

Farklı Üretim Tekniklerinin PVA Esaslı Yeşil Kompozit Membranların Gaz Ayırma Özelliklerine Etkisi

Tuğba MUTUK^{1*}, Taha Yağız KESKİN², Hülya AYKAÇ ÖZEN³

Öz

Bu çalışmada polivinil alkol (PVA) esaslı ve muz lifi katkılı yeşil kompozit membranların gaz ayırma özellikleri incelenmiştir. Membran üretiminde, çevre dostu ve biyolojik olarak parçalanabilir bir polimer olan PVA kullanılmış, ana takviye malzemesi olarak ise muz lifi tercih edilmiştir. Muz lifleri atık olarak değerlendirilebilen doğal bir malzeme olup, kompozitlerin termal, mekanik ve gaz geçirgenlik özelliklerine katkıda bulunmuştur. Araştırmada döküm yöntemi ve elektrosprey biriktirme yöntemi olmak üzere iki farklı üretim yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemlerin, PVA esaslı kompozit membranların mikroyapısına ve gaz ayırma performansına olan etkileri karşılaştırılmıştır. Gaz geçirgenliği ve CO₂/N₂ gaz ayırma testlerinde muz lifinin katkı oranının (ağ.%1, %3, %5) ve üretim yönteminin etkisi analiz edilmiştir. Elektrosprey biriktirme yöntemiyle üretilen membranların, özellikle ağ.%5 muz lifi katkılı kompozit membranların, CO₂ geçirgenlik değerlerinin en yüksek olduğunu göstermiştir. Ayrıca, elektrosprey biriktirme yöntemiyle elde edilen membranların, döküm yöntemine göre daha gözenekli bir yapıya sahip olduğu ve bu nedenle gaz geçirgenliğini artırdığı tespit edilmiştir. Ancak, seçicilik açısından bakıldığında, en yüksek CO₂/N₂ seçiciliği saf PVA membranlarda elde edilmiştir. Muz lifi katkısının artırılması, gözenek yapısını iyileştirirken, seçiciliği olumsuz etkileyebilmektedir. Bu çalışma, karbon yakalama teknolojilerinde sürdürülebilir ve doğal malzeme kullanımı açısından önemli katkılar sunmuş ve PVA esaslı yeşil kompozitlerin gelecekteki endüstriyel uygulamalar için potansiyel taşıdığını ortaya koymuştur.

Anahtar kelimeler: Elektrosprey biriktirme, Yeşil kompozit, Membran, Gaz ayırma.

Effect of Different Production Techniques on Gas Separation Properties of PVA Based Green Composite Membranes

Abstract

In this study, the gas separation properties of polyvinyl alcohol (PVA) based and banana fiber added green composite membranes were investigated. PVA, which is an environmentally friendly and biodegradable polymer, was used in membrane production, and banana fiber was preferred as the main reinforcement material. Banana fibers are a natural material that can be utilized as waste and contributed to the thermal, mechanical and gas permeability properties of the composites. Two different production methods were used in the study, namely the casting method and the electrospray deposition method. The effects of these methods on the microstructure and gas separation performance of PVA based composite membranes were compared. Gas permeability and CO₂/N₂ separation tests, the banana fiber contribution ratio (wt. 1%, 3%, 5%) and the production method were analyzed. It was shown that the membranes produced by the electrospray method, especially the composite membranes with wt. 5% banana fiber added, had the highest CO₂ permeability values. In addition, it was determined that the membranes obtained by the electrospray method had a more porous structure compared to the casting method and therefore increased gas permeability. However, in terms of selectivity, the highest CO₂/N₂ selectivity was obtained in pure PVA membranes. Increasing the banana fiber content improves the pore structure, but may negatively affect selectivity. This study has made significant contributions in terms of sustainable and natural material use in carbon capture technologies and has revealed that PVA-based green composites have potential for future industrial applications.

Keywords: Electrspray deposition, Green composite, Membrane, Gas seperation.

^{1,2}Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Samsun, Türkiye, tugba.isitan@omu.edu.tr thykskn@gmail.com

³Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Samsun, Türkiye, hulya.aykac@omu.edu.tr

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author

Geliş/Received: 30.09.2024

Kabul/Accepted: 30.11.2024

Yayın/Published: 15.12.2024

1. Giriş

Küresel ısınmanın sebep olduğu sera etkisi, geri dönüşü olmayan bir çevresel felakete yol açma tehlikesinden dolayı son yıllarda önemli bir ilgi haline gelmiştir (Figueroa, Fout, Plasynski, McIlvried, & Srivastava, 2008; IPCC, 2005). Karbondioksit (CO_2) sera gazlarının ana bileşenidir ve çevrede birikmesi ciddi küresel ısınma sorunlarına yol açmaktadır. Dünya CO_2 emisyonları 2005 yılında 28.051 MMT olarak tahmin edilmiş ve 2030 yılında 42.325 MMT olacağı öngörülmüştür (DOE/EIA-0383, 2008). Türkiye’de ise, toplam CO_2 emisyonlarının 2021 yılında %32,7’si elektrik ve ısı üretiminden olmak üzere %85,2’si enerji sektöründen, %14,5’i endüstriyel işlemler ve ürün kullanımı sektöründen, %0,3’ü ise tarım ve atık sektörlerinden kaynaklanmıştır (Türkiye İstatistik Kurumu, 2023). Rakamlardan da anlaşılacağı üzere, endüstriyel işlemlerden kaynaklanan CO_2 emisyonlarının miktarının önemli ölçüde küresel ısınmaya katkısı bulunmaktadır ve bu sonuç CO_2 emisyonlarının kontrol altına alınmasının küresel bir sorun haline geldiğini göstermektedir (Singh & Dhar, 2019). Bu yüzden, CO_2 birikimini azaltmak için endüstriden kaynaklı karbondioksitin havaya salınmadan önce ayrıştırılması ve geri dönüştürülmesi oldukça önemlidir. Endüstriden çıkan egzoz gazlarını yakalamak veya saflaştırmak için gelişmiş gaz ayırma yöntemlerinin kullanılması, karbon emisyonlarını azaltmak ve değerli yan ürünleri geri dönüştürmek için önemli bir yöntemdir. Baca gazı, doğal gaz ve sentez gazı CO_2 emisyonlarının ana kaynaklarıdır. Kömürle çalışan enerji santrallerinden çıkan baca gazı, toplam küresel CO_2 emisyonlarının %50-60’ını oluşturmaktadır. Baca gazının ana bileşenleri CO_2 (% 12-15) ve N_2 ’dir (Haszeldine, Flude, Johnson, & Scott, 2018).

Çeşitli karbon yakalama ve depolama (CCS) yöntemleri arasında, baca gazından CO_2 yakalama (CO_2/N_2), mevcut fosil yakıtlı enerji jeneratörlerine doğrudan uyarlanabildiği için en acil olanıdır (Markusson & Chalmers, 2013). Günümüzde membran teknolojisi ile CO_2 yakalama, uygun hazırlama yöntemi, enerji tasarrufu ve yüksek ayırma verimliliği nedeniyle büyük ilgi görmektedir (Baker & Low, 2014). Bununla birlikte, polimer membranların ayırma özellikleri nedeniyle endüstriyel uygulamaları hala sınırlıdır ve uygulamadaki çoğu polimer membranın performansı, geçirgenlik ve seçicilik arasındaki ilişkinin üstesinden gelememektedir (Freeman, 1999).

Gaz ayırma özelliklerini incelemek üzere en yaygın kullanılan membranlar, selüloz asetat (Douna et al., 2022), polisülfon (Abdul Mannan, Mukhtar, Shima Shaharun, Roslee Othman, & Murugesan, 2016), Polieter Eter Keton (Khan, Li, Ilyas, Raza, & Vankelecom, 2016), ve polimidler (Chen et al., 2022) olarak sıralanabilmektedir. Bu polimerlere dayanan homojen membranlar, yüksek geçirgenliğe sahip olmasına rağmen, CO_2/N_2 ayrılmasında oldukça zayıftır. Hidroksil grubu ve amino grubu içeren membranlar gibi kolaylaştırılmış bir taşıma mekanizmasını takip eden membranlar, yüksek CO_2 iletimi ve seçiciliği nedeniyle son yıllarda tercih edilmektedir (Mondal & Mandal, 2014).

Polivinil alkol (PVA), toksik olmayan ve yüksek hidrofilitik özelliğe sahip, yaygın olarak kullanılan biyolojik olarak parçalanabilen bir polimerdir. Hidroksil gruplarının ve zincirler arası hidrojen bağlarının varlığı, PVA'da düşük fraksiyonel serbest hacim ve geçirgenliğe sahip yarı kristalin agregat yapısına yol açmakta ve bu durum iyi film oluşturma yeteneği sağlamaktadır. PVA kompozit membranlara entegre edildiğinde gaz ayırma performansını arttırabilme özelliği kazanmaktadır (Lai et al., 2015). PVA'nın iyi bir film oluşturma özelliğine sahip olması ile gaz seçiciliği arttırılabilse de polimer zincirinin hidrojen bağları CO₂ ve N₂ geçirgenliğini engellediğinden, penetrantların geçirgenlikleri kuru koşullar altında hala düşüktür (Gu et al. 2013). Bununla birlikte, membran hazırlama parametrelerinin ve PVA kompozit membran performansları üzerindeki optimum çalışma koşullarının sistematik bir araştırması hala eksiktir. Bu nedenle, bu tür bir membranın, gaz difüzyon katsayısını arttırmak için farklı koşullarda ve farklı yöntemlerle çalıştırılması çok önemlidir. Bu sınırlamanın üstesinden gelmek için polimerleri karıştırma veya kompozit membranlar oluşturma gibi yenilikçi yaklaşımlar araştırılmıştır. Bunun amacı, farklı polimerlerin olumlu özelliklerini birleştirerek, gelişmiş gaz ayırma özelliklerine sahip membran malzemeleri elde edilebilmektedir. Kompozit membran elde etmek için doğal ve sürdürülebilir ürünlerin kullanılması günümüzde önem arz etmektedir.

Günümüzde, çevre kirliliği ve biyolojik olarak parçalanamayan ve yenilenemeyen kaynakların kullanımının sınırlandırılması, yeni tip doğal malzemeler ve ürünler geliştirmek için araştırmacıların ilgisini çekmiştir. Doğal kaynaklardan elde edilen lifler, daha düşük maliyet, daha düşük yoğunluk, toksik olmaması, karşılaştırılabilir mukavemet gibi özellikleri nedeniyle sentetik lifli malzemelere göre daha fazla tercih edilmekte ve çevreye atılmasında herhangi bir sorunla karşılaşmamaktadır (Shibata, Cao, & Fukumoto, 2005).

Bu nedenle bu çalışmada, matris olarak PVA ile ana takviye lifi olarak muz lifi kullanılmış ve bu kompozitlerin gaz ayırma özelliklerini değerlendirmek için örnekleri hazırlanmıştır. Muz lifi, meyve, yapraklar ve daha sonra sapın ayrılmasıyla elde edilmektedir. Muz lifinin atık olması, onun geri dönüşüm olarak kompozitte kullanılması ile hem sürdürülebilirlik hem de atık değerlendirmesi açısından önemlidir. Muz lifinin birçok kompozit çalışmasında malzemenin termal ve akustik özelliklerine olumlu etkiler kattığı görülmüştür (Kumar et al., 2023; Mutuk, Arpacioğlu, Alışır, & Demir, 2023). Çalışmanın diğer önemli bir aşaması ise, yüksek performanslı kompozit membranların üretilmesi için en iyi koşulu belirlemek üzere optimizasyon yapılmış ve CO₂/N₂ ayrımı için en uygun üretim yöntemi ve yükleme oranı da sistematik olarak test edilmiştir. Çalışmada, ağırlıkça %1, %3 ve %5 oranlarında muz lifi tozu eklenerek PVA esaslı yeşil kompozit membran elde edilmiştir. Membran üretim süreci döküm ve elektrosprey biriktirme yöntemleri olmak üzere iki farklı yöntemle yapılmıştır. Farklı yöntemlerin kullanılma amacı ise, üretim yönteminin hem mikroyapıdaki hem de gaz ayırımındaki değişimini gözlemleyebilmektir. Yeşil kompozitlerin CO₂ ve N₂ gaz geçirgenlikleri

analiz edilerek, karbon yakalama teknolojilerini iyileştirme ve daha sürdürülebilir endüstriyel süreçlere giden bir yol sağlama yönündeki devam eden çabaya katkıda bulunmak amaçlanmaktadır.

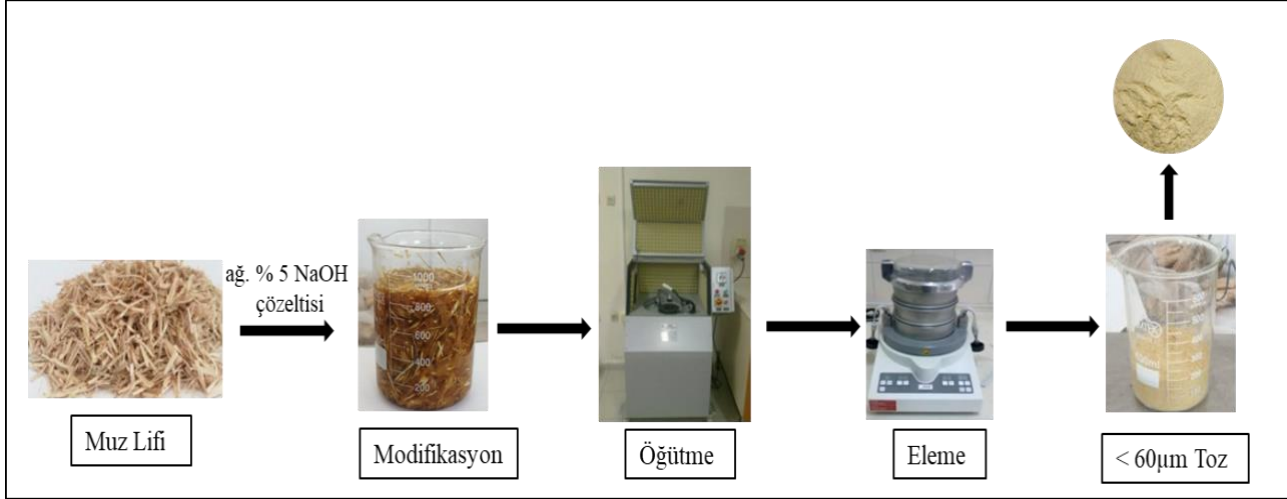
2. Malzeme ve Yöntem

PVA, membran yapımında da geniş uygulama alanlarına sahip bir polimerdir. PVA'nın fizikokimyasal özellikleri, özellikle su arıtma, gaz ayrımı, biyomedikal uygulamalar ve diğer endüstriyel süreçlerde kullanılmak üzere çeşitli membran türlerinin üretiminde tercih edilmesini sağlamaktadır (Razmgar & Nasirae, 2022; Sapalidis, 2020). Bu çalışmada PVA esaslı yeşil kompozit membran üretilmiştir ve çalışmada kullanılan PVA'nın moleküler ağırlığı 44.05 g/mol ve hidroliz derecesi % 87-90'dır. PVA, saf haliyle suda çözünürdür, homojen ve pürüzsüz membran filmleri oluşturabilir. Çalışmada, kompozit membran katkı malzemesi olarak muz lifi kullanılmıştır. Uzun ve dayanıklı lifler içeren bir doğal elyaf türüdür ve muz bitkisinin saplarından elde edilir. Muz lifi çevre dostu bir malzemedir çünkü doğal olarak yenilenebilir bir kaynaktan elde edilir ve bu nedenle de sürdürülebilir bir elyaf türü olarak da değerlendirilir. Gaz ayrımı aşamasında ise, endüstrilerde baca gazından CO₂ yakalamak amacıyla, gaz geçirgenlik testlerinde saflıkları %99,99'dan yüksek olan CO₂ ve N₂ gazları kullanılmıştır.

2.1. Modifikasyon ve toz üretimi

Çalışmada kompozit membran üretiminde kullanılan muz fiberleri öncelikle toz haline getirilmiştir. Toz haline getirmek için ilk aşamada alkali modifikasyon işlemi yapılmıştır. Bunun nedeni, doğal elyafların yapıları ve bu liflerin temel bileşenleri selüloz, hemiselüloz ve lignin yapı itibarıyla selüloz bazlı malzemelerdir. Doğal elyafların kompozitte katkı maddesi olarak kullanılabilmesi için bir ön işlemden geçirilmesi gerekmektedir. Bunun nedeni, liflerdeki pektin, lignin, balmumu gibi yabancı maddelerin ve yüksek miktardaki hidroksil gruplarının bu liflerin matrisle bağlanmasını engellemesi, ara yüzeyi zayıflatması ve kompozitin mekanik özelliklerini olumsuz etkilemesidir (Bledzki, 1999; Kabir, Wang, Lau, Cardona, & Aravinthan, 2012). Alkali işlemi ile selüloz liflerinin yüzeyindeki bu maddelerin bir kısmı uzaklaştırılır ve lif yüzeyinde matris ile etkileşime girebilecek çok sayıda açık selüloz uçları oluşmaktadır. Alkali işlemi elyafın yüzeydeki serbest enerjisini artırır. Aynı zamanda fiber yüzeyini pürüzlü hale getirerek fiber/matris ara yüzündeki mekanik bağlanmayı geliştirir (Kalia, Kaith, & Kaur, 2009). Şekil 1'de deneysel yöntemin ilk aşamasında yüzey modifikasyon işlemi görülmektedir. İlk olarak, muz lifleri 10-15 mm olacak şekilde kesilmiştir. Sodyum hidroksit (NaOH), polimerik malzeme ile bağ oluşturmak için doğal lif için en yaygın kullanılan yüzey işlemidir (Beckermann & Pickering, 2008; Pickering, Beckermann,

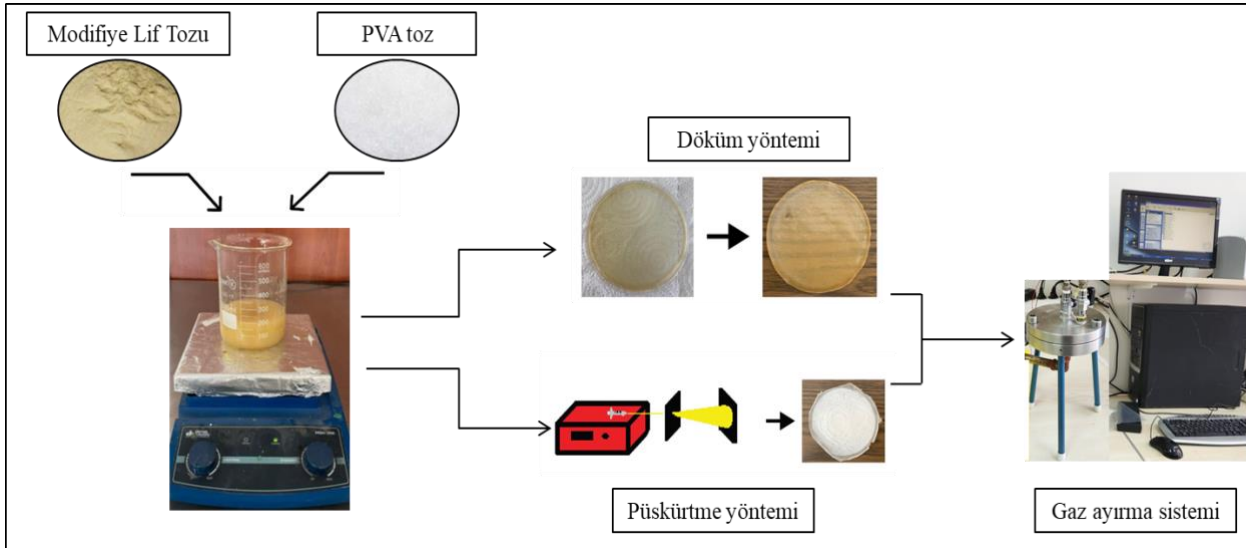
Alam, & Foreman, 2007). Bu çalışmada, lifler üç saat boyunca NaOH çözeltisi (ağ.%5) ile modifiye edilmiştir. Daha sonra saf su ile yıkanmıştır. Bu adımdan sonra, lifler 60°C'de 8 saat boyunca etüvde kurutulmuştur. Yüzey modifikasyonu gerçekleştirilen lifler, kurutma işleminden sonra halkalı değirmende 700 devirde 5 dakika süre ile öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Öğütülen tozlar titreşimli elek sisteminde < 60µm elek altı tozlar olacak şekilde çalışmada kullanılmıştır.



Şekil 1. Liflerin modifikasyon işlemi

2.2. Farklı yöntemlerle PVA esaslı kompozit membran üretimi

Yeşil kompozit membran iki farklı yöntemle elde edilmiştir. Bunlardan biri döküm yöntemi diğeri ise elektrosprey biriktirme yöntemi ile üretimdir. Elektrosprey biriktirme ile membran üretim yönteminde, yüksek voltaj altında çözeltinin ince bir kapiler tüpten veya iğneden geçirilerek bir elektrik alan oluşturulması ve bu alan sayesinde sıvının çok küçük yüklü damlacıklara ayrılması sağlanır. Yüklü parçacıklar elektrostatik kuvvetlerin kontrolü altında iletken bir alt tabakanın belirli alanlarına biriktirmektedir (Lee et al., 2003). Şekil 2'de görülen membran üretim aşamasında, modifiye edilmiş muz lifleri toz haline getirildikten sonra PVA esaslı çözeltiliye ağ. %1, 3 ve 5 oranlarında eklenmiştir. Çözelti içerisinde 2 saat süreyle homojen bir çözelti elde edilene kadar karıştırılmıştır. Sonraki adımda ise, elde edilen çözelti ile iki ayrı yöntem ile membran üretimi gerçekleştirilmiştir. İlk yöntemde literatürde sıkça rastlanan döküm yöntemi kullanılarak 12 saat kuruma işleminden sonra elde edilmiştir (Özen & Öztürk, 2020). İkinci yöntemde ise, elektrosprey parametreleri 0.02 mL/dk, 18-20 kV ve nozul, püskürtme arası mesafe 10 cm olarak ayarlanmıştır. Çözelti nozuldan püskürtülerek metal yüzeyde biriktirme işlemi ile membran üretilmiştir.



Şekil 2. Yeşil kompozit membran üretim aşamaları

2.3. Geçirgenlik Testleri

Geçirgenlik analizini gerçekleştirmek için değişken basınç-sabit hacim yöntemi kullanılmıştır. Gaz ayırma sistemi; membran hücresi, basınç transdüseri, vakum pompası, sıcaklık göstergesi ve gaz tankından oluşmaktadır (Şekil 2). Deneysel tasarımla ilgili ayrıntılı bilgiler literatürde rapor edilmektedir (Özen, H. A., & Ozturk, B, 2019; Yılmaz, Özen, & Geyikçi, 2023). Üretilen membranlar gaz ayırma sisteminin içine yerleştirilmiş ve kalan gazların uzaklaştırılması için vakum altında tutulmuştur. Tüm ölçümler oda sıcaklığında ve 100 kPa basınç altında gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan membranların tekli gaz geçirgenlikleri CO₂ ve N₂ gazı için belirlenmiştir.

Gaz geçirgenliği (P), Daynes-Barrier zaman gecikmesi denklemi kullanılarak zamana karşı geçirgen basınç eğrisinin eğimi (dp/dt) ile aşağıdaki gibi hesaplanmıştır (Weng, Tseng, & Wey, 2010).

$$P = \left(\frac{dp}{dt} \right) \frac{VT_0}{A\Delta P} \times \frac{L}{TP_0} \quad (1)$$

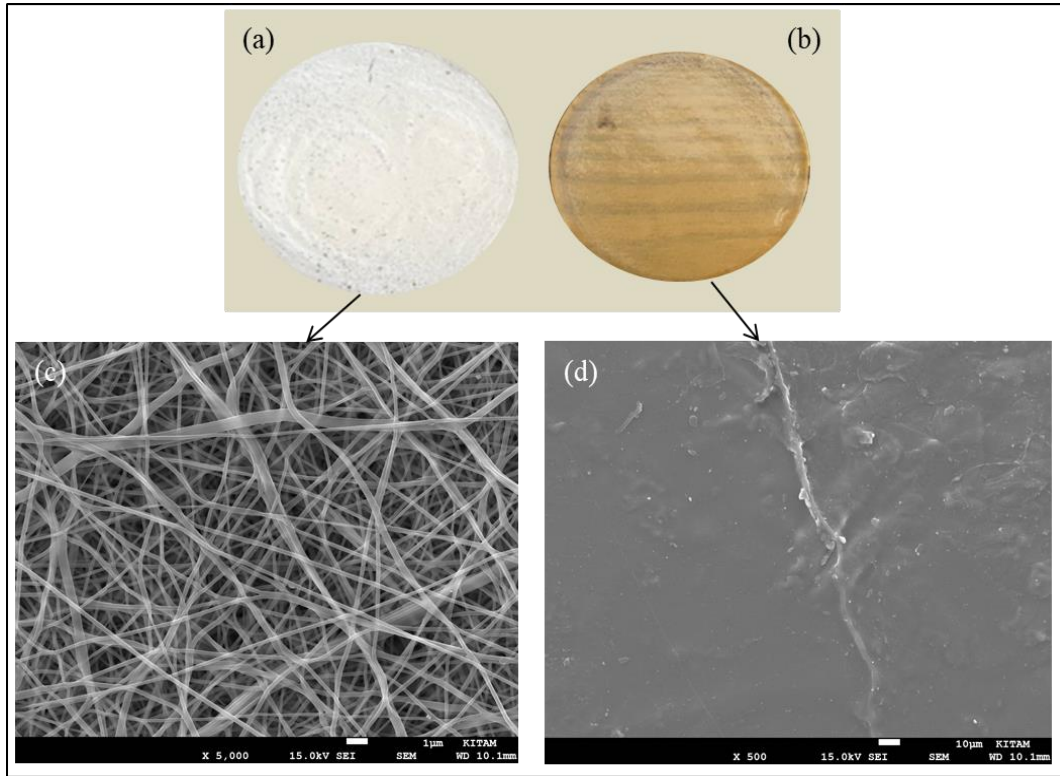
Denklemden, P, geçirgenlik katsayısı (Barrer) [1 Barrer = 1×10⁻¹⁰ cm³ cm (STP) cm⁻²s⁻¹cmHg⁻¹], dp/dt; kararlı durum bölgesindeki düz çizginin eğimi, V; aşağı akış hacmi (cm³), ΔP; iki taraf arasındaki trans membran basınç farkı, (cm Hg), A; membranın alanı (cm²), L; membran kalınlığı (cm), T; ölçüm sıcaklığı (K), T₀; standart sıcaklık, P₀; standart basınç ifade etmektedir. Saf gaz A'nın B üzerindeki ideal ayırma faktörü (α_{AB}), A ve B'nin geçirgenlik oranlarının oranı olarak tanımlanır ve şu şekilde ifade edilmektedir;

$$\alpha_{AB} = \frac{P_A}{P_B} \quad (2)$$

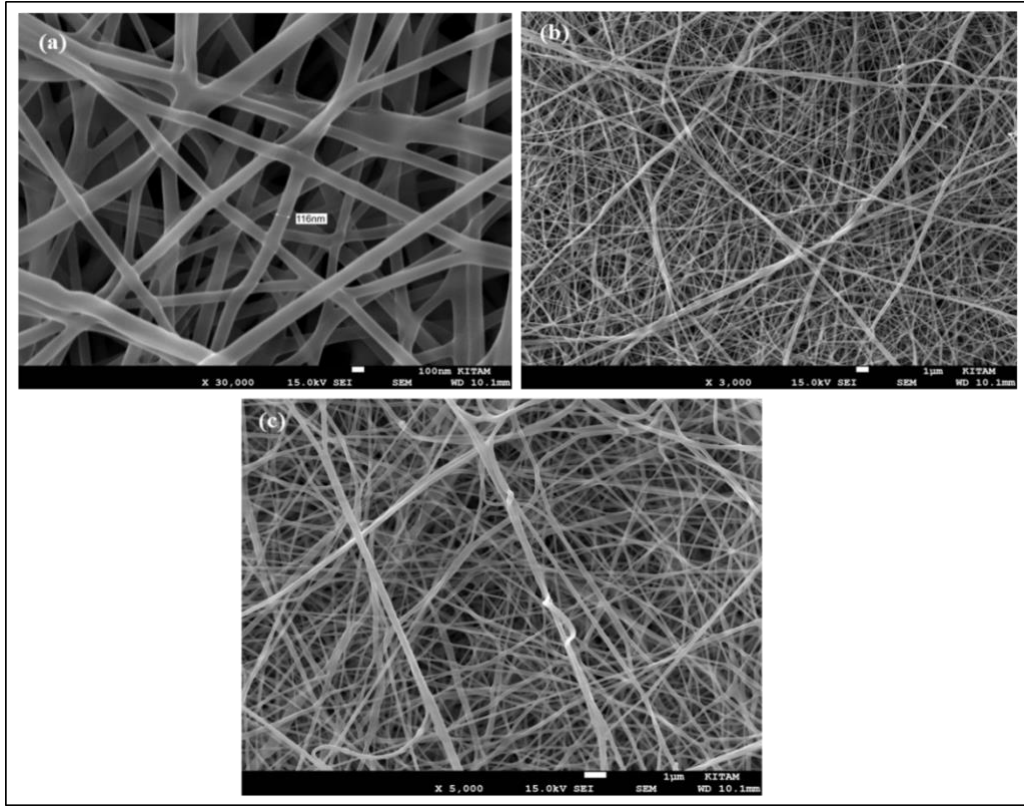
3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Membranların mikroyapı analizi

Membran malzemelere Taramalı Elektron mikroskobu (SEM, Jeol JSM-7001F) ile analizler yapılmıştır. Şekil 3 (a,c)'te elektrosprey biriktirme yöntemi ile üretilen saf PVA membran ve mikroyapı görüntüsü görülmektedir. Şekil 3 (b,d)'te ise, ağırlık %3 muz lifi katkı döküm yöntemi ile üretilen membran ve mikroyapı görüntüsü görülmektedir. Elektrosprey biriktirme yöntemi ile üretilen mikroyapı görüntüsünde fiberlerin oluşumu görülmektedir. Döküm yöntemi ile üretilenden farklı olarak fiberler sayesinde daha gözenekli bir yapıda olduğu görülmektedir. Şekil 4'te farklı katkı oranları ile üretilen membranların mikroyapı görüntüleri bulunmaktadır. Elektrosprey ile kaplanan fiber boyutlarının yaklaşık 116 nm boyutunda olduğu görülmektedir (Şekil 4(a)). Nanoboyutta ve bu kadar düzenli yapıda fiberlerden oluşan membran elde edebilmek gaz ayırımı sonuçlarına da olumlu etki etmektedir. Bu tür gözenekli yapısından dolayı döküm yöntemi ile üretilen membrana kıyasla en iyi CO₂ ve N₂ geçirgenlik değerleri elektrosprey biriktirme yöntemi ile üretilen kompozit membranda elde edilmiştir.



Şekil 3. (a,c) Püskürtme yöntemi ile üretilen membran ve mikroyapı görüntüsü (b,d) Döküm yöntemi ile üretilen membran ve mikroyapı görüntüsü



Şekil 4. (a) Ağ. %3 katkılı (b) ağ, %5 katkılı (c) ağ. % 1 katkılı PVA esaslı kompozit membranlar

3.2. Gaz ayırımı analizi

Saf PVA membranın gaz geçirgenliği ve ayırma özellikleri, CO₂ ve N₂ gazları için farklı yükleme oranlarında modifiye muz lifi katkılı kompozit membranlar ile karşılaştırılmıştır. Geçirgenlik ve seçicilik sonuçları Tablo 1’de özetlenmiş ve farklı yükleme oranlarının ve hazırlama yöntemlerinin CO₂ ve N₂ gazlarının geçirgenlik ve seçicilik performanslarına etkileri tartışılmıştır.

Tablo 1. Gaz ayırımı test sonuçları

Test Edilen Numune	Yöntem	PCO ₂	PN ₂	CO ₂ /N ₂
Saf PVA	Döküm	7,75 x10 ⁻⁴	5,15 x10 ⁻⁴	1,51
	Elektrosprey	1,79 x10 ⁻³	5,64 x10 ⁻⁴	3,17
Ağ. % 1 katkılı	Döküm	7,89 x10 ⁻⁴	9,63 x10 ⁻⁴	0,82
	Elektrosprey	3,28 x10 ⁻³	4,29 x10 ⁻³	0,77
Ağ. % 3 katkılı	Döküm	9,197 x10 ⁻⁴	2,43 x10 ⁻³	0,38
	Elektrosprey	0,01	9,93 x10 ⁻³	1,01
Ağ. % 5 katkılı	Döküm	3,07 x10 ⁻³	3,98 x10 ⁻³	0,77
	Elektrosprey	0,016	4,04 x10 ⁻²	0,39

Elde edilen sonuçlara göre, döküm yöntemi ile hazırlanan membranların CO₂ gazı geçirgenlik değerleri saf PVA, ağ.%1 muz lifi katkılı PVA ve ağ.% 3 muz lifi katkılı PVA membranlarda yaklaşık değerlerde bulunmuştur. Ancak ağ. %5 katkılı PVA membranın, döküm yöntemi ile hazırlanan diğer membranlara göre geçirgenliği daha yüksek bulunmuştur. Bunun nedeni en yüksek orana sahip lif katkılı membranın diğerlerine göre daha gözenekli bir yapıya sahip olmasından kaynaklanabilmektedir. Elektrosprey ile üretilen ve aynı muz lifi oranına sahip PVA membranlarda da benzer sonuç gözlemlenmiş, muz lifinin ağ. %5 ilavesi ile, membran en yüksek CO₂ gazı geçirgenlik değerine ulaşmıştır. CO₂ gazının geçirgenliği için döküm ve elektrosprey yöntemi karşılaştırıldığında en iyi geçirgenlik, tüm üretilen PVA membranlarda elektrosprey biriktirme yöntemi ile üretilen membranda tespit edilmiştir. Fang ve arkadaşları (2008), elektrosprey ile elde edilmiş lif yapılarının oldukça gözenekli özelliğe sahip olduğunu, yaptıkları çalışmalarla tespit etmişlerdir. Dolayısıyla, bu çalışmada da elektrosprey biriktirme ile oluşturulan gözenekli yapıların geçirgenliğe doğrudan etkisi olduğunu söylemek mümkündür (Fang, Niu, Lin, & Wang, 2008). Ahmadi ve arkadaşları, CO₂ ve CH₄ gazının geçirgenliği için doğal selüloz lifleri kullanmış ve önemli bir CO₂ ve CH₄ geçirgenliği elde edilmiştir. Ayrıca, düşük basınçlarda üretilen doğal liflerin, literatürde bulunan diğer absorbentlere göre CO₂ için daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmüştür (Ahmadi, Ardjmand, Rashidi, & Rafizadeh, 2020). N₂ gazı geçirgenlik özellikleri döküm yöntemi ile hazırlanan membranlarda incelendiğinde geçirgenlik artışı sırasıyla saf PVA < ağ.%1 katkılı muz lifi/PVA < ağ.% 3 muz lifi/PVA < ağ.% 5 muz lifi/PVA şeklindedir. Katkı oranı arttıkça N₂ gazı geçirgenlik değerlerinin de artış gösterdiği görülmektedir. Sonuçtan da anlaşılmaktadır ki, katkı lifi olarak kullanılan lif daha gözenekli bir ortam oluşmasını sağlamıştır. Elektrosprey biriktirme yöntemi ile üretilen membranlarda N₂ gazı geçirgenliği daha yüksek bulunmaktadır. Bu tamamen elektrosprey biriktirme yöntemi ile üretilen malzemenin özelliğinden kaynaklanmaktadır.

Tüm gazların geçirgenlikleri farklı yüklemelerle arttığından, ideal seçicilikler dalgalanma göstermiştir. Örneğin, döküm yöntemi kullanılarak üretilen membranların CO₂/N₂ seçicilikleri katkı maddesi oranı arttıkça aynı oranda artış göstermemiş, en yüksek seçiciliğin saf PVA içeren membranda elde edildiği ispatlanmıştır. Aynı şekilde, elektrosprey biriktirme yöntemi ile üretilen tüm membranlarda, katkı maddesinin artışı seçiciliği iyileştirmemiştir. Elektrosprey biriktirme yönteminde en yüksek CO₂/N₂ seçiciliği saf PVA'da elde edilmiştir. Literatürde de bu sonucu destekleyen çalışmalar yer almaktadır. Suboohi Shervani ve arkadaşları, desteksiz membranların, N₂/CO₂ seçiciliğini, destekli membrana göre daha yüksek seçiciliğe sahip olduğunu raporlamışlardır (Shervani, Tansug, & Tezel, 2024). Duan ve arkadaşları, farklı oranlarda katkı maddesi ekleyerek ürettikleri membranlarda yalnızca düşük katkı maddesinin eklenmesi durumunda gaz geçirgenliğini etkili bir şekilde artırabildiğini, yüksek katkı maddesi oranlarında seçiciliklerin azaldığını ifade

etmişlerdir (Duan, Wang, Zhang, & Liu, 2019).

Sonuç olarak, CO₂/N₂ seçiciliği, muz lifi katkı miktarı ile birlikte artış ve azalma eğilimi göstermiştir. Bu tahmin edilebilir bir durumdur çünkü membran oluşumunda daha fazla muz lifi kullanılması, daha gözenekli bir film oluşumunu kolaylaştırmaya yardımcı olmuştur ve dolayısıyla seçiciliği azaltmıştır. Katkısız membranların, muz lifi katkılı membranlara kıyasla bir gaz için diğerine göre daha yüksek seçiciliğe sahip olduğu görülmüştür.

4. Sonuç ve Öneriler

Döküm ve elektrosprey biriktirme yöntemleriyle üretilen PVA membranlarının CO₂ ve N₂ gazları geçirgenlik değerleri incelenmiştir. Ağ.% 5 muz lifi katkılı PVA membran, diğerlerine göre daha yüksek CO₂ geçirgenliği göstermiştir; bu sonuç bu membranın daha gözenekli yapısından kaynaklanabilir. Elektrosprey biriktirme yöntemiyle üretilen membranlarda da benzer bir şekilde, ağ.% 5 muz lifi ilavesi en yüksek CO₂ geçirgenlik değerine ulaşmıştır. N₂ gazı geçirgenlik değerleri, katkı oranı arttıkça artış göstermiştir. Ancak, CO₂/N₂ seçiciliği, katkı oranıyla paralel olarak artmamış; en yüksek seçicilik saf PVA membranda elde edilmiştir. Sonuç olarak, daha fazla muz lifi katkısının seçiciliği azalttığı ve katkısız membranların daha yüksek seçicilik sunduğu belirlenmiştir. Muz lifi katkılı membranlar, CO₂ seçiciliğini en üst düzeye çıkarmak için daha fazla optimizasyon yapıldıktan sonra karbon yakalama için umut verici bir malzeme olabilmektedir.

Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- Abdul Mannan, H., Mukhtar, H., Shima Shaharun, M., Roslee Othman, M., & Murugesan, T. (2016). Polysulfone/poly(ether sulfone) blended membranes for CO₂ separation. *Journal of Applied Polymer Science*, 133(5). <https://doi.org/10.1002/app.42946>
- Ahmadi, R., Ardjmand, M., Rashidi, A., & Rafizadeh, M. (2020). High performance novel nanoadsorbents derived - natural cellulose fibers for superior CO₂ adsorption and CO₂ / CH₄ separation. *Energy Sources, Part a: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 1–19. <https://doi.org/10.1080/15567036.2020.1845878>
- Baker, R. W., & Low, B. T. (2014). Gas Separation Membrane Materials: A Perspective. *Macromolecules*, 47(20), 6999–7013. <https://doi.org/10.1021/ma501488s>
- Beckermann, G. W., & Pickering, K. L. (2008). Engineering and evaluation of hemp fibre reinforced polypropylene composites: Fibre treatment and matrix modification. *Composites Part a: Applied Science and Manufacturing*, 39(6), 979–988. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2008.03.010>
- Bledzki, A. (1999). Composites reinforced with cellulose based fibres. *Progress in Polymer Science*, 24(2), 221–274. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(98\)00018-5](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(98)00018-5)
- Chen, H., Dai, F., Wang, M., Yan, X., Ke, Z., Chen, C., . . . Yu, Y. (2022). Preparation and gas separation properties of spirobisbenzoxazole-based polyimides. *European Polymer Journal*, 173, 111231. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111231>
- DOE/EIA-0383 (2008). Annual Energy Outlook: Report.
- Douna, I., Farrukh, S., Hussain, A., Salahuddin, Z., Noor, T., Pervaiz, E., . . . Fan, X. F. (2022). Experimental investigation of polysulfone modified cellulose acetate membrane for CO₂/H₂ gas separation. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 39(1), 189–197. <https://doi.org/10.1007/s11814-021-0900-7>
- Duan, K., Wang, J., Zhang, Y., & Liu, J. (2019). Covalent organic frameworks (COFs) functionalized mixed matrix membrane for effective CO₂/N₂ separation. *Journal of Membrane Science*, 572, 588–595. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.11.054>
- Fang, J., Niu, H., Lin, T., & Wang, X. (2008). Applications of electrospun nanofibers. *Science Bulletin*, 53(15), 2265–2286. <https://doi.org/10.1007/s11434-008-0319-0>
- Figuerola, J. D., Fout, T., Plasynski, S., McIlvried, H., & Srivastava, R. D. (2008). Advances in CO₂ capture technology—The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2(1), 9–20. [https://doi.org/10.1016/S1750-5836\(07\)00094-1](https://doi.org/10.1016/S1750-5836(07)00094-1)
- Freeman, B. D. (1999). Basis of Permeability/Selectivity Tradeoff Relations in Polymeric Gas Separation Membranes. *Macromolecules*, 32(2), 375–380. <https://doi.org/10.1021/ma9814548>
- Gu, J., Li, J. J., Sun, Y. P., Zhang, L., & Chen, H. (2013). Progresses in the modification and application of poly (vinyl alcohol) membrane.: Chemical Industry and Engineering Progress,, 32(5), 1074-1080.
- Haszeldine, R. S., Flude, S., Johnson, G., & Scott, V. (2018). Negative emissions technologies and carbon capture and storage to achieve the Paris Agreement commitments. *Philosophical Transactions. Series A, Mathematical, Physical, and Engineering Sciences*, 376(2119). <https://doi.org/10.1098/rsta.2016.0447>
- IPCC (2005). *Carbon Dioxide Capture and Storage* ([Summary version]). Cambridge: Cambridge UP.
- Kabir, M. M., Wang, H., Lau, K. T., Cardona, F., & Aravinthan, T. (2012). Mechanical properties of chemically-treated hemp fibre reinforced sandwich composites. *Composites Part B: Engineering*, 43(2), 159–169. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2011.06.003>
- Kalia, S., Kaith, B. S., & Kaur, I. (2009). Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites—A review. *Polymer Engineering & Science*, 49(7), 1253–1272. <https://doi.org/10.1002/pen.21328>
- Khan, A. L., Li, X., Ilyas, A., Raza, M. T., & Vankelecom, I. F.J. (2016). Novel sulfonated and fluorinated PEEK membranes for CO₂ separation. *Separation and Purification Technology*, 167, 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.04.037>
- Kumar, V., Chakraborty, P., Janghu, P., Umesh, M., Sarojini, S., Pasrija, R., . . . Sivalingam, A. M. (2023). Potential of banana based cellulose materials for advanced applications: A review on properties and technical challenges. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 6, 100366. <https://doi.org/10.1016/j.carpta.2023.100366>
- Lai, C.-L., Chen, J.-T., Fu, Y.-J., Liu, W.-R., Zhong, Y.-R., Huang, S.-H., . . . Lee, K.-R. (2015). Bio-inspired cross-linking with borate for enhancing gas-barrier properties of poly(vinyl alcohol)/graphene oxide composite films. *Carbon*, 82, 513–522. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.11.003>

- Lee, B., Kamiya, N., Machida, S., Yamagata, Y., Horie, K., & Nagamune, T. (2003). Fabrication of a protein film by electrospray deposition method and investigation of photochemical properties by persistent spectral hole burning. *Biomaterials*, 24(12), 2045–2051. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(02\)00637-3](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(02)00637-3)
- Markusson, N., & Chalmers, H. (2013). Characterising CCS learning: The role of quantitative methods and alternative approaches. *Technological Forecasting and Social Change*, 80(7), 1409–1417. <https://doi.org/10.1016/j.techfore.2011.12.010>
- Mondal, A., & Mandal, B. (2014). CO₂ separation using thermally stable crosslinked poly(vinyl alcohol) membrane blended with polyvinylpyrrolidone/polyethyleneimine/tetraethylenepentamine. *Journal of Membrane Science*, 460, 126–138. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.02.040>
- Mutuk, T., Arpacioğlu, K., Alışır, S., & Demir, G. (2023). Thermal and mechanical evaluation of natural fibers reinforced gypsum plaster composite. *Journal of Metals, Materials and Minerals*, 33(1), 116–123. <https://doi.org/10.55713/jmmm.v33i1.1669>
- Özen, H. A., & Öztürk, B. (2019). Gas separation characteristic of mixed matrix membrane prepared by MOF-5 including different metals. *Separation and Purification Technology*, 211, 514–521.
- Özen, H. A., & Öztürk, B. (2020). Hydrogen Permeability of Mixed Matrix Membranes Containing Metal Doped MOF-5. *Emerging Materials Research*, 9(1), 1–4. <https://doi.org/10.1680/jemmr.18.00090>
- Pickering, K. L., Beckermann, G. W., Alam, S. N., & Foreman, N. J. (2007). Optimising industrial hemp fibre for composites. *Composites Part a: Applied Science and Manufacturing*, 38(2), 461–468. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2006.02.020>
- Razmgar, K., & Nasirae, M. (2022). Polyvinyl alcohol -based membranes for filtration of aqueous solutions: A comprehensive review. *Polymer Engineering & Science*, 62(1), 25–43. <https://doi.org/10.1002/pen.25846>
- Sapalidis, A. A. (2020). Porous Polyvinyl Alcohol Membranes: Preparation Methods and Applications. *Symmetry*, 12(6), 960. <https://doi.org/10.3390/sym12060960>
- Shervani, S., Tansug, L. P., & Tezel, F. H. (2024). Microporous Adsorbent-Based Mixed Matrix Membranes for CO₂/N₂ Separation. *Energies*, 17(8), 1927. <https://doi.org/10.3390/en17081927>
- Shibata, S., Cao, Y., & Fukumoto, I. (2005). Press forming of short natural fiber-reinforced biodegradable resin: Effects of fiber volume and length on flexural properties. *Polymer Testing*, 24(8), 1005–1011. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2005.07.012>
- Singh, J., & Dhar, D. W. (2019). Overview of Carbon Capture Technology: Microalgal Biorefinery Concept and State-of-the-Art. *Frontiers in Marine Science*, 6. <https://doi.org/10.3389/fmars.2019.00029>
- Türkiye İstatistik Kurumu, T. (2023). Sera Gazı Emisyon İstatistikleri, 1990-2021: Alıntı: <https://data.tuik.gov.tr/Bulten/Index?p=Sera-Gazi-Emisyon-İstatistikleri-1990-2021-49672>.
- Weng, T.-H., Tseng, H.-H., & Wey, M.-Y. (2010). Fabrication and characterization of poly(phenylene oxide)/SBA-15/carbon molecule sieve multilayer mixed matrix membrane for gas separation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(13), 6971–6983. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.04.024>
- Yılmaz, S. Y., Özen, H. A., & Geyikçi, F. (2023). Experimental and factorial study on gas separation properties of PLA-based green composite membranes. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 40(12), 2965–2974. <https://doi.org/10.1007/s11814-023-1557-1>