır. Sodyum klorür (NaCl) ve Sodyum karbonat (Na₂CO₃) Merck (ABD) firmasından temin edilmiştir. 1-Methyl-2-pyrrolidinone (NMP) Sigma Aldrich (ABD) firmasından alınmıştır. Ek olarak, molekül ağırlığı ~66 kDa olan Bovin serum albumin (BSA) Fluka (ABD) firmasından temin edilmiştir.

2.2. Membran Sentezi

Membran sentezi sırasında % 15 PES, %85 NMP içerisinde çözülerek hava kabarcıklarının çıkması için 3 gün boyunca oda sıcaklığında bekletilmiştir. Hava kabarcıkları çıkartılan membran çözeltisi Sheen marka otomatik film aplikatör ile cam plaka üzerine 200 µm kalınlıkta dökülmüştür. Cam plakaya dökülen membranlar hızla su, NaCl veya Na₂CO₃ çözeltilerinden oluşturulan su banyolarına alınarak faz ayırma yöntemi ile membranlar hazırlanmıştır. Sentezlenen membranlar saf su ile yıkandıktan sonra kullanıncaya kadar saf su içerisinde 4°C'de saklanmıştır. Membranların karşılaştırılmasında kolaylık olması için membran isimlerinde kısaltma yapılmıştır. Membranların hangi koagülasyon ortamı içerisinde hazırlandığı ve yapılan kısaltmaya göre isimlendirme Çizelge 1'de verilmiştir.

2.3. Karakterizasyon

Sentezlenen membranlarının gözeneklilikleri (G), yaş ve kuru ağırlıkları tartılarak hesaplanmıştır. Saf su içerisinde muhafaza edilen membranlar 2x2 cm² ebatlarında kesildikten sonra üzerindeki fazla su alınarak tartılmıştır (A_y). Daha sonra 80°C sıcaklıkta 24 saat etüvde kurutularak tekrar tartılmışlardır (A_k). Yaş ve kuru ağırlıkları tartılan membranların gözeneklilikleri membran yüzey alanı (YA) ve membran kalınlıkları (k) da kullanılarak aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır (Zheng vd. 2006).

$$G = \frac{A_y - A_k}{YA \times k} \times 1000$$

Çizelge 1. Membran sentez şartları

Membran adı	Koagülasyon ortamı
PES/S	H ₂ O
PES/SK1-5	%5 NaCl
PES/SK1-10	%10 NaCl
PES/SKa-5	%5 Na ₂ CO ₃
PES/SKa-10	%10 Na ₂ CO ₃

Sentezlenen membranlarının hidrofilik mi yoksa hidrofobik mi özellik gösterdiğini tespit etmek için temas açısı ölçüm cihazı (OneAttention, Theta Lite, İsveç) ve yüzey fonksiyonel gruplarını belirleyebilmek için Fourier kızılötesi dönüşüm spektrometresi (FTIR) (Perkin Elmer, Spectrum Two, ABD) kullanılmıştır.

2.4. Filtrasyon

Filtrasyon deneyleri 18,86 cm² membran alanına sahip dik filtrasyon (Sterlitech, HP4750, ABD) ünitesi ile yapılmıştır (Şekil 1). Filtrasyon deneylerinde membranlar ilk olarak 2 saat süre ile 0,5 bar altında sıkıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra 1 saat süre ile 1 mg/mL BSA filtrasyonu gerçekleştirilmiştir. BSA filtrasyonu testleri sırasında akı, süzüntünün belirli aralıklarla tartılması ile aşağıdaki formülle hesaplanmıştır.

$$J = \frac{V}{A\Delta t}$$

Burada J akıyı (L/m²s), V süzülen suyun hacmini (L), A membran alanını (m²) ve Δt ise filtrasyon süresini (s) göstermektedir.

BSA filtrasyonu sonrasında BSA giderim verimleri ise aşağıdaki formülle hesaplanmıştır.

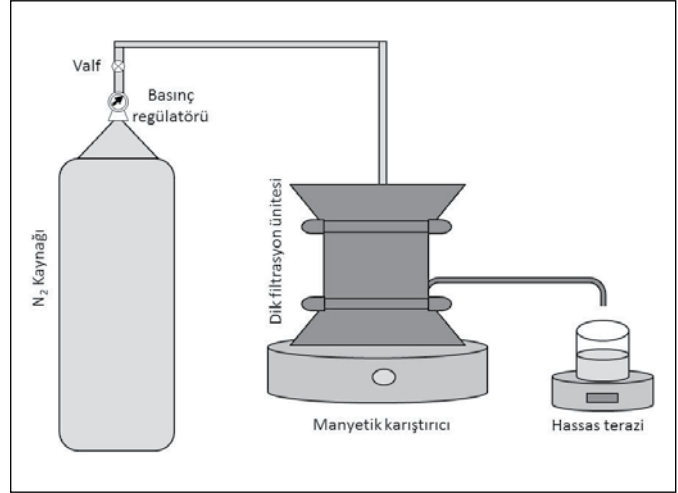
$$R(\%) = \frac{C_f - C_p}{C_f} \times 100$$

Burada R BSA giderim verimini (%), C_p ve C_f (mg/L) ise sırası ile 280 nm dalga boyunda spektrofotometre ile ölçülen süzüntü ve besleme çözeltilerinin konsantrasyonunu göstermektedir.

3. Bulgular ve Tartışma

Sentezlenen membranların şekillerine örnek olması açısından %5 NaCl çözeltisi içerisinde sentezlenen PES membranın görüntüsü Şekil 2'de gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere standart PES membranlar başarı ile sentezlenmiştir.

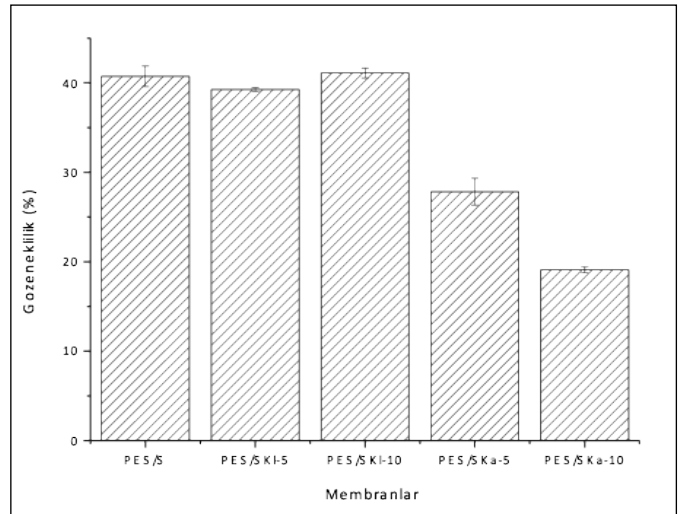
Hazırlanan membranların gözeneklilikleri Şekil 3'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere koagülasyon banyosuna %5 veya %10 oranında NaCl eklenmesi membran gözenekliliğini etkilemezken Na₂CO₃ eklenmesi membran gözenekliliğini azaltmaktadır. Wang vd. (2005) yaptıkları çalışmada koagülasyon banyosuna Na₂CO₃ eklenmesinin membran gözenekliliğini azaltırken daha düzenli gözenek boyutu dağılımı oluşumuna olanak sağladığını bulmuşlardır. Shohur vd. (2013) yaptıkları çalışmada koagülasyon banyosunda %5'ten daha yüksek oranda NaCl eklenmesinin membran



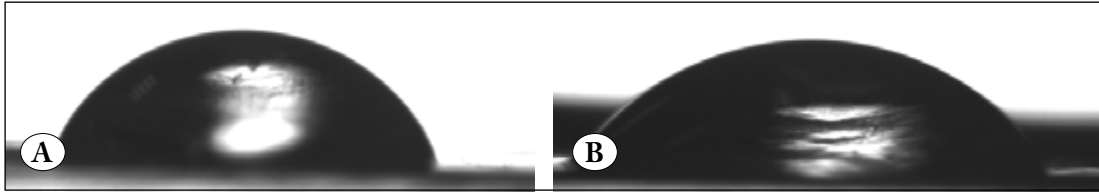
Şekil 1. Dik filtrasyon ünitesi sistemi.



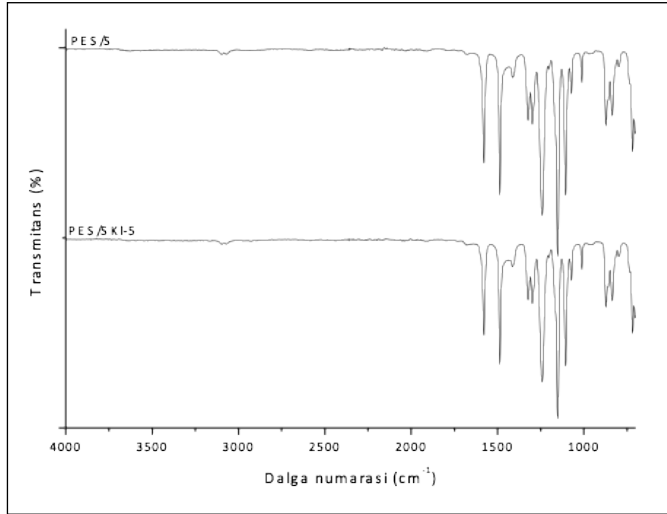
Şekil 2. %5 NaCl çözeltisi içerisinde sentezlenen PES membran.



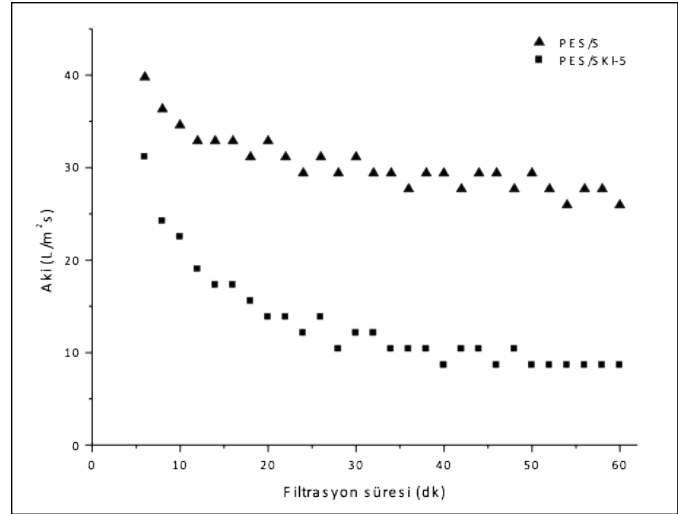
Şekil 3. Sentezlenen membranların gözeneklilikleri.



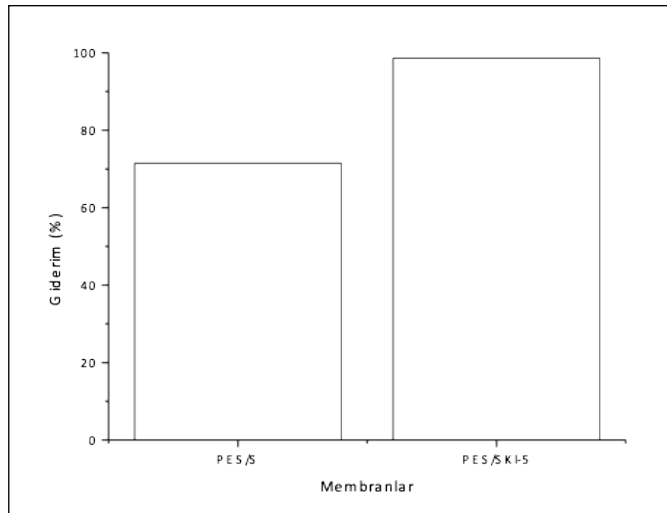
Şekil 4. Membranların temas açıları (A) PES/S, (B) PES/SK1-5.



Şekil 5. Membranların FTIR spektrumları.



Şekil 6. Membranların BSA filtrasyon akıları.



Şekil 7. Membranların BSA giderim verimleri.

giderim oranında azalmaya neden olduğunu bulmuşlardır. Bu nedenle membran özelliklerini detaylı incelemek için ileri testlerde sadece koagülasyon banyosunda saf su ve %5 NaCl kullanılan membranlar karşılaştırılmıştır.

Sentezlenen membranların hidrofilik yapıda mı yoksa hidrofobik yapıda mı olduğunun tespit edilmesi için membranların yüzey temas açıları ölçülmüş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4'te gösterilmiştir. Yapılan temas açısı

ölçümlerine göre PES/S membranının temas açısı $68,71 \pm 0,25^\circ$ iken PES/SK1-5 membranının temas açısı değeri $67,66 \pm 0,07^\circ$ bulunmuştur. Benzer temas açısı değerleri ile membranların benzer hidrofilikliklere sahip olduğu düşünülmektedir.

Sentezlenen membranların fonksiyonel gruplarını belirlemek için yapılan FTIR ölçümleri Şekil 5'te gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere membranların FTIR spektrumları birbirine benzerdir. Membran sentezi sırasında herhangi bir katkı maddesi eklenmediği için benzer FTIR spektrumları elde edilmesi beklenen bir sonuçtur.

Membranların 1 saat süre ile BSA filtrasyonu sonucunda elde edilen mutlak BSA filtrasyonu akıları Şekil 6'da verilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere PES/S membranlarının BSA filtrasyon akıları PES/SK1-5 membranlarından yaklaşık 3 kat daha fazladır. Benzer membran gözenekliliklerine sahipken (Şekil 3) farklı akılara sahip olmalarının nedeni membranların gözenek boyutu arasındaki farktan kaynaklanıyor olabilir.

Membranların gözenek boyutları arasındaki farkı incelemek için membranların BSA giderim verimleri incelenmiştir (Şekil 7). PES/S membranlarının BSA giderim verimi yaklaşık % 72 iken PES/SK1-5 membranların BSA

giderim verimi % 99'dur. PES/SK1-5 membranlarının PES/S membranlarından çok daha yüksek BSA giderim verimlerine ulaşmış olması bu membranların daha düşük gözenek boyutlarına sahip olması olabilir. PES/S ve PES/SK1-5 membrablari benzer gözeneklilik değerlerine sahipken PES/S membranları PES/SK1-5 membranlarına göre daha düşük akı değerleri göstermiş olması da gözenek boyutundaki farklılıktan kaynaklanabilir.

4. Sonuçlar

Bu çalışmada membran sentezi sırasında NaCl ve Na₂CO₃ çözeltilerinin iki farklı konsantrasyonda (%5 ve %10) koagülasyon banyosu olarak kullanılmasının membran özellikleri üzerine etkileri araştırılmıştır. Bu çalışmadan elde edilen verilere göre aşağıdaki sonuçlar çıkartılabilir;

- Bu çalışmada, %5 ve %10 NaCl ve Na₂CO₃ çözeltilerinin ve saf suyun koagülasyon banyosu olarak kullanıldığı membranlar başarı ile sentezlenmiştir.
- %5 ve %10 NaCl çözeltilerinin koagülasyon banyosu olarak kullanıldığı membranlar saf su içerisinde sentezlenen membralarla benzer gözeneklilik değerlerine sahipken %5 ve %10 Na₂CO₃ çözeltilerinin koagülasyon banyosu olarak kullanıldığı membranlar daha düşük gözeneklilik değerlerine sahiptir.
- %5 NaCl ve saf su koagülasyon banyoları içerisinde sentezlenen membranlar benzer fonksiyonel gruplar ile birlikte benzer hidrofilitiklik göstermiştir.
- %5 NaCl koagülasyon banyosunda hazırlanan membranlar saf su koagülasyon banyosunda hazırlanan membranlara göre daha küçük gözenek boyutu göstermiştir. Bunun sonucunda da %5 NaCl koagülasyon banyosunda sentezlenen membranların saf su koagülasyon banyosunda hazırlanan membranlara göre BSA giderim verimleri daha yüksekken akı değerleri daha düşüktür.

5. Teşekkür

Bu çalışma SDU-3785 proje numarası ile Süleyman Demirel Üniversitesi tarafından desteklenmiştir. Ayrıca TÜBİTAK tarafından 2209 programı kapsamında kısmi destek sağlanmıştır.

6. Kaynaklar

Blanco, JF., Sublet, J., Nguyen, QT., Schaezel, P. 2006. Formation and morphology studies of different polysulfones-based membranes made by wet phase inversion process. *J. Memb. Sci.* 283 (1-2): 27-37.

Choi, H., Stathatos, E., Dionysiou, DD. 2006. Sol-gel preparation of mesoporous photocatalytic TiO₂ films and TiO₂/Al₂O₃ composite membranes for environmental applications. *Appl. Catal. B-Environ.* 63: 60-67.

Choi, H., Stathatos, E., Dionysiou, DD. 2007. Photocatalytic TiO₂ films and membranes for the development of efficient wastewater treatment and reuse systems. *Desalination* 202: 199-206.

Idris, A., Zain, NM., Noordin, MY. 2007. Synthesis, characterization and performance of asymmetric polyethersulfone (PES) ultrafiltration membranes with polyethylene glycol of different molecular weights as additives. *Desalination* 207: 324-339.

Kwak, SY., Kim, S., Kim, S. 2001. Hybrid organic/inorganic reverse osmosis (RO) membrane for bactericidal anti-fouling. 1. preparation and characterization of TiO₂ nanoparticle self-assembled aromatic polyamide thin film composite (TFC) membrane. *Environ. Sci. Technol.* 35: 2388-2394.

Molinari, R., Mungari, M., Drioli, E., Paola, AD., Loddo, V., Palmisano, L., Schiavello, M. 2000. Study on a photocatalytic membrane reactor for water purification. *Catal. Today* 55: 71-78.

Mulder, M. 2002. Basic Principles of Membrane Technology. 2nd Ed., Kluwer Academic Publishers, The Netherlands.

Reddy, AVR., Patel, HR. 2008. Chemically treated polyethersulfone/polyacrylonitrile blend ultrafiltration membranes for better fouling resistance. *Desalination* 221 (1-3): 318-323.

Shi, Q., Su, YL., Zhu, SP., Li, C., Zhao, YY., Jiang, ZY. 2007. A facile method for synthesis of pegylated polyethersulfone and its application in fabrication of antifouling ultrafiltration membrane. *J. Memb. Sci.* 303 (1-2): 204-212.

Shohur, MF., Harun, Z., Yunos, MZ., Hasan, S., Jamalludin, MR. 2013. The effect of sodium chloride (NaCl) coagulant medium of polysulfone ultrafiltration membrane. *Appl. Mech. Mater.* 372: 3-7.

Wang, S., Wang, Z., Zhang, Y., Wu, W., Liu, D., Zhang, X. 2005. Experimental study of the control of pore sizes of porous membranes applying chemicals methods. *Desalination* 177: 7-13.

Wang, YQ., Su, YL., Sun, Q., Ma, XL., Jiang, ZY. 2006. Generation of anti-biofouling ultrafiltration membrane surface by blending novel branched amphiphilic polymers with polyethersulfone. *J. Memb. Sci.* 286 (1-2): 228-236.

Yang, Y., Zhang, H., Wang, P., Zheng, Q., Li, J. 2007. The influence of nano-sized TiO₂ fillers on the morphologies and properties of PSF UF membrane. *J. Memb. Sci.* 288: 231-238.

Zheng, QZ., Wang, P., Yang, YN., Cui, DJ. 2006. The relationship between porosity and kinetics parameter of membrane formation in PSF ultrafiltration membrane. *J. Memb. Sci.* 286: 7-11.