

Filtrasyon Membranların Üretim ve Karakterizasyon Yöntemleri

Yılmaz Yürekli^{1*}, İlker Polatoğlu¹, Suat Bahar Baştürk²

¹Celal Bayar Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Biyomühendislik Bölümü, Muradiye Kampüsü, Yunusemre, Manisa, Türkiye, Tel: +90 236 2012454, yilmaz.yurekli@cbu.edu.tr

¹Celal Bayar Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Biyomühendislik Bölümü, Muradiye Kampüsü, Yunusemre, Manisa, Türkiye, Tel: +90 236 2012453, ilker.polatoglu@cbu.edu.tr

²Celal Bayar Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Mühendisliği Bölümü, Muradiye Kampüsü, Yunusemre, Manisa, Türkiye, Tel: +90 236 2012410, bahar.basturk@cbu.edu.tr

*İletişimden sorumlu yazar / Corresponding author

Geliş / Recieved: 4 Ağustos (August) 2015
Kabul / Accepted: 24 Ağustos (August) 2015
DOI: <http://dx.doi.org/10.18466/cbujos.11586>

Özet

Bu çalışma, teknolojik arıtma ve saflaştırma sistemlerinde son yıllarda yoğun bir şekilde kullanılan filtrasyon membranlarının üretim ve karakterizasyon yöntemleriyle ilgili bilgiler içermektedir. Sıvı faz ayırma sistemlerinde kullanılan ultrafiltrasyon membranlarının etkinliğinin artırılması için faz dönüşüm prensibine dayalı asimetrik yapıda üretilen membranların üretim koşulları ve membranlara fonksiyonellik kazandırmak için yapılan yüzey modifikasyon işlemleri tartışılmaktadır. Elektrostatik kuvvetlere dayalı zıt yüklü polielektrolitler ile yüzeyin kendiliğinden kat-kat kaplanması biyo-makromolekül immobilizasyonu için stabilitenin uzun süreler korunabilmesi ve bu tabakaların dinamik koşullarda akışa karşı önemli bir direnç gerçekleştirmemesi yöntemin avantajları arasında sıralanmaktadır. Yüzey modifikasyon işlemlerinin gerçekleşip gerçekleşmediğiyle ilgili uygulanan karakterizasyon metotları ayrıntılı bir şekilde değerlendirilmektedir.

Anahtar Kelimeler – Faz dönüşümü, filtrasyon, katman-katman kendiliğinden kaplanma, membran, yüzey karakterizasyonu.

Fabrication and Characterization Techniques of Filtration Membranes

Abstract

This study includes knowledge about fabrication and characterization of filtration membranes which has been recently used intensively in technological treatment and purification systems. In order to enhance the effectiveness of the ultrafiltration membranes used in liquid phase separation processes, the fabrication conditions of the asymmetric membranes produced by the phase inversion principle and surface modification treatments for providing functionalities to the membranes are discussed. For the bio-macromolecules immobilization, protecting stabilities in a prolonged time and the negligible resistance of the layers against flux under dynamic conditions are among the advantageous of the layer-by-layer self-assembly which is based on the electrostatic forces between oppositely charged polyelectrolytes. In order to understand whether or not the surface modification treatments are successfully achieved, the characterization methods applied are discussed in detail.

Keywords – Phase inversion, filtration, layer-by-layer self assembly, membrane, surface characterization.

1 Giriş

Topraktaki su ve vitaminlerin bitki hücreleri tarafından alınımı, vücut derisinin iç organları mikrobiyal patojenlere karşı koruması ve su kaybını engellemesi, akciğerdeki oksijenin kan hücrelerine taşınımı, kandaki ürenin böbrek tarafından süzülmesi gibi birçok doğal yolla gerçekleşen biyolojik membran proseslerinde seçici geçirgen zar veya biyolojik filmler kullanılır. Bu malzemeler taklit edilerek gaz veya sıvı sistemler için moleküler seviyede ayırıştırma yeteneğine sahip yapay membranlar geliştirilmiştir. Membran ayırma işlemlerinin kalbi olan seçici geçirgen faz, polimer, inorganik veya metal malzemelerden üretilirler ve istenilen molekülün geçişini kısıtlayarak çözeltideki daha küçük moleküllerin diğerlerinden ayırıştırılmasını sağlayan moleküler elekler olarak bilinirler. Membran boyunca filtre edilen saflaştırılmış çözelti ürün olabileceği gibi, filtre edilmeyen konsantrite ise ikinci ürün olarak elde edilebilir. Membran saflaştırma ve ayırma işlemleri düşük enerji maliyeti, yüksek verimlilik ve çevre dostu teknolojiler sunmaları açısından damıtma, gaz absorpsiyonu, ekstraksiyon, çöktürme, iyon değişimi ve adsorpsiyon gibi geleneksel ayırma yöntemlerine göre daha avantajlıdır.

Membran ayırma işlemleri ayrışacak bileşene uygulanan itici güce göre sınıflandırılır. Buna göre, basınç farkına dayalı bir ayırıştırma işlemi mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) veya ters osmoz (RO) şeklinde adlandırılırken, buhar basıncı farkına göre pervaporasyon, sıcaklık farkına göre membran distilasyon, elektriksel potansiyel farkına göre de elektrodializ diye adlandırılırlar. Bunlar arasında endüstride en yaygın olarak kullanılanları basınç ve elektriksel potansiyel farkına göre ayırıştırma gerçekleştiren sistemlerdir. Gözenek çapları, 0.1-10 µm arası MF, 0.1-0.01 µm arası UF, 0.01-0.001 µm arası NF ve 0.1-1 nm arası RO membranları için kullanılmaktadır. Gözenek çapı azaldıkça yeterli akıyı sağlamak için uygulama basıncı MF ve UF için 1-5 bar, NF için 5-10 bar ve RO membranları için 10-100 bar gibi yüksek basınçlara çıkmaktadır. Polimerik membranlar ucuz, kolay işlenebilir ve fonksiyonellik kazandırılabilirleri açısından diğerlerine göre daha çok tercih edilmektedirler. Asimetrik membranların Loeb ve Sourirajan tarafından 1960'larda keşfedilmesiyle [1] membranların ters osmoz [2], ultrafiltrasyon [3], ve sağlık alanlarındaki [4] uygulamaları hızla artmıştır. Sadece güney asya ülkelerinin 2015 yılı içindeki ticari pazar payı 2.5 milyar dolardır. Kullanım alanları her

geçen gün artan membranların ülkemizde üretimi bulunmamaktadır.

2 Membran Üretim Yöntemi

Membranların fiziksel yapısı veya morfolojisi tamamen yoğun veya gözeneksiz filminden tamamen açık veya gözenekli, kabuksuz, süngerimsi yapıya kadar geniş aralıklarda değişebilir. Polimer membranın morfolojisi membran boyunca taşınan kimyasal bileşenin taşınım modunu belirler ve bu yüzden taşınım hızını etkiler. İki farklı bileşenin birbirlerine karşı göreceli olarak membrandan geçme hızı membranın seçiciliği şeklinde tanımlanır. Membran üretiminde hedef, seçiciliği değiştirmeden taşınım hızını artırabilme yollarını bulmaktır. Asimetrik membran yapısı çok ince seçici geçirgen üst tabakaya sahip olup alt destek tabakası mekanik direnci artırmak için kullanılır. Akışa karşı sadece üst tabakanın direnç göstermesi, akış direncini yüksek miktarlarda düşürmektedir. Asimetrik membranlar faz dönüşüm yöntemine göre hazırlanır. Faz dönüşümü, bir çözgen içindeki (veya çözgen karışımı) homojen polimer çözeltisinin tek fazdan ikili faza dönüşümünü ifade eder. İkili faz sistemi, membran yapısını oluşturan katı faz (polimerce zengin) ve membranın son durumundaki gözenekleri oluşturan sıvı fazı (polimerce fakir) içerir.

Belirli sıcaklık ve kompozisyonda homojen bir çözelti oluşturabilen ve bu koşullar değiştirildiğinde iki faza ayrılan herhangi bir polimer-çözgen karışımı kullanılarak faz dönüşümü metoduyla membran üretilir. Örneğin, faz dönüşümü homojen polimer çözeltisindeki çözgenin buharlaştırılmasıyla veya sadece yüksek sıcaklıklarda homojen olan dökme polimer çözeltisinin soğutulmasıyla başlatılabilir. Faz ayırıştırması, homojen polimer çözeltisine üçüncü bir bileşenin (çözgen olmayan) dahil edilmesiyle de gerçekleştirilebilir. Bu özel değişim ıslak faz dönüşüm tekniği diye adlandırılır. Homojen polimer çözeltisi koagülasyon banyosuna konarak çözgen ile suyun yerdeğişimi sağlanır. Bu aşamada, film içindeki çözgen miktarı azaldıkça, polimer çökelmeye başlar ve polimerce zengin/fakir iki faz oluşur. İki faz oluşmaya başladığı anda membran morfolojisi artık sabitlenmiştir. Değişik polimer/çözgen/su oranları ve proses şartları ile farklı morfolojilere ve dolayısıyla transport özelliklere sahip membranlar elde edilebilir.

Faz dönüşüm işlemleri boyunca, istenilen membran yapısını elde etmek için kullanılan aşamalar karmaşık termodinamik ve kütle transferi süreç etkileşimleri içerir. Buna rağmen, bütün durumlarda temel

membran oluşum mekanizması, kimyasal potansiyel ve bileşenlerin bireysel difüzyonları, sistemin Gibbs karışım serbest enerjisi gibi benzer termodinamik ve kinetik parametreleri ile açıklanır. Faz ayrımı prosesi boyunca gerçekleşen termodinamik ve kinetik olayların daha doğru ve kesin olarak tanımlanması, membran oluşum mekanizmalarının anlaşılması için önemlidir, böylelikle membran yapısının ve transport özelliklerinin optimizasyonu mümkün hale gelebilir.

Sentetik membranların hidrofobik özelliğinin azaltılması ve biyomolekül immobilizasyonu için yüzeyin hazır hale getirilmesi için ana yapının veya sadece membran yüzeyinin istenilen özelliklere göre modifiye edilmesi gerekmektedir.

3 Yüzey Modifikasyon Yöntemi

Fonksiyonel organik malzemelerden ince film üretimi malzeme bilimi, temel araştırma ve teknolojilerin dikkatini çekmektedir. Çok ince filmler difüzyon direncini azaltacağı için biyosensör uygulamalarında gereksinim duyulan hızlı tepki verebilme yeteneğine sahiptirler [6]. Ayrıca, yüzeylerinde biyomoleküllerin bağlanabilecekleri spesifik fonksiyonel gruplar ihtiva ettiği için de biyokatalist immobilizasyonu uygulamalarında tercih edilirler [7]. Temel olarak proses, yüzey yüklü bir destek malzemesinin değişimli olarak zıt yüklü polielektrolit sulu çözeltilerine daldırılmasını içerir. Polielektrolitler iyonlaşabilen gruplar içeren polimerler olarak tanımlanırlar. Polar bir çözünen olan su içinde, polimer zincirlerinde kalan yükler ve çözültiye geçen zıt yükler şeklinde bu gruplar ayrışırlar. Polistiren sülfonat, poliakrilik ve polimetakrilik asitler ve bunların tuzları, polietilenimin, kitosan, aljinat, proteinler ve DNA polielektrolitlere örnek olarak verilebilirler. İlk defa Decher tarafından keşfedilen bu metod, kaplama yapılacak malzemenin pozitif ve negatif polielektrolit sulu çözeltilerine ardışık ve sıralı bir şekilde daldırılmasıyla malzeme yüzeyine katman-katman zıt yüklü polielektrolitlerin kaplanmasını içerir [7].

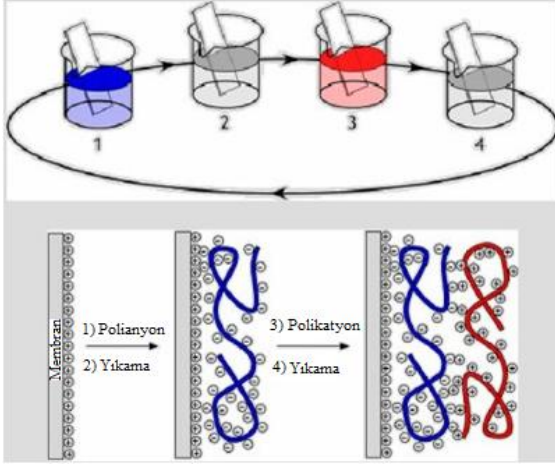
Şekil 1'de görüldüğü gibi, anyonik ve katyonik polielektrolitlerin sıralı adsorpsiyonu ile çok katmanlı film yapısı elde edilebilir. Yük çevrimi, tutunan polielektrolit yükünün yüzey yükünden aşırı olmasından dolayı gerçekleşir. Bir adsorpsiyon adımında oluşan kaplama işlemi, polielektrolitler arasında itici kuvvetten dolayı tek bir polimer tabakasının oluşumuna izin verir. Aynı prensiple farklı yüzeyler modifiye edilebilirler, fakat çözelti stokiometrisi değişiklik gösterebilir ve yüzeye tutturulacak katman sayı-

sında limit yoktur. Mesela, Ramzi ve arkadaşları [8], kitozan ve aljinat katyonik ve anyonik polielektrolitleri kullanarak çok ince çoklu polielektrolit katmanlarıyla yapılan modifikasyon işleminin selüloz asetat nanofiltrasyon membranın tuz geçirgenliğine etkisini incelemişler. Yüzeyde oluşturulan polielektrolit katman çifti sayısı 35 olarak rapor edilmiştir. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) cihazıyla ölçülen her bir katman kalınlığı polietilen tereftalat (PET), PET-CO₂ ve PET-NH₃⁺ için sırasıyla 2.0, 2.8 ve 4.1 Å gibi oldukça küçük değerler olarak rapor edilmişlerdir [9]. Çoklu tabakanın kalınlığının kontrol edilmesi, kaplama döngü sayısı ve pH, polielektrolit konsantrasyonu ve çözelti içerisine tuz ilavesi gibi parametrelerden oluşan kaplama koşullarının değiştirilmesiyle mümkün olmaktadır. Elektrotatik etkileşimlere dayalı kendiliğinden kaplama tekniğinde genellikle çözünen olarak su kullanılır ve toksik çözünen içermez. Bu yüzden çevre dostu bir metottur. Prensip olarak bu teknik hata içermeyen gözenekli yüzeyler üzerinde nano yapılı katman-katman ince film oluşumunu sağlar. Eğer önceki kaplamada herhangi bir hata varsa, sonraki kaplamanın oluşumu sırasında bu hata kendiliğinden tamir edilir.

Literatürde LbL tekniği protein ve DNA gibi biyomakromolekül adsorpsiyonu öncesi yüzey modifikasyonu için genellikle tercih edilen bir yöntemdir. Nguyen ve arkadaşları, glukoz oksidaz (GOx) enziminin zıt yüklü bir membran yüzeye polielektrolit kaplayarak immobilizasyonunun uygulanabilirliğini göstermişlerdir [10]. Metodun, enzim destekli membranların hazırlanması için çok amaçlı bir yol sunduğu gösterilmiştir. Enzim aktivitesinin gözenek büyüklüğünden dolayı membran destek malzemesine bağlı olarak değiştiği sonucuna varılmıştır. Aynı metodu kullanarak, Battacharyya grubu [11, 12] mikrofiltrasyon membran gözeneklerine enzim immobilize ederek katalitik bir membran üretmişlerdir. Beklenildiği gibi, serbest GOx stabilitesine göre membran destekli enzim stabilitesinin daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır. Immobilize enzim miktarı ve stabilitesinin, enzim ve destek malzemesinin zıt yüklü olduğu durumlarda daha fazla olduğu rapor edilmiştir. Bu çalışmalarda, dış katman enzim ile kaplanmış ve polielektrolit kaplaması biyomakromolekül için bir tutturucu görevi üstlenmiştir.

Üreaz enzimi glutaraldehid ile aktive edilmiş poliakrilonitril-kitozan (PAN-CHI) kompozit membran yüzeyine immobilize edilmiştir [13]. Yazar, PAN-CHI membranın glutaraldehid kullanılmadığı

durumlarda daha yüksek aktiviteye ve stabiliteye sahip olduğunu ve dolayısıyla LbL kendiliğinden oluşum tekniğinin avantajını göstermiştir.

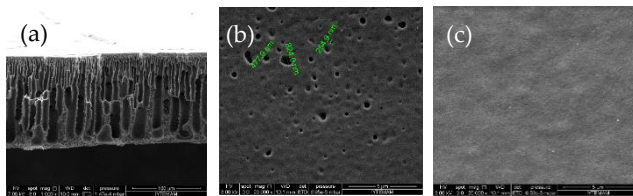


Şekil 1: LbL protokol: Membran çözelti içine daldırılır 1. Polyanyonik çözelti, 2. yıkama çözeltisi, 3. Polikasyonik çözelti, 4. yıkama çözeltisi.

4 Membran Karakterizasyonu

4.1. Elektron Taramalı Mikroskop (SEM)

Membran kesit ve yüzey morfolojisiyle ilgili nano ölçekte bilgi almak için kullanılan en gelişmiş yöntemlerden birisidir. Kesit analizi için genellikle, örnek sıvı azot içerisinde kırılarak altın ile kaplanır. Şekil 2'de, faz değişim yöntemine göre hazırlanmış asimetrik polisülfon membranın kesit, üst ve alt yüzey SEM fotoğrafları görülmektedir. Kesit görüntüsünden, gözenekliliğin kalınlık boyunca değişimi ve asıl seçici geçirgen üst tabakanın yoğunluğu ve kalınlığıyla ilgili bilgiler elde edilir. Membran üretim koşulları (polimer oranı, film kalınlığı, buharlaşma süresi, koagülasyon banyo sıcaklığı ve çözelti polaritesi) kontrol edilerek istenilen morfolojideki membranın elde edilmesi sağlanır. Yüzey görüntüleri ise membranın gözenek çapı ve yoğunluğuyla ilgili bilgi verir.



Şekil 2: Tipik bir asimetrik polisülfon membranın a) kesit, b) üst yüzey ve c) alt yüzey SEM görüntüsü.

4.2. Yüzey Temas Açısı Ölçer (Gonyometre)

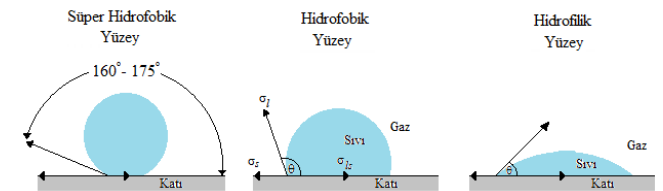
Membran filtrasyon prosesleri sulu çözeltiler için yük-

sek oranlarda kullanıldıkları için, membranın su geçirgenlik değerinin yüksek olması beklenir. Bu koşul membran yüzeyinin hidrofilik özelliğinin yüksek olması anlamına gelmektedir. Malzeme yüzeyine damlatılan çok küçük bir su damlacığının yüzeyle yaptığı temas açısı değeri, damlacık profilinin Young Laplace denklemi (Denklem 1) kullanılarak örtüştürülmesiyle hesaplanır. Bu değer 90°'nin altında yüzeyin ıslanabileceğini, 90°'nin üstünde ise yüzeyin ıslatılmayacağını gösterir. 150°'nin üzerindeki yüzeyler süper hidrofobik yüzeyler olarak bilinirler (Şekil 3).

$$\cos\theta = \frac{\sigma_s - \sigma_{ls}}{\sigma_l} \quad (1)$$

Denklem 1'deki θ , σ_s , σ_{ls} ve σ_l sırasıyla temas açısı, katı yüzey serbest enerjisi, sıvı ve katı ara yüzey gerilmesi ve sıvı yüzey gerilmesidir. Denklem 1'de temas açısının ölçülmesi ve sıvı yüzey gerilme değerinin bilindiği durumda bile denklemde 2 tane bilinmeyen bulunmaktadır. Bu iki değer birbirleri arasındaki ilişkiyi açıklayan birçok teori türetilmiştir. Bunlar arasında Oss ve Good yüzeydeki damlacığın dağılımı, ($\sigma_s^d \cdot \sigma_l^d$) ve polar bileşenlerinin ara yüzey gerilmesi üzerinde etkisinin olduğunu ifade etmişlerdir. Daha sonra polar bileşenleri de elektron verici (Lewis baz) ve alıcı (Lewis asit) olmak üzere ikiye ayırıp arayüzey gerilmesini aşağıdaki gibi tanımlamışlardır [14]. Denklem 2'den arayüzey gerilmesinin hesaplanabilmesi için sıvı yüzey gerilmesi ve asidik ve bazik polar bileşenleri bilinen 3 adet sıvının kullanılması gerekmektedir.

$$\sigma_{ls} = \sigma_s + \sigma_l - 2 \left(\sqrt{\sigma_s^d \cdot \sigma_l^d} + \sqrt{\sigma_s^+ \cdot \sigma_l^-} + \sqrt{\sigma_s^- \cdot \sigma_l^+} \right) \quad (2)$$



Şekil 3: Farklı yüzeylerin temas açısı değerleri.

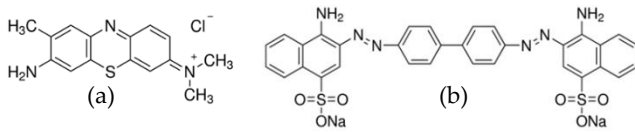
Yüzeydeki asidik ve bazik polar bileşenler hakkındaki bilgi kullanılarak birbirleriyle benzer büyüklükte olan miyogloblin ve lizozim proteinlerinin çözelti pH'ını değiştirerek ayrıştırılmasının mümkün olduğu literatürdeki bir çalışmada gösterilmiştir [15].

4.3. Furiyer Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometre (FTIR-ATR)

Membran yüzey modifikasyon işlemlerinde, yüzeye eklenen yeni gruplar veya yüzeyde oluşan değişimler hakkında moleküler seviyede bilgi alınabilmesi, ön hazırlık gerektirmemesi ve çok kısa sürede sonuç vermesi açısından FTIR-ATR analizi 4000-400 cm^{-1} dalga boyu aralığında katı, sıvı ve toz numuneler için sıklıkla tercih edilmektedir. ATR kristal yüzeyine yerleştirilen örnek için $<1 \mu\text{m}$ kalınlıkta oluşan değişimleri takip etme olanağı sunmaktadır. Böylelikle, yüzeydeki çok ince bir filmdeki (2-5 nm) fonksiyonel grupların membran yığını içindeki (1 μm) varlığının tespit edilebilmesi mümkün hale gelmektedir. Örneğin yüzeyin aktive edilmesi işlemleri sonrası yüzeyde oluşabilecek $\text{SO}_3\text{-H}$ (1030-1050 cm^{-1}) veya -NH_2 grupları ve yine aynı şekilde yüzeye protein immobilizasyonu sonrası yüzeydeki amin (1650-1580 cm^{-1}), karboksilik (1690-1760 cm^{-1}), hidroksil (2400-3400 cm^{-1}) ve sülfidril grupları (2400-2600 cm^{-1}) kendi spesifik bantlarına sahiptirler ve piklerin varlığı modifikasyon işleminin başarılı olduğu anlamına gelir.

4.4. Membran Yüzeylerin Boyama İşlemleri

Yüzey modifikasyon işlemlerinin başarıyla gerçekleşip gerçekleşmediğinin bir başka yolu da yüzeyin katyonik ve anyonik boyar maddelerle tamamen elektrostatik etkileşimlere dayalı olarak boyanma işlemidir. Bu amaçla literatürde kullanılan boyar maddeler, kimyasal yapıları Şekil 4'te verilen toludin mavisi (TM) ve kongo kırmızısıdır (KK). Her iki boyar madde de su içerisinde 10 mg/mL 'ye kadar çözünmektedir.



Şekil 4: Katyonik ve anyonik boyar maddelerin kimyasal yapıları, (a) Toludin mavisi ve (b) Kongo kırmızısı.

Bilinen konsantrasyondaki boyar madde çözeltisi içerisine daldırılan yüzey alanı belli bir membranın, yüzeyi modifiye edilmiş membrana göre adsorpsiyon kapasitelerindeki farklılığı, yüzey yük miktarları arasındaki farktan, dolayısıyla yüzey modifikasyon işleminden kaynaklandığı sonucuna ulaşılır [15]. Bu işlem aynı membran ve boyar maddesi ile farklı pH'larda denendiğinde elde edilen sonuç membran yüzeyinin yük yoğunluğuyla ilgili önemli bilgi verir ve böylelikle

le maksimum yük yoğunluğunu veren pH aynı yüklü proteinler için maksimum itici güç, farklı yükteki proteinler için maksimum çekici güç anlamına gelir. Bu koşul ise ayrıştırma işlemlerinde, maksimum seçiciliktir. Alsoy ve arkadaşları amin ve karboksilik grup içeren poliakronitril membranları TM ve KK boyalarıyla boyamışlar ve membranların KK'na göre TM ile daha çok boyandığı sonucunu elde etmişler [15]. Membran yüzey yükünün yoğunluğunun negatif yüklerden oluştuğu sonucuna varılmıştır.

4.5. Membran İyon Değişim Kapasitesi (IEC)

İyon değişim kapasitesi, membranın iletkenliği ve taşınım özellikleriyle ilgili önemli bir faktör olan yük yoğunluğuyla ilgili bilgi sağlar. Buna göre, belli yüzey alanına sahip anyonik bir membran önce HCl çözeltisi içerisinde doymuş hale gelene kadar bekletilip daha sonra membran yıkanıp NaCl çözeltisi içerisinde asit çözeltisiyle aynı konsantrasyondaki NaOH ile titre edilir. Membran su ile yıkanıp vakum altında kurumaya bırakılır. Kuru ağırlığı (W_{kuru}) tartılıp IEC denkleminde kullanılır.

$$IEC = \frac{ab}{W_{kuru}} \quad (3)$$

Denklem 3'te a ve b kullanılan NaOH konsantrasyonunu (mol/L) ve hacmini (L) ifade etmektedir.

4.6. Filtrasyon İşlemleri

Membran için seçicilik ne kadar önemliyse geçirgenlik değeri de o kadar önemlidir. Her iki değer yüksek olması membran verimliliğinin yüksek olması anlamına gelmektedir ve araştırmalar bu yönde membran üretmek için yoğunlaşmıştır. Geçirgenlik değerinin belirlenmesi için genelde laboratuvar koşullarında dikey akışlı filtrasyon modülü kullanılır. Bir azot tüpü vasıtasıyla besleme çözeltisine basınç uygulanarak sabit basınçta filtre edilen çözelti ağırlığı zamana göre kaydedilir. Aynı işlemler farklı basınçlarda da tekrarlanarak çözeltinin membran boyunca hidrolik geçirgenlik değeri aşağıdaki denklemlerden hesaplanır.

$$J_v = \frac{V_p}{A} \quad (4)$$

$$L_p = \frac{J_v}{\Delta P} \quad (5)$$

Denklem 4 ve 5'deki J_v , ($L/m^2.h$) çözelti akısını, A , (m^2) membran etkin yüzey alanını, V_p , (L/h) membran kalınlığı boyunca filtre edilen çözeltinin hacimsel debisini, ΔP , (bar) transmembran basıncını ve L_p , ($L/m^2.h.bar$) çözelti hidrolik geçirgenlik değerini ifade etmektedir. Bu değer ticari membranların sınıflandırılmalarında önemli bir özellik olarak bilinir. Ultrafiltrasyon membranları için hidrolik su geçirgenlik değeri $10-200 L/m^2.h.bar$ arasında değişmektedir. Yüzeyi modifiye edilmiş ve edilmemiş membran için elde edilen L_p değerleri arasındaki fark yüzeye eklenmiş yeni tabakanın kütle transferine karşı oluşturduğu direnç olarak değerlendirilir. Genellikle LbL metoduyla yüzey modifikasyon sonrası L_p değişimi ihmal edilebilir seviyelerdedir [16].

4.7. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

Membranın seçici geçirgen tabakasındaki gözenek çapının deneysel olarak elde edilebileceği bir yöntem olarak GPC cihazı kullanılmaktadır. Farklı molekül büyüklüklerine sahip polietilen glikol (PEG) ile hazırlanmış sulu çözeltilerin membran boyunca sabit bir basınçta geçiş deneyleri yapılır. Ardından, filtre edilen çözeltideki PEG konsantrasyonları GPC cihazı kullanılarak ölçülür. Membrandan geçemeyen PEG değerinin (rejection) %90 ve üzerinde olduğu molekül ağırlığı, membran için molekül ağırlığı ayırma sınır (MWCO) değeridir. Reddedilme değeri Denklem 6 dan hesaplanır.

$$\%reddedilme = \frac{C_i - C_f}{C_i} 100\% \quad (6)$$

Denklem 6'da yer alan C_i ve C_f sırasıyla besleme ve filtrat konsantrasyonlarını ifade etmektedir. MWCO değeri bilinen bir membranın gözenek çapının hesaplanabilmesi için, PEG molekül ağırlığıyla dönme yarıçapı arasındaki ilişki kullanılır. Buna göre küresel olarak düşünülen PEG'in 0.2 ile 1200 kDa arasında dönme yarıçapı (cm) aşağıdaki korelasyonla hesaplanır [17].

$$r_{h,PEG} = \left(\frac{3\eta M_{r,PEG}}{4\pi 2.5 N_A} \right)^{1/3} \quad (7)$$

Denklem 7'de, η (cm^3/g), gerçek viskozite, $M_{r,PEG}$, (g/mol), PEG molekül ağırlığını, N_A (mol^{-1}) ise avogadro sabitini ifade etmektedir. Denklem 7'de elde

edilen değer membran seçici tabakasının gözenek yarıçapını verir.

Membran gözenek yarıçapı (μm) filtrasyon sonuçları ve SEM görüntülerini kullanarak modifiye edilmiş Hagen-Poiseuille eşitliğinden Denklem 8'e göre hesaplanabilir [18].

$$r_m = \sqrt{\frac{(2.9 - 1.75\varepsilon) \cdot 8\mu l Q}{\varepsilon \cdot A \cdot \Delta P}} \quad (8)$$

burada, μ , l , Q , A , ε and ΔP sırasıyla suyun viskozitesini (8.9×10^{-4} Pa.s), membranın seçici geçirgen katmanın kalınlığını (m), hacimsel debiyi (m^3/s), membran etkin yüzey alanını (m^2), membran gözenekliliğini ve transmembran basıncı (Pa) ifade eder.

5 Sonuç

Bu çalışmada, ayırma ve saflaştırma işlemlerinde uygun bir şekilde kullanılan filtrasyon membranların üretimi ve karakterizasyonları hakkında bilgi verilmiştir. Yüzey modifikasyonları sayesinde, membranlara hidrofilik karakter kazandırılırken, basınç altında geçirgenliğin artması sağlanmış olmaktadır. Aynı zamanda, biyomakromoleküllerin kararlı bir şekilde uzun süre aktivitelerini koruyabileceği immobilizasyon koşulları sağlanmış olmaktadır. Membran yüzey yük yoğunluğuna göre benzer büyüklükteki proteinlerin ayrıştırılması da mümkün hale gelmektedir. Membran endüstrisi hızlı bir şekilde gelişirken, bu gelişimde ülke olarak bizim de yer almamız gerekmektedir.

6 Referanslar

- [1] Loeb, S.; Sourirajan, S. Seawater Demineralization by Means of an Osmotic Membrane, *Adv. Chem. Ser.* 1963; 38, 117-132.
- [2] Sourirajan, S. Reverse Osmosis and Synthetic Membranes; National Research Council of Canada, Ottawa, Canada, 1977; 598 pp.
- [3] Dorgan, J.R.; Polymer Membranes For Bioseparations. In the Polymer Applications for Biotechnology; Soane, S.D. Edss; Prentice Hall; Englewood Cliffs, New Jersey. 1992; 64-97.
- [4] Ward, R.A.; Feldhoff, P.W.; Klein, E.; Membrane Materials for Therapeutic Applications in Medicine. In the Materials Science of Synthetic Membranes; Lloyd R.D. Eds.; ACS Symposium Series No.269; American Chemical Society; Washington, D.C. 1985; 99-118.

- [5] Hoogeveen, N.G.; Cohen-Stuart, M.A.; Fler, G.J.; Böhner, M.R.; Formation and Stability of Multilayers of Polyelectrolytes; *Langmuir*. 1996; 12, 3675–3681.
- [6] Ladam, G.; Schaad, P.; Voegel, J.C.; Schaaf, P.; Deche, G.R.; Cuisinier, F.; In Situ Determination of the Structural Properties of Initially Deposited Polyelectrolyte Multilayers; *Langmuir*. 2000; 16, 1249–1255.
- [7] Decher, G.; Hong, J.D.; Buildup of Ultrathin Multilayer Films by a Self-Assembly Process, 1 Consecutive Adsorption of Anionic and Cationic Bipolar Amphiphiles on Charged Surfaces; *Macromol. Chem.; Macromol. Symp.* 1991, 46, 321-327.
- [8] Lajimi, R.H.; Abdallah, A.B.; Ferjani, E.; Roudesli, M.S.; Deratani, A.; Change of the Performance Properties of Nanofiltration Cellulose Acetate Membranes by Surface Adsorption of Polyelectrolyte Multilayers; *Desalination*. 2004; 163, 193-202.
- [9] Vipavee, P.; Thomas, J.M.; Stepwise Polymer Surface Modification: Chemistry-Layer-by-Layer Deposition; *Macromolecules*. 1998; 31, 1906-1914.
- [10] Nguyen, Q.T.; Ping, Z.; Nguyen, T.; Rigal, P.; Simple Method for Immobilization of Biomacromolecules onto Membranes of Different Types; *J. Membr. Sci.* 2003; 213, 85-95.
- [11] Smuleac, V.; Butterfield, D.A.; Bhattacharyya, D.; Layer-by-layer-Assembled Microfiltration Membranes for Biomolecule Immobilization and Enzymatic Catalysis; *Langmuir*. 2006; 22, 10118-10124.
- [12] Datta, S.; Cecil, C.; Bhattacharyya, D.; Functionalized Membranes by Layer-by-Layer Assembly of Polyelectrolytes and in Situ Polymerization of Acrylic Acid for Applications in Enzymatic Catalysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008; 47, 4586-4597.
- [13] Gabrovska, K.; Georgieva, A.; Godjevargova, T.; Stoilova, O.; Manolova, N.; Poly(acrylonitrile) Chitosan Composite Membranes for Urease Immobilization; *J. Biotechnol.* 2007; 129, 674-680.
- [14] Chen, J.R.; Wakida, T.; Studies on the Surface Free Energy and Surface Structure of PTFE Film Treated with low Temperature Plasma; *J. Appl. Polym. Sci.* 1997; 63, 1733-1737.
- [15] Mahlicli, F.Y.; Altinkaya, S.A.; Yurekli, Y.; Preparation and Characterization of Polyacrylonitrile Membranes Modified with Polyelectrolyte Deposition for Separating Similar Sized Proteins; *J. Membr. Sci.* 2012; 415–416, 383–390.
- [16] Yurekli Y.; Altinkaya S.A.; Catalytic Performances of Chemically Immobilized Urease Under Static and Dynamic Conditions: A Comparative Study; *J. Mol. Catal B: Enzym.* 2011; 71, 36–44.
- [17] Sima, S.L.; Hec, T.; Tscheliessniga, A.; Muellera, M.; Tan, R.B.H.; Jungbauer, A.; Protein Precipitation by Polyethylene Glycol: A Generalized Model Based on Hydrodynamic Radius” *J. Biotechnol.* 2012; 157, 315– 319.
- [18] Huang, J.; Zhang, K.; Wang, K.; Xie Z.; Ladewig, B.; Wang, H.; Fabrication of Polyethersulfone-Mesoporous Silica Nanocomposite Ultrafiltration Membranes with Antifouling Properties” *J. Membr. Sci.* 2012; 423-424, 362-370.