



T.C.
EGE ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü



**YAĞ-SU AYRIMINDA KULLANILMAK ÜZERE
SICAKLIK DUYARLI AKILLI MEMBRAN
GELİŞTİRİLMESİ**

Yüksek Lisans Tezi

Nur ORAL

Biyoteknoloji Anabilim Dalı

İzmir
2022

T.C.
EGE ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü

**YAĞ-SU AYRIMINDA KULLANILMAK ÜZERE
SICAKLIK DUYARLI AKILLI MEMBRAN
GELİŞTİRİLMESİ**

Nur ORAL

Danışman: Prof. Dr. Güldemet BAŞAL BAYRAKTAR

Biyoteknoloji Anabilim Dalı
Biyoteknoloji Yüksek Lisans Programı

İzmir
2022

Nur ORAL tarafından Yüksek Lisans tezi olarak sunulan “Yağ-Su Ayrımında Kullanılmak Üzere Sıcaklık Duyarlı Akıllı Membran Geliştirilmesi” başlıklı bu çalışma EÜ Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile EÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi'nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 12.05.2022 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri:

İmza

Jüri Başkanı : Prof. Dr. Güldemet BAŞAL BAYRAKTAR

Raportör Üye : Prof. Dr. Aslı DEMİR

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Gamze TETİK

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

EÜ Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Yağ-Su Ayrımında Kullanılmak Üzere Sıcaklık Duyarlı Akıllı Membran Geliştirilmesi” başlıklı bu tezin kendi çalışmam olduğunu, sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgeleri bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara atıf yaptığımı ve bunları kaynaklar listesinde usulüne uygun olarak verdiğimi, tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını, bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya diğer bir üniversitede başka bir tez çalışması içinde sunmadığımı, bu tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda bilimsel etik kurallarına uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

12/05/2022

Nur ORAL

ÖZET**YAĞ-SU AYRIMINDA KULLANILMAK ÜZERE SICAKLIK DUYARLI AKILLI MEMBRAN GELİŞTİRİLMESİ**

ORAL, Nur

Yüksek Lisans Tezi, Biyoteknoloji Anabilim Dalı
Tez Danışmanı: Prof. Dr. Güldemet BAŞAL BAYRAKTAR
Mayıs 2022, 86 sayfa

Bu tez çalışmasında, yağlı su atıklarının arıtılmasında kullanılan membranlarda karşılaşılan körlenme problemine çözüm olabilecek ve membran performansını arttıracak bir malzeme geliştirilmesi amaçlanmıştır. Elektro lif çekim ve elektro püskürtme yöntemlerinin eş zamanlı kullanılmasıyla selüloz asetat (CA) nanolifleri ve poli(N-izopropilakrilamid) (PNIPAM) hidrojel partiküllerinden oluşan kompozit bir membran üretilmiştir.

Foto-polimerizasyon yöntemi ile başarıyla üretilen PNIPAM hidrojellerinde maksimum %2846 şişme kapasitesine ulaşılmıştır. Ayrıca, değişen çapraz bağlayıcı oranının ve foto-başlatıcı tipinin hidrojellerin şişme kapasitesine olan etkisi detaylı olarak incelenmiştir. Sıcaklık duyarlı bir malzeme olan PNIPAM hidrojelinin değişen ortam koşullarında gösterdiği davranışlar incelenmiştir. Kompozit membran üretiminden önce, lif ve partiküllerin eldesi için çalışılması gereken işlem parametrelerinin belirlenmesi amacıyla detaylı bir çalışma yapılmıştır. Boncuksuz yapıda selüloz asetat nanolifleri ve nano/mikro boyutta PNIPAM partikülleri başarıyla üretilmiştir. Üretilen kompozit membranların karakteristik özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM), termogravimetrik analiz (TGA), yüzey temas açısı, cıva porozimetresi ve çekme testi ile incelenmiştir.

Sonuç olarak, PNIPAM partiküllerinin selüloz asetat nanolifleri arasına dahil edildiği kompozit bir membran başarıyla üretilmiştir. Üretilen CA/PNIPAM membranının yağ-su karışımı ve yağ-su emülsiyonlarının ayrımında etkinliği ispatlanmıştır. Körlenme direnci arttırılan kompozit membran, sıcaklık duyarlı hidrojel içermesi sayesinde körlenme gerçekleştiğinde kolayca temizlenebilecektir.

Anahtar sözcükler: Selüloz asetat, nanolif, PNIPAM, hidrojel, kompozit membran, yağ-su emülsiyon ayrımı

ABSTRACT**DEVELOPMENT OF THERMO-RESPONSIVE SMART
MEMBRANE FOR OIL-WATER SEPARATION**

ORAL, Nur

MSc in Biotechnology

Supervisor: Prof. Dr. Güldemet BAŞAL BAYRAKTAR

May 2022, 86 pages

The aim of this thesis is to develop a smart membrane which will be a solution for the fouling problem and has enhanced separation performance. For this purpose, a multilayered composite membrane was produced which consisting cellulose acetate (CA) nanofibers and poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) hydrogel particles by electrospinning and electrospraying simultaneously.

PNIPAM hydrogels produced by photo-polymerization have 2846% swelling capacity at maximum. In addition, the effects of cross linker ratio and photo-initiator type on swelling capacity were investigated. The response of PNIPAM hydrogel which is a thermo-responsive material to ambient temperature was observed. Before the production of composite membrane step, a detailed parametric study was done for necessary process parameters for cellulose acetate nanofibers and PNIPAM hydrogel particles. In nano scale, bead-free cellulose acetate nanofibers and nano/micro scaled PNIPAM hydrogel particles were successfully produced. The characteristics of produced composite membranes were examined by scanning electron microscope (SEM), thermogravimetric analysis (TGA), surface contact angle, mercury porosimeter and mechanical test.

As a result, the membrane was successfully produced which PNIPAM particles sprayed between cellulose acetate nanofibers. The separation efficiency of oil-water mixture and oil-water emulsion of the produced CA/PNIPAM membranes were proved. With the help of thermo-responsive hydrogel particles, the composite membrane can be cleaned easily after the fouling occurred.

Keywords: cellulose acetate, nanofiber, PNIPAM, hydrogel, composite membrane, oil-water emulsion separation

ÖNSÖZ

Bireysel olarak sorumluluk hissettiğim su kaynaklarının tükenmesi problemini oldukça önemsiyorum. Tez konumu TÜBİTAK projesi olarak ilk okuduğumda ilgimi çekti ve beni çok heyecanlandırdı. Benim için yeni bir çalışma alanı olan bu proje, yüksek lisans eğitimim boyunca her gün yeni bilgiler öğrenmemi sağlayarak gelişimime katkı sağladı. Bu çalışmanın bir parçası olmaktan dolayı çok mutluluk duymaktayım.

İZMİR

12/05/2022

Nur ORAL

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

İÇ KAPAK	ii
KABUL ONAY SAYFASI	iii
ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI	v
ÖZET	vii
ABSTRACT	ix
ÖNSÖZ	xi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xv
TABLolar DİZİNİ	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xviii
1.0 GİRİŞ	1
2.0 GENEL BİLGİLER	3
2.1 Su Kirliliği	3
2.2 Yağ-Su Ayrımında Geleneksel Yöntemler	4
2.3 Membranlar	5
2.4 Nanolif	14
2.5 Elektro Lif Çekim & Elektro Püskürtme Yöntemi	15
2.6 Hidrojeller	18
2.7 Selüloz Asetat	20
2.7.1 Selüloz asetat ile ilgili literatür çalışmaları	21
2.8 Poli(N-izopropilakrilamid) (PNIPAM)	23
2.8.1 PNIPAM ile ilgili literatür çalışmaları	24
3.0 MATERYAL&YÖNTEM	26
3.1 Materyal	26
3.1.1 Kimyasallar	26
3.1.2 Cihazlar	26
3.2 Yöntem	26
3.2.1 PNIPAM hidrojelinin üretilmesi	26
3.2.1.1 Çözeltilerin hazırlanması & foto-polimerizasyon	26
3.2.1.2 Şişme davranışlarının ölçülmesi	28
3.2.2 Selüloz asetat nanoliflerinin elektro lif çekimi yöntemiyle üretilmesi ...	29
3.2.3 PNIPAM partiküllerinin elektro püskürtme yöntemiyle üretilmesi	30

İÇİNDEKİLER DİZİNİ (devam)

3.2.3.2 PNIPAM partiküllerinin elektro püskürtme yöntemiyle üretilmesi...	32
3.2.4 Kompozit membranların üretilmesi.....	33
3.2.5 Karakterizasyon	34
3.2.5.1 PNIPAM hidrojellerinin karakterizasyonu.....	34
3.2.5.2 Membranların karakterizasyonu	35
3.2.6 Membranların yağ-su ayırma performansının değerlendirilmesi.....	36
4.0 BULGULAR&TARTIŞMA	38
4.1 PNIPAM Hidrojelinin Üretilmesi.....	38
4.2 Selüloz Asetat Nanoliflerinin Elektro Lif Çekimi Yöntemiyle Üretilmesi	47
4.3 PNIPAM Partiküllerinin Elektro Püskürtme Yöntemiyle Üretilmesi	50
4.4 Kompozit Membranların Üretilmesi.....	55
4.5 Membranların Yağ-Su Ayırma Performansının Değerlendirilmesi	63
5.0 SONUÇ&ÖNERİLER	73
KAYNAKLAR DİZİNİ	76
TEŞEKKÜR	84
ÖZGEÇMİŞ.....	85

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Su kirliliğinin başlıca nedenleri (Afroz vd., 2014).....	3
Şekil 2.2 Yağlı atık su çıkışı olan işletmeler (Adetunji ve Olaniran, 2021).....	4
Şekil 2.3 Membranın şematik gösterimi (Aslan, 2016).....	5
Şekil 2.4 Gözenek boyutları ve tutabildikleri bileşenlere göre membran prosesleri (H. Chen vd., 2020)	6
Şekil 2.5 Membran teknolojisinin avantajları (Ali vd., 2020).....	6
Şekil 2.6 1988-2018 yılları arasında ayırma teknolojileri ile ilgili basılan yayın sayısı (Tanudjaja vd., 2019).....	7
Şekil 2.7 Malzeme tiplerine göre membran çeşitleri.....	8
Şekil 2.8. Yağ/su emülsiyonunun membran ile ayrılması.....	12
Şekil 2.9 Yağ/su ayırımında lif bazlı membranların kullanılması hakkında yapılan çalışmalar (Aralık 2017'ye kadar) (Yue vd., 2019)	13
Şekil 2.10 Elektro lif çekim düzeneği	16
Şekil 2.11 Elektro lif çekimi ile ilgili yapılan çalışmaların yıllara göre dağılımı (Rafiei vd., 2019).....	17
Şekil 2.12 Hidrojellerin şişme/büzülme mekanizması	19
Şekil 2.13 Selüloz asetatın kimyasal yapısı (Zhou vd., 2011).....	20
Şekil 2.14 PNIPAM kimyasal yapısı (Kita vd., 2004)	23
Şekil 3.1 İnert ortam düzeneği	27
Şekil 3.2 Eş zamanlı elektro lif çekim ve elektro püskürtme sistemi.....	33
Şekil 3.3 Filtrasyon düzeneği ve test edilen membran örneği.....	36
Şekil 4.1 PNIPAM hidrojelinin sıcaklık değişimi karşısında davranışları.....	42
Şekil 4.2 PNIPAM hidrojelinin sıcaklık değişimine karşı büzülme davranışının gözlenmesi	42
Şekil 4.3 PNIPAM hidrojelinin değişen sıcaklığa bağlı büzülme davranışı	42
Şekil 4.4 (a) Çapraz bağlayıcı oranının 24 saatte şişme davranışları üzerindeki etkisi (b) Hidrojellerin şişme kapasiteleri (%) sonuçları	43
Şekil 4.5 Hidrojellerin kesit SEM sonuçları (x5000)	44
Şekil 4.6 PNIPAM hidrojellerinin a) FTIR spektrumları b) TGA sonuçları.....	45
Şekil 4.7 PNIPAM hidrojellerinin gerilim-gerinim eğrisi.....	46
Şekil 4.8 Selüloz asetat nanolif eldesi sonuçları	50

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil 4.9 UV ışık altında gerçekleştirilen PNIPAM hidrojel sentezi, elektro-püskürtme çalışması.....	51
Şekil 4.10 PNIPAM elektro-püskürtme işlemi SEM görüntüleri.....	54
Şekil 4.11 Kompozit membranların SEM görüntüleri (Ön denemeler).....	55
Şekil 4.12 Eş zamanlı olarak üretilen membranların yüzey ve kesit görünüşleri	56
Şekil 4.13 Katman-katman olarak üretilen membranların kesit görünüşleri.....	57
Şekil 4.14 Membranların termal analiz sonuçları.....	62
Şekil 4.15 Membranların gözenek boyutu dağılımı.....	63
Şekil 4.16 Ayırma testi için hazırlanan a) makine yağı/su karışımı b) ayçiçek yağı/su emülsiyonu	64
Şekil 4.17 Ayçiçek yağı/su emülsiyonu çap analizi	64
Şekil 4.18 Optik mikroskop görüntüleri ayçiçek yağı/su a) emülsiyon b) 1 saat sonra	64
Şekil 4.19 UV spektrumları	65
Şekil 4.20 Makine yağı/su karışımının ayırma işlemi sonrası UV-spektrumları...66	66
Şekil 4.21 Makine yağı/su karışımı ayrılması akı sonuçları.....	67
Şekil 4.22 Makine yağı/su karışımı ayrılması sonuçları a) akı geri kazanım oranı b) reddetme oranı.....	67
Şekil 4.23 Makine yağı/su ayrımı sonunda membranlar a) CA b) CA/PNIPAM .67	67
Şekil 4.24 CA/PNIPAM membranı ile ayçiçek yağı/su emülsiyonu ayırma işlemi sonrası UV-spektrumları.....	69
Şekil 4.25 Yağ/su emülsiyon ayrılması akı sonuçları.....	69
Şekil 4.26 Yağ/su emülsiyon ayrılması akı geri kazanım oranları	70
Şekil 4.27 Yağ/su emülsiyon ayrımı sonucunda membranlar a) CA b) CA/PNIPAM	70
Şekil 4.28 Sıcaklık değişiminin membran geçirgenliğine etkisi.....	71
Şekil 4.29 Sıcaklık değişimlerinin ardından membranın görüntüsü.....	71
Şekil 4.30 CA/PNIPAM membranı ile makine yağı/su emülsiyonu ayrımı; emülsiyon (sol), süzüntü(orta), LCST<T ortam şartında alınan süzüntü (sağ).....	72
Şekil 4.31 CA/PNIPAM membranı ile makine yağı/su emülsiyonu ayırma işlemi sonrası UV spektrumları	72

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 2.1 Membran proseslerinin özellikleri (Aslan, 2016).....	6
Tablo 2.2 Hidrofilliği artırıcı bir bileşiğin eklenmesi	10
Tablo 2.3 Membran yüzeyinin modifiye edilmesi (aşılama)	11
Tablo 2.4 Akıllı yüzeylerin hazırlanması.....	12
Tablo 2.5 Yağ/su ayırımında kullanılan membranlar ile ilgili literatür çalışmaları	14
Tablo 2.6 Elektro lif çekimini etkileyen parametreler	18
Tablo 3.1 Hidrojel eldesi çalışmaları (ön denemeler).....	27
Tablo 3.2 Parametrik çalışma.....	28
Tablo 3.3 İşlem parametreleri	30
Tablo 3.4 Çalışma parametreleri	31
Tablo 3.5 PNIPAM elektro püskürtme parametreleri.....	32
Tablo 3.6 İşlem parametrelerinin belirlenmesi için yapılan ön denemeler	33
Tablo 3.7 Kompozit membran eldesi çalışma parametreleri	34
Tablo 3.8 Yağ/su karışımı hazırlığı	36
Tablo 4.1. Hidrojel ön deneme sonuçları.....	38
Tablo 4.2 PNIPAM hidrojel eldesi parametrik çalışma.....	40
Tablo 4.3 EDS analiz sonuçları	58
Tablo 4.4 Membranların su temas açısı sonuçları.....	59
Tablo 4.5 Membranların yağ temas açısı sonuçları	60
Tablo 4.6. Kompozit membranların mukavemet sonuçları.....	61
Tablo 4.7 Kompozit membranların su emicilikleri (%).....	62
Tablo 4.8. Membranların gözeneklilik sonuçları	63
Tablo 4.9 Makine yağ/su karışımı ayırımı	65
Tablo 4.10 Ayçiçek yağ/su emülsiyonu ayırımı; emülsiyon (sol), süzüntü (orta), tutulan (sağ)	68
Tablo 4.11 Ayçiçek yağ/su emülsiyonu.....	68

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ**Simgeler** **Açıklama***cm* santimetre*dk* dakika*kV* kilovolt*G* Gauge*sa* saat*μm* mikrometre*μl* mikrolitre*nm* nanometre*rpm* devir/dk*v* hacim (mL)**Kısaltmalar** **Açıklama***BIS* N,N'-metilenbisakrilamid*CA* Selüloz Asetat*DMA* Dinamik Mekanik Analizi*DMF* Dimetilformamid*FT-IR* Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
Irgacure 2959	2-hidroksi-1-(4-(hidroksiethoksi) fenil)-2-metil-1-propanon
Irgacure 651	2,2-Dimetoksi-2-fenilasetofenon
LCST	Düşük Kritik Çözelti Sıcaklığı
PNIPAM	poli(N-izopropilakrilamid)
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
STA	Su Temas Açısı
TGA	Termogravimetrik Analiz
UNESCO	Birleşmiş Milletler Eğitim, Bilim ve Kültür Örgütü
UV	Ultra Viyole
YTA	Yağ Temas Açısı

1.0 GİRİŞ

Yaşadığımız iklim krizi, hızla artan nüfus ve endüstriyelleşmenin sonucu olarak, tüm canlılığın devamlılığı için gereken su kaynaklarının tükenmesi, geleceğimiz için büyük bir tehdit oluşturmaktadır. Alınabilecek en önemli önlemlerden biri, su tüketimi oldukça fazla olan endüstriyel işletmelerin atık sularının temizlenerek yeniden kullanılmasını sağlamaktır. Birçok endüstri dalı yağ-su emülsiyonları içeren atık sular üretmektedir ve geleneksel ayırma yöntemleri küçük yağ damlacıklarını ayırmada yetersiz kalmaktadır. Bu problemin çözümü olarak görülen membran teknolojisi, yağ içeren atık suların arıtılmasında geleneksel ayırma yöntemlerinin dezavantajlarına karşılık alternatif olarak karşımıza çıkmaktadır ve son yıllarda oldukça popüler bir araştırma alanı haline gelmiştir. Elektro lif çekimi polimer çözeltilerinden ultra ince lifler çekmek için elektrik kuvveti kullanan basit bir yöntemdir ve yapının gözenekliliğini arttırmaktadır. Elektro lif çekim ile üretilen membran yüzeyler, atık su arıtımı uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır.

Yağ-su ayırma çalışmalarında karşılaşılan en büyük problem membran gözeneklerinin zamanla yağ damlacıkları ile dolarak tıkanmasıdır. Bu durumda membran kolay temizlenememektedir. Körlenme adı verilen bu sorun membran performansının düşmesine, zamanla kullanılamaz hale gelmesine yol açmaktadır. Araştırmacılar membranların körlenme direncini arttıracak çeşitli yöntemler üzerinde çalışmaktadırlar. Yaygın olarak kabul gören yaklaşım membranın hidrofiliğinin artırılmasıdır. Hidrojeller, sulu ortamda şişme davranışı gösterebilen ve hidrofiliği yüksek malzemelerdir. Sıcaklık, pH, ışık vb. gibi dış çevre koşullarına tersinebilir olarak yanıt verebilen hidrojeller akıllı malzemeler olarak tanımlanır ve bu özelliklerinden dolayı birçok çalışma alanında kullanılmaktadır.

Bu tez çalışmasında, özellikle yağ-su emülsiyonlarının ayrılmasında kullanılması hedeflenmiş, körlenme direnci artırılmış ve körlenme gerçekleştiğinde kolayca temizlenebilecek akıllı bir membran geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bunun için elektro lif çekimi ve elektro püskürtme teknikleri eş zamanlı kullanılarak nanolif ve hidrojel partiküllerinden oluşan katmanlı yapıda bir

kompozit membran üretilecektir. Membranın nanoliflerden oluşması yüksek gözeneklilik sağlarken, yapıya yüksek hidrofilik davranışları ile bilinen hidrojel partiküllerinin yerleştirilmesiyle k rlenme direnci arttırılacaktır. Isıya duyarlı bir hidrojel tercih edilerek, membran k rlenmesi gerçekleştikten sonra, hidrojin davranışları değiştirilebilecektir. Böylece membranın kolayca temizlenmesi hedeflenmiştir.

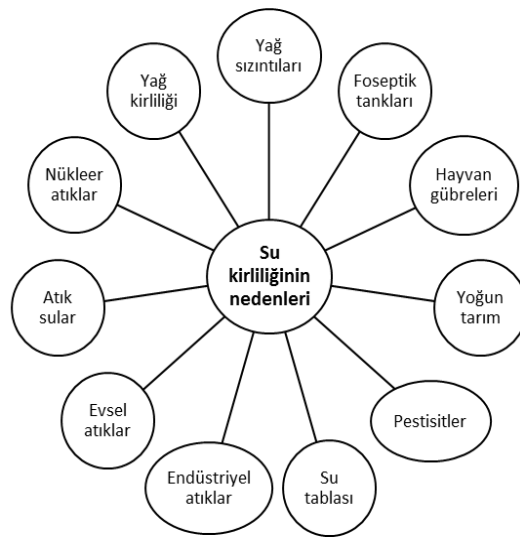


2.0 GENEL BİLGİLER

2.1 Su Kirliliği

Tüm canlılığın devamı için vazgeçilmez bir kaynak olan su, hayatımızda önemli bir yere sahiptir. Ancak, artan nüfus ve endüstrileşmenin etkisiyle temiz su kaynakları hızla tükenmektedir. Su kirliliğine neden olan çeşitli kaynaklar Şekil 2.1’de gösterilmiştir. Yaşanılan iklim krizinin de etkisiyle mevcut su kaynaklarının gelecek nesillere yetmeyeceği de öngörülmektedir (Boretti ve Rosa, 2019). Buradan yola çıkılarak atık suların yeniden kullanımının gerekliliği anlaşılmış ve atık suların arıtılması önemli bir çalışma alanı haline gelmiştir. Ancak, atık su arıtma tesisi kurulumunun ve işletmesinin getirdiği yüksek maliyet, operasyon için ekstra alan gereksinimi, yasal yaptırımların yetersizliği gibi sebeplerle atık su arıtma tesislerine endüstriler tarafından gereken önem verilmediği düşünülmektedir (Abuhasel vd., 2021). UNESCO raporuna göre, dünyadaki atık suların yüzde 80’inden fazlası hiç arıtılmamakta ve çevreye serbestçe deşarj edilmektedir (UNESCO, 2017).

Endüstriyel atık sularda toksik kimyasallar, ağır metaller (cıva, kurşun, arsenik), mikroorganizmalar (virüs, bakteri), mikroplastikler ve yağ bulunabilir ve bu atık sular çevre için tehlike arz etmektedir (Hakak vd., 2020; Abuhasel vd., 2021).



Şekil 2.1 Su kirliliğinin başlıca nedenleri (Afroz vd., 2014)

2.2 Yağ-Su Ayrımında Geleneksel Yöntemler

Günümüzde endüstriyellemenin hızla artmasının sonucu olarak atık sularda artan yağ-su emülsiyonları hem çevre hem de insan sağlığını tehdit etmektedir. Petrokimya, gıda, tekstil, kimya, deri, metal ve çelik işleme gibi birçok endüstri dalı yağ içeren atık sular üretmektedir (Yue vd., 2019). Atık sularında yağ bulunan işletmeler Şekil 2.2’de gösterilmiştir.



Şekil 2.2 Yağlı atık su çıkışı olan işletmeler (Adetunji ve Olaniran, 2021)

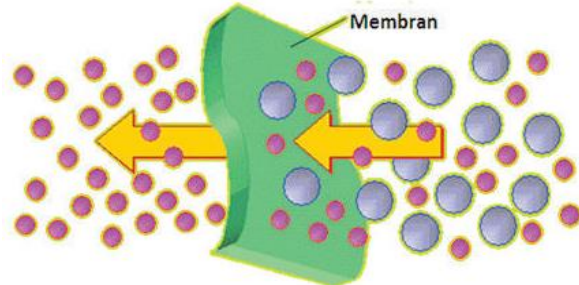
Endüstriyel atıklardan gelen yağın su akıntılarına karışması temiz içme su kaynaklarımızı kirleterek, içinde bulunduğumuz su krizini olumsuz etkileyecektir. Ayrıca bu atık suların doğrudan kanalizasyon sistemine ya da su akıntılarına karışmasının hem çevre hem de insan sağlığı üzerinde olumsuz etkilere sahip olduğu kanıtlanmıştır (Kajitvichyanukul vd., 2011). Bu nedenle, yağ-su ayrımı yöntemleri, üzerinde durulması gereken önemli bir çalışma konusudur.

Yağ içeren atık suların arıtılmasında çeşitli geleneksel yöntemler kullanılmaktadır. Geleneksel yöntemleri fiziksel ve kimyasal yöntemler olmak üzere iki ana başlıkta incelemek mümkündür. Çeşitli yollarla yapılabilen adsorpsiyon çalışmaları, kum filtreleri, buharlaştırma vb. gibi işlemler fiziksel yöntemler içerisinde yer alırken; oksidasyon, elektrokimyasal proses, foto-katalitik uygulamalar, ozon uygulaması vb. gibi işlemler kimyasal yöntemlerden bazılarıdır (Padaki vd., 2015).

Yağ-su ayırımında yaygın olarak kullanılan bu geleneksel yöntemlerin getirdiği dezavantajlarda da göz ardı edilememektedir. Özellikle operasyonun maliyetinin yüksek olması ve kurulumları için büyük alana ihtiyaç duyulması en büyük kısıtlayıcı olarak görülmektedir. Bunun yanında, işlem sırasında zehirli bileşenler kullanılmak zorunda olunması ve ikincil kirleticiler açığa çıkması diğer önemli dezavantajlardır. Ayrıca, geleneksel yöntemler çok küçük yağ damlacıklarının (20 µm'den küçük) ayrılmasında başarılı performans sergileyememektedir ve ard işlemlere gereksinim duyulması da maliyeti arttırmaktadır (Coca vd., 2011). Özellikle 2-200 nm boyutundaki çok küçük yağ damlacıkları içeren emülsiyonların ayrılması geleneksel yöntemlerle yetersiz kalmaktadır (Hu vd., 2015; Ahmadun vd., 2009). Bu konuyu çözüme kavuşturacak yeni fikirler aranmaktadır.

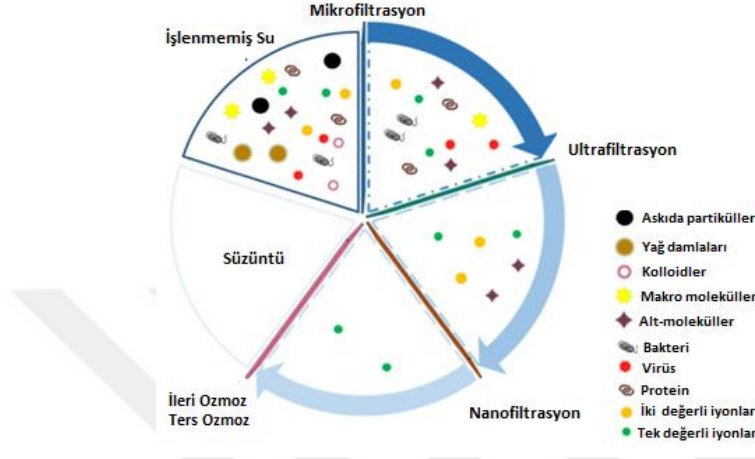
2.3 Membranlar

Membran teknolojisi, geleneksel ayırma yöntemlerinin sahip olduğu dezavantajların aksine ümit vaat eden yeni bir teknolojidir. Membran ayırma teknolojisinin prensibi oldukça basittir. Membran, iki faz arasında yer alan yarı geçirgen bir ara yüzey olarak tanımlanabilir (Şekil 2.3). Belli partiküllerin geçişine izin verirken, istenmeyen partiküllerin de tutulması sağlanmaktadır. Ayırma işleminin gerçekleştirilmesi için bileşenlerin geçişini sağlayacak itici bir kuvvetin varlığı gerekir. Yaygın olarak membranlarda ayırma işlemi basınç farkı, konsantrasyon (kimyasal potansiyel) farkı, elektriksel potansiyel farkı ve sıcaklık farkının biri veya birkaçının etkisiyle gerçekleşmektedir (Aslan, 2016).



Şekil 2.3 Membranın şematik gösterimi (Aslan, 2016)

Mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters ozmoz yaygın olarak kullanılan, basınç etkisine dayalı çalışan membran prosesleridir. Yüzey gözeneklerinin boyutları farklılık gösterdiği için farklı kullanım alanlarına sahiptirler (Şekil 2.4). Çalışılabildikleri uygun işletme basınç aralıkları (bar) ve gözenek boyutları (μm) Tablo 2.1’de listelenmiştir.



Şekil 2.4 Gözenek boyutları ve tutabildikleri bileşenlere göre membran prosesleri (H. Chen vd., 2020)

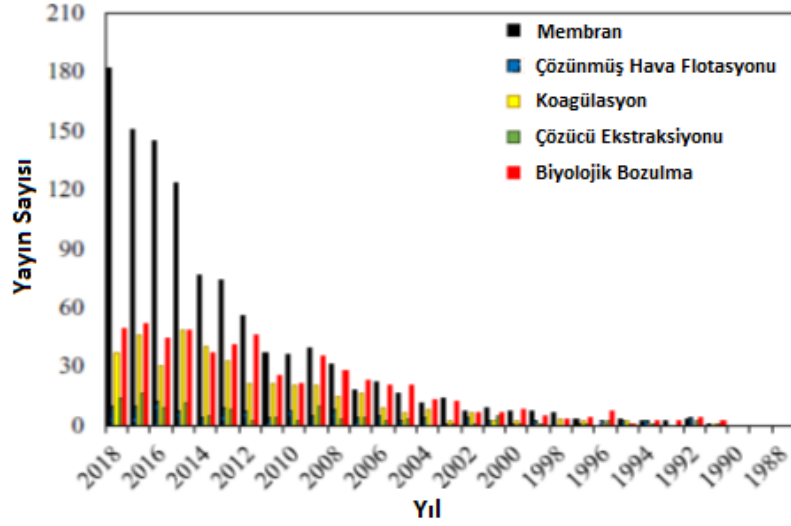
Tablo 2.1 Membran proseslerinin özellikleri (Aslan, 2016)

PARAMETRELER	MEMBRAN PROSELERİ			
	Mikrofiltrasyon	Ultrafiltrasyon	Nanofiltrasyon	Ters Ozmoz
Çalışma Basıncı (bar)	1-4	2-7	10-40	15-100
Gözenek Boyutu (μm)	0.1-1.5	0.01-0.05	0.001-0.01	<0.0002



Şekil 2.5 Membran teknolojisinin avantajları (Ali vd., 2020)

Membranların ayırma teknolojisinde tercih edilmesini sağlayan avantajları Şekil 2.5'te özetlenmiştir. Membran teknolojisi, bu avantajları sayesinde kısa sürede araştırmacıların ilgisini çeken bir çalışma alanı olmuştur. Özellikle son 10 yılda, diğer ayırma işlemlerine kıyasla gösterdiği yükselen ivmesi bunu kanıtlamaktadır (Şekil 2.6).

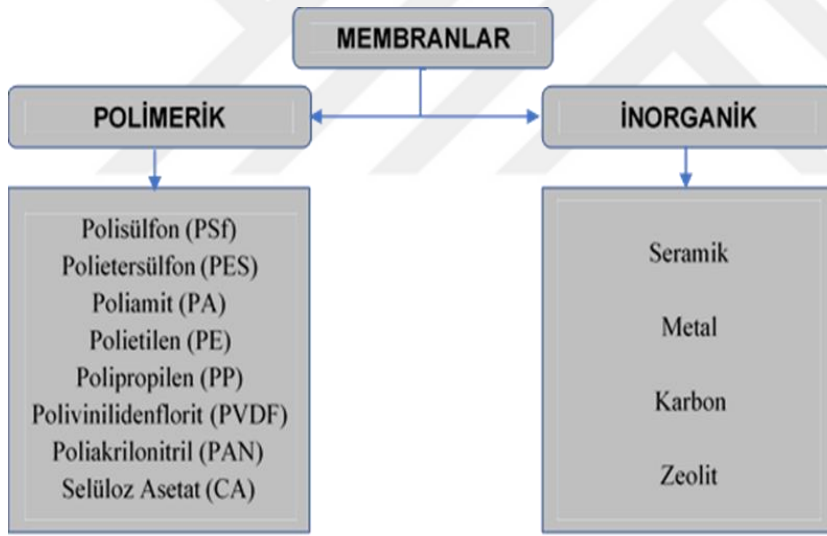


Şekil 2.6 1988-2018 yılları arasında ayırma teknolojileri ile ilgili basılan yayın sayısı (Tanudjaja vd., 2019)

Membranlar biyoenerji üretimi, organik maddelerin ayrılması ve giderimi, meyve suyu eldesi ve yoğunlaştırılması, deniz suyundan içme suyu eldesi, tuz ve metal giderimi, azetropik karışımların ayrılması, gaz ayırma işlemleri, diyaliz gibi çeşitli uygulama alanlarında kullanılmaktadır (Aslan, 2016). Membran teknolojisi atık suların arıtılmasında da oldukça önemli ve büyük bir yere sahiptir. Son on yılda, atık su arıtımında membran teknolojisi kullanımına duyulan ilginin arttığı görülmektedir (Ezugbe ve Rathilal, 2020). Bunun sebepleri arasında, operasyonun gerçekleştirilmesi için büyük bir alana ihtiyaç duyulmaması ve kolay uygulanabilirliği, yüksek verimlilik ve enerji tasarrufu sağlaması gibi avantajları gösterilebilir (Quist-Jensen vd., 2015). Çeşitli membran tipleri kullanılarak atık su kaynaklarında bulunan katı parçacıklar, bakteriler, ağır metaller ve besinlerin ayrılması sağlanabilmektedir (Zuo vd., 2021). Özellikle, membran teknolojisi ile yağ içeren atık suların temizlenerek yeniden kullanıma hazır hale getirilmesi sağlanabilmektedir. Membran uygulamaları geleneksel yöntemlere göre yüksek yağ giderme verimliliğine sahip, kolay uygulanabilir bir ayırma işlemidir (Yue vd., 2019). Atık sulardaki yağ damlacıkları boyutlarına göre serbest yağ (>150 µm),

dağılmış yağ (20-150 μm) ve emülsifiye yağ (<20 μm) damlacığı olarak tanımlanabilir (Cheryan ve Rajagopalan, 1998). Membranlar, ~10 μm 'den küçük yağ damlacıklarının ayrılmasında geleneksel yöntemlere kıyasla çok daha verimli bir teknoloji olarak görülmektedir (Padaki vd., 2015; Tanudjaja vd., 2019). Emülsiyonların ayrılmasında, gözenek boyutları büyük ve yüksek akış hızlarına sahip membranların kullanılması daha uygun bulunmaktadır (Ali vd., 2020).

Günümüzde kullanılan membranlar malzemelerine göre organik (polimerik) ya da inorganik membranlar olarak iki grupta incelenirler. Şekil 2.7'de yaygın olarak kullanılan membran malzemeleri listelenmiştir (Aslan, 2016). Polisülfon (PSf), polietersülfon (PES), polivinilidenflorit (PVDF), poliakrilonitril (PAN) ve selüloz asetat (CA) özellikle mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyonda kullanılan polimerik membranların üretiminde tercih edilen başlıca polimerlerdir (Gupta vd., 2017; Mansourizadeh ve Javadi Azad, 2014).



Şekil 2.7 Malzeme tiplerine göre membran çeşitleri

Yağ-su emülsiyonlarının ayrılması için tasarlanan membran proseslerinin üretiminde, yüksek akı kazandırmaları ve ucuz maliyetleri nedeniyle polimerik malzemeler daha yaygın olarak tercih edilir (Hoslett vd., 2018). Polimerik membranlar küçük partikülleri, emülsiyeye ya da dispers olmuş yağı ayırmada yüksek verimliliğe sahiptir, enerji gereksinimleri düşüktür. İnorganik membranlara göre daha ucuz olmaları, daha kolay uygulanabilirlik sağlamaktadır ve bu özellikleri tercih edilmelerinde en önemli sebep olarak görülmektedir. Ancak, uçucu

bileşikleri ayıramamaları, kısa sürede körlenme eğilimine sahip olmaları ise kullanımında karşılaşılan en önemli kısıtlayıcılardır. Polimerik membranların kullanım ömrü körlenme derecesi ile ilişkilidir. Körlenmenin gerçekleşmesi membranın performansını düşürmektedir. Körlenme nedeniyle membranın değiştirilmesinin gerekliliği zaman ve maddi kayba neden olmaktadır.

Membran teknolojisinin en büyük dezavantajı, molekül ya da partiküllerin membranın yüzeyinde ve/ ya da gözeneklerinde birikerek membranın performansını düşürmesi olayıdır. Körlenme (fouling) olarak tanımlanan bu durum gerçekleştiğinde membranın temizlenmesi de oldukça güç olmaktadır (B. He vd., 2019).

Membranların hidrofiliğinin güçlendirilmesiyle, yağ damlacıklarının yüzeye temasının azaldığı ve böylece membranın körlenme süresinin uzatıldığı bildirilmiştir (Padaki vd., 2015). Literatürde membranların hidrofiliği ve körlenme direncini artırma amaçlı yapılan çeşitli araştırmalar bulunmaktadır. Yaygın olarak, yapıya hidrofiliği artırıcı bir bileşiğin eklenmesi, membran yüzeyinin modifiye edilmesi ve süper hidrofobik-süper oleofilik ya da süper hidrofil-süper oleofobik yüzeylerin hazırlanması üzerine yapılan çalışmalar öne çıkmaktadır.

Hidrofiliği Artırıcı Bir Bileşiğin Eklenmesi

Membranın hidrofiliğinin artırılması için hidrofilik özelliğe sahip bir polimerin eklenmesi membranların performansını iyileştirilmesinde yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biridir. Bu amaçla kullanılan hidrofilik bileşiklere örnek olarak polimetilmetakrilat (PMMA), polietilen glikol (PEG), polivinilpirolidon (PVP) gibi katkı maddeleri, amfifilik kopolimerler ve inorganik nanopartiküller örnek olarak verilebilir (Padaki vd., 2015). Literatürde bu konuyla ilgili yapılan bazı çalışmalar Tablo 2.2’de bildirilmiştir. PVP ve PEG hidrofiliği ve gözenekliliği artırma amaçlı membranlarda kullanılmıştır (Chakrabarty vd., 2008, 2010; Mansourizadeh ve Javadi Azad, 2014). PVDF-co-HFP membranının hidrofiliğinin yapıya metoksi polietilen glikol (mPEG) eklenmesiyle arttığı görülmüştür (Singh ve Purkait, 2016). Bir çeşit amfifilik kopolimer olan Pluronic F127, PES membranına hidrofiliğini artırma ve körlenmesini önleme amaçlı eklenmiştir.

Yapılan bu modifiye sonucunda, membranın hidrofiliğinin arttığı ve k rlenmesinin iyileştiği raporlanmıştır (W. Chen vd., 2009). Diğer bir yaklaşım ise polimer matrisi içerisine inorganik nanopartiküllerin katılmasıdır. TiO_2-SiO_2 partiküllerinin polisülfon (PSf) membranına katıldığı diğer bir çalışmada, bu bileşiklerin su temas açısını düşürdüğü, kürlenmeye direnci artırdığı bulunmuştur (Zhang vd., 2013). Başka bir çalışmada, PVDF membranına TiO_2/Al_2O_3 nanopartikülleri katıldığında, bu bileşiklerin kürlenmeye olumlu etkisi olduğu görülmüştür. Bunun yanı sıra k rlenmiş membranlar sadece suyla yıkanarak tatmin edici derecede temizlenebilmiştir (Yi vd., 2011).

Tablo 2.2 Hidrofiliği artırıcı bir bileşiğin eklenmesi

Bileşik	Membran Tipi	Kaynak
Polimetilmetakrilat	PVDF	Ochoa vd., 2003
Polivinilpirolidon	PSf	Chakrabarty vd., 2008
Polietilen glikol		
Pluronic F127	PES	W. Chen vd., 2009
Polivinilpirolidon	PSf	Chakrabarty vd., 2010
Polietilen glikol		
$TiO_2-Al_2O_3$	PVDF	Yi vd., 2011
TiO_2-SiO_2	PSf	Zhang vd., 2013
Polietilen glikol	PES/CA	Mansourizadeh ve Javadi Azad, 2014
Metoksi Polietilen Glikol	PVDF-co-HFP	Singh ve Purkait, 2016

Yapılan alışmalar, yapıya hidrofilik özellikte bileşik eklenmesinin k rlenme direncini artırdığını açıkça ortaya koymuştur. Ancak, hidrofilik nanopartiküllerin membran içerisinde homojen dağılım göstermelerinin kontrol edilmesinde zorluklar yaşanabilmektedir. Nanopartiküllerin kümeleşme eğiliminde olması membranın yapısının değişmesine ve ayırma performansının düşmesine neden olmaktadır (Li vd., 2018).

Membran Yüzeyinin Modifiye Edilmesi

Membranların performansını arttırmak için membran yüzeyleri çeşitli yöntemlerle modifiye edilerek k rlenmesi geciktirilebilir. Bunun için plazma, iyon işınlaması ve buhar faz depolama gibi fiziksel yöntemler ve kaplama, aşılama ve asit baz uygulaması gibi kimyasal yöntemler uygulanmaktadır (Padaki vd., 2015).

En çok kullanılan kimyasal yöntemlerden biri olan aşılama ile yüzeye dışarıdan monomerler eklenerek membrana istenilen özellikler kazandırılmaktadır. Literatürde bu konuyla ilgili yapılan bazı çalışmalar Tablo 2.3'te bildirilmiştir.

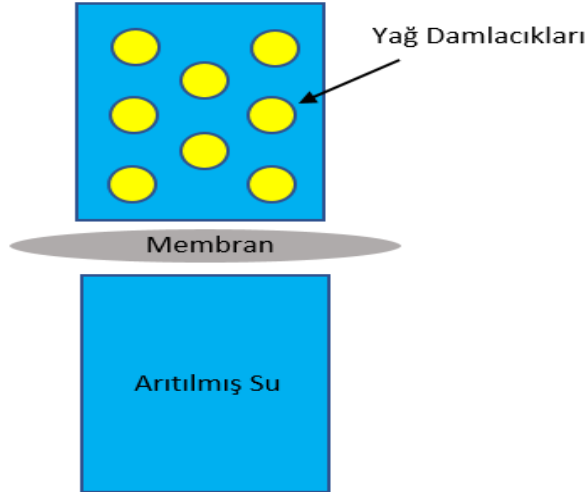
Tablo 2.3 Membran yüzeyinin modifiye edilmesi (aşılama)

Bileşik	Membran Tipi	Kaynak
PNIPAAm-PPEGMA	Selüloz	Wandera vd., 2011
GMA ve EDMA	PVDF	Masuelli vd., 2012
Akrilamid	PES	Sawada vd., 2012

Rejenere selüloz membran yüzeyinin körlenme direncinin artırılması için PNIPAAm-PPEGMA ile aşılarak modifiye edilmiştir. Modifiye edilmiş membran yüzeyinin yağ reddetmesinde %97 oranında artış görülmüştür (Wandera vd., 2011). Bir çalışmada, poliviniliden florit membranı glisidimetakrilat (GMA) ve etilen glikol dimetakrilat (EDMA) monomerleri ile aşılarak modifiye edilmiştir. Yapılan yağ-su ayırma testinde membranın filtrasyon performansı ve körlenme direncinin arttığı görülmüştür (Masuelli vd., 2012). Başka bir çalışmada ise, polietersülfon membranı akrilamid ile aşılarak hidrofilliği artırılmıştır. Ayrıca, aşılama tabakaya gümüş nanopartiküller yüklenerek membrana antibakteriyellik özelliği de kazandırılmıştır (Sawada vd., 2012).

Süper hidrofil –süper oleofobik ya da süper hidrofob – süper oleofilik yüzeyler hazırlanması

Diğer bir yaklaşım ise yağ içeren atık suların arıtılmasında kullanılmak üzere davranışları kontrol edilebilen akıllı membran yüzeyleri üretilmesidir. Süper ıslanabilirlik özelliğine sahip olan bu özel yüzeyler, mükemmel seçicilik ve yüksek akı kazandırmaları ile yağ-su emülsiyonlarının ayırımında öne çıkmaktadır (Padaki vd., 2015). Atık sudan yağın geçişine izin veren membranların (hidrofob/oleofilik) yüzeyi suyu iterken, yağ damlacıkları ise membran tarafından absorbe edilmektedir. Hidrofil/oleofobik membranların çalışma prensibi ise tam tersidir. Yağ-su ayırımı için hidrofil/oleofobik bir membranın çalışma prensibi Şekil 2.8'de gösterilmiştir.



Şekil 2.8. Yağ/su emülsiyonunun membran ile ayrılması

Hidrofob membranların kullanımını kısıtlayan en önemli dezavantajı membran körlenmesiyle daha sık karşılaşılmıştır. Bu durum membranın kullanım ömrünü de kısaltmaktadır. Süper hidrofob membranların geliştirilmesi verimli bir ayırma sağlarken, oleofobik davranış göstermeleri sayesinde yüzeye yağ damlacıklarının tutunması engellenecektir. Bu durum da körlenme dirençleri de iyileştirilmektedir (Naseeb vd., 2019). Hidrofilik/oleofobik yüzeyler kullanılarak çeşitli yağ-su emülsiyonlarının etkin şekilde ayrılması sağlanabilmektedir (Ali vd., 2020). Literatürde bu konuyla ilgili yapılan bazı çalışmalar Tablo 2.4'te bildirilmiştir.

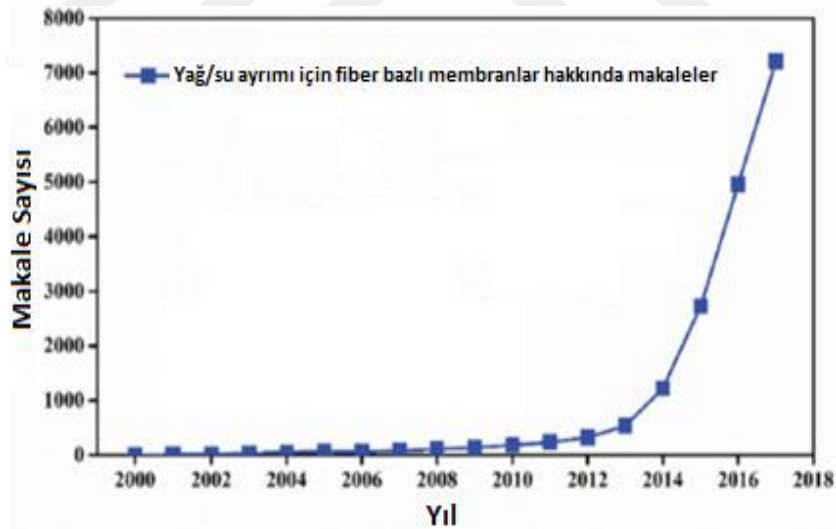
Tablo 2.4 Akıllı yüzeylerin hazırlanması

Yöntem	Yüzey	Kaynak
Süper Hidrofil/ Süper Oleofobik	PVA- glutaraldehit	Wu vd., 2017
	PAN-GO-SiO ₂	Naseeb vd., 2019

Bir çalışmada hidrofilik bir polimer olan polivinilalkol (PVA) tekstil liflerinin üzerine yağ itici bir görev üstlenen glutaraldehit (GA) çapraz bağlama metoduyla eklenerek süper hidrofob-su altında süper oleofobik (yağı iten) yüzeyler üretilmiştir (Wu vd., 2017). Ayırma verimliliği %99'un üzerinde olup, yapılan modifiye sonucunda körlenme direncinin de iyileştirildiği ispatlanmıştır. Ayırma testinin 10 kez tekrarlanmasından sonra yüzeyin kolay temizlendiği raporlanmıştır. Yapılan başka bir çalışmada, elektro lif çekimi yöntemiyle poliakrilonitril-grafen

oksit-silikon dioksit (PAN/GO-SiO₂) hibrit membranı üretilmiştir. Yüksek hidrofillik özelliği bulunan PAN polimerine GO ve SiO₂ nano parçacıklarının eklenmesi ile yüzeyin su altında süper oleofobik davranış göstermesi sağlanmıştır. Yapılan emülsiyon ayırma testinde, yağın yüksek oranda (>%99) reddedilmesi sağlanmış olup, 5 tekrardan sonra bile membranın körlenme davranışı göstermediği raporlanmıştır (Naseeb vd., 2019). Yağ-su ayırma çalışmalarında kullanılması için süper hidrofil/süper oleofobik yüzeylerinin hazırlanması, körlenme sorununun ortadan kaldırılarak membran performansının artırılmasında en etkili çözüm olduğu görülmektedir.

Lifli yapıda membranların gözenek boyutlarının ayarlanabilir olması, farklı damlacık boyutlarındaki yağ-su karışımlarının ayrılmasında kolaylık sağlamaktadır. Liflerden üretilen bu yüzeylerin ıslanabilirlik özellikleri kolay modifiye edilebilmektedir (Yue vd., 2019). Özellikle 2014 yılından itibaren, yağ-su ayrımı için liflerden üretilen membranların geliştirilmesi üzerine yapılan çalışmaların hızla arttığı açıkça görülmektedir (Şekil 2.9).



Şekil 2.9 Yağ/su ayırımında lif bazlı membranların kullanılması hakkında yapılan çalışmalar (Aralık 2017'ye kadar) (Yue vd., 2019)

Yağ içeren sulu karışımların ayırımında kullanılmak üzere elektro lif çekim işlemi ile üretilen membranlar hakkında yapılan literatür çalışmaları Tablo 2.5'te listelenmiştir. Membran uygulaması ile ayrılması sağlanan yağ çeşitleri ayçiçek, soya, fıstık gibi bitkisel kaynaklı yağlar; motor yağı, benzin gibi petrol türevleri,

diklorometan, heksan gibi organik bileşikler olarak kategorize edilebilir. Emülsiyonlar, karışmayan iki sıvının birbiri içinde dağılmış durumda bulunduğu çözeltilerdir. Emülsiyon içinde damlacık boyutunda bulunan sıvı iç faz olarak tanımlanmaktadır. Uygulanan emülsifikasyon yöntemi, yüzey aktif madde varlığı/yokluğu, yüzey aktif madde seçimi/oranı, verilen enerji, sıcaklık gibi çeşitli parametreler emülsiyonun tipi, damlacık boyutu ve stabilitesi üzerinde etkilidir (Güngör vd., 2013).

Tablo 2.5 Yağ/su ayırımında kullanılan membranlar ile ilgili literatür çalışmaları

Membran	Çözelti Tipi	Yağ	Kaynak
CA	Yağ-Su Karışımı	Diklorometan	Shang vd., 2012
Polistiren	Yağ-Su Karışımı	Dizel, Benzin, Mineral yağ	Lee vd., 2013
PMIA	Yağ-Su Karışımı	Diklorometan	Tang vd., 2013
PAN	Yağ-Su Karışımı	1,2-Dibromoetan	Li vd., 2014
RC/ PNIPAAm	Yağ-Su Karışımı	Heksan, Parafin yağı, Silikon yağı, Fıstık yağı, Benzin	Wang vd., 2015
PMMA-b- PNIPAAm	Yağ-Su Karışımı	Heksan	Li vd., 2016
PVA/PAN	Yağ-Su Emülsiyonu	Soya yağı	Wang vd., 2010
PEGDA@PG	Yağ-Su Emülsiyonu	Ayçiçek yağı, Heksan, Benzin, Ham Petrol, Soya yağı, Diklorometan	Raza vd., 2014
SNF	Yağ-Su Emülsiyonu	Petrol Eteri	Yang vd., 2014
PVB	Yağ-Su Emülsiyonu	Parafin yağı	Song ve Xu, 2016
PAN/GO	Yağ-Su Emülsiyonu	Makine yağı	Zhang vd, 2017a
GO/PAN	Yağ-Su Emülsiyonu	Makine yağı	Zhang vd., 2017b
F-SNF/Al ₂ O ₃	Su-Yağ Emülsiyonu	Petrol Eteri	Huang vd., 2013
PLLA/PEO	Su-Yağ Emülsiyonu	Petrol Eteri	Zhao vd., 2018

2.4 Nanolif

Nanolifler genel olarak bir mikrondan daha düşük çapa sahip olan lifler olarak tanımlanmaktadır. Polimerik liflerin nano boyutlarda üretilmesi yapıya birtakım özellikler kazandırır. Nanoliflerin geniş yüzey alanlarının olması, fonksiyonel grupların, iyonların ya da partiküllerin tutulmasını kolaylaştırırken yüksek sıvı emilimi de sağlamaktadır. Bunun yanında, mekanik dayanımlarını arttırmasına

yardımcı olmaktadır. Nanoliflerin üretilmesinde düşük gramajlara ihtiyaç duyulması düşük maliyet getirir. Nano ölçekte lif çapları geniş yüzey alanına paralel olarak yapının mekanik mukavemetinde katkı sağlamaktadır. Genellikle polimerlerin mekanik özellikleri polimerin molekül yapısı, ağırlığı ve moleküler oryantasyonu ile ilişkilidir. Nanoliflerin yüksek moleküler oryantasyonlarda, oldukça hafif olarak üretiliyor oluşları, yüksek mekanik özellik kazandırmaktadır. Nanoliflerin yüksek gözenekli yapısı özellikle filtrasyon uygulamaları için partikül tutma verimliliğini arttıran bir özelliktir (Doğan, 2012).

Nanoliflerin üretilmesinde kullanılan yöntemlere çekim, şablon sentezi, faz ayırma, kendiliğinden düzenlenme ve elektro lif çekim işlemi örnek olarak verilebilir (Z. M. Huang vd., 2003).

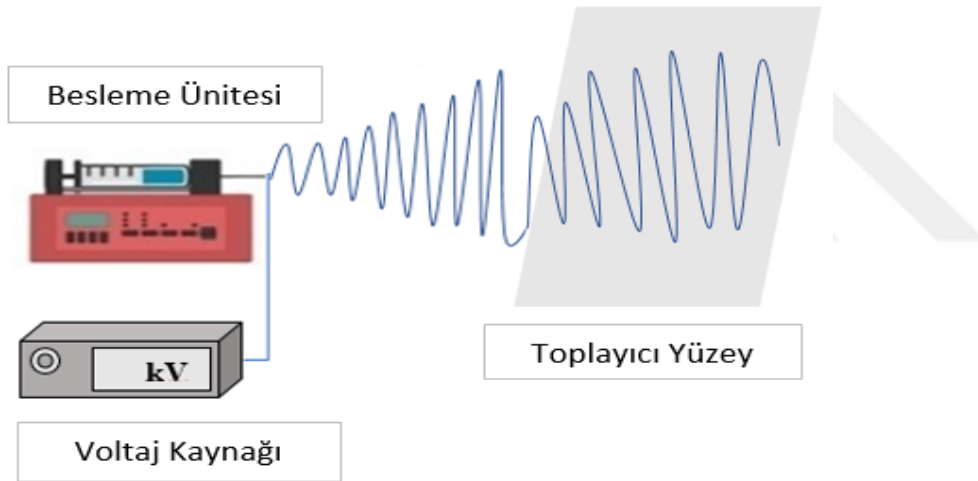
Elektro lif çekimi işlemi çok sayıda polimerlerden, polimer karışımlarından, sol-jellerden ve kompozitlerden nanoliflerin üretilmesine olanak vermektedir. Bunun yanında, elektro lif çekimi ile elde edilen nanolifler küçük gözenek boyutları, yüksek gözenek yoğunluğu, geniş yüzey/hacim oranına sahip olma özelliği de gösterirler (Çelebioğlu vd., 2016).

Nanoliflerin üretilmesinde sağladığı kolay uygulanabilirlik, düşük maliyet vb. gibi avantajlar nedeniyle elektro lif çekimi işlemi öne çıkmaktadır. Elektro lif çekim işleminin üretilen nanolife yüksek gözeneklilik, mikron altı boyutta gözenekler ve geniş bir yüzey alanı/hacim oranı kazandırması, özellikle membran filtrasyon uygulamalarında tercih edilen bir yöntem haline gelmesini sağlamıştır (L. Huang vd., 2013). Özellikle, yağ/su ayrımı çalışmalarında kullanılmak üzere nanolif bazlı membranların üretilmesinde, sağlayacağı avantajlardan dolayı elektro lif çekim yöntemi tercih edilmektedir.

2.5 Elektro Lif Çekim & Elektro Püskürtme Yöntemi

Elektro lif çekim ve elektro püskürtme işlemlerini kapsayan elektro-hidrokinamik işlemler sahip oldukları birçok avantaj sayesinde, hızla yükselişte olan bir çalışma alanıdır. Kısaca, elektro-hidrokinamik işlemler, bir polimer çözeltisine elektrik alanı uygulayarak mikro/nano boyutta malzeme üretilmesi olarak tanımlanabilir (Jaworek, 2007).

Basit bir elektro lif çekim düzeneği Şekil 2.10'da gösterilmiştir. Elektro lif çekim yönteminin çalışma prensibi polimer çözeltisinin veya polimer eriyiklerinin elektrostatik kuvvet etkisiyle bir toplayıcı yüzeyde katı lifler haline dönüştürülmesi esasına dayanır. Polimer çözeltisi bir şırıngaya beslenir, iğnenin ucu ile toplayıcı levha arasına gerilim uygulanır. İğneden çıkan damla şeklindeki polimer çözeltisinin serbest yüzeyi elektrik alan ile karşılaşır. Elektrik alanın etkisiyle hava ile çözelti yüzeyi arasında yük oluşmaktadır. Bu yük itici gücü, yüzey gerilimine karşı koyan bir kuvvete neden olmaktadır. Uygun voltaj sağlandığında, yüzey gerilimi elektrostatik kuvvetlere yenilerek polimer damlasının jet şeklinde uzaklaşmasına neden olmaktadır. Karşı taraftaki toplayıcıya doğru çekilen jet parçalanıp birçok jete bölünmektedir ve toplayıcıya ulaştığında çözücünün tamamen buharlaşmasıyla toplayıcı üzerinde katı lifler oluşmaktadır.



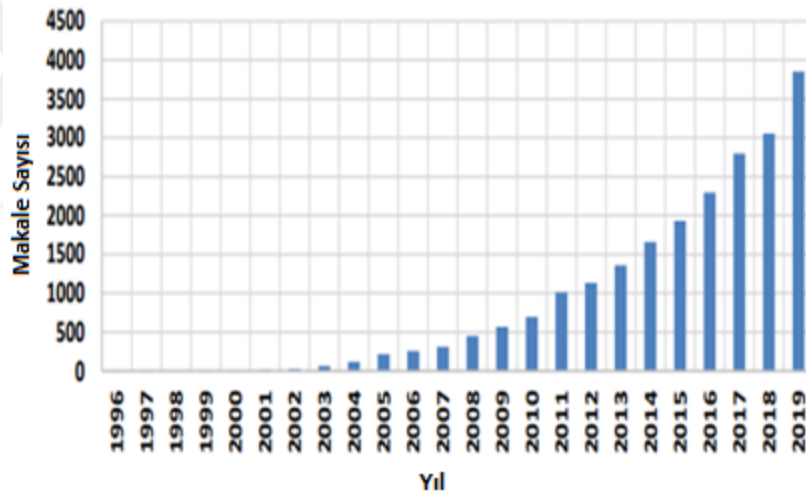
Şekil 2.10 Elektro lif çekim düzeneği

Elektro püskürtme yönteminin çalışma prensibi de elektro lif çekimiyle aynıdır. Bu yöntemde hazırlanan çözeltideki polimer konsantrasyonu düşük tutulduğunda polimer çözeltisi düzeyi lif yerine küçük damlacıklar şeklinde terk edebilmektedir. Toplayıcıya ulaşırken çözücünün buharlaşmasıyla da katı partiküllere dönüşmektedirler. Toplayıcı yüzey olarak düz levha veya döner silindir tercih edilebilir.

Elektro lif çekim işlemi, çapları mikro boyuttan nano boyuta değişkenlik gösterebilen polimerik liflerin üretilmesinde kullanılabilecek basit bir işlemdir

(Ding vd., 2009). İhtiyaç duyulan deney düzeneği yüksek voltaj kaynağı, çözelti besleme ünitesi ve toplayıcı bir yüzeyden oluşmaktadır. Kurulumu ve uygulanabilirliği oldukça kolaydır. Üretilmesi istenilen uygun çap ve morfolojik yapının parametre değişikliğiyle kontrol edilebilmesi gibi avantajlara sahip olmasıyla da nanolif üretiminde diğer üretim yöntemlerine göre öne çıkmaktadır.

Literatürde çeşitli polimerden elektro lif çekim işlemi ile üretilen nanolifler membran uygulamalarında, doku mühendisliği çalışmalarında, ilaç taşıma sistemlerinde, hava filtrasyonu çalışmalarında, biyosensör/kemosensör, biyoteknoloji ve tekstil gibi uygulama alanlarında kullanılmaktadır (Celebioglu ve Uyar, 2011; Ma vd., 2005). Şekil 2.11’de, araştırmacıların elektro lif çekimine duyduğu ilginin 2000’li yılların başlarından itibaren hızla arttığı görülmektedir (Rafiei vd., 2019).



Şekil 2.11 Elektro lif çekimi ile ilgili yapılan çalışmaların yıllara göre dağılımı (Rafiei vd., 2019)

Elektro lif çekiminin başarılı gerçekleştirilebilmesi ve üretilecek liflerin çap ve morfolojik açıdan uygun kabul edilebilmesi birçok parametrenin etkisine bağlıdır. Çözelti, işlem ve ortam parametreleri olarak üç başlık altında incelemek mümkündür (Tablo 2.6). Tüm bu parametreler liflerin fizikokimyasal yapısını ve morfolojisini etkilemektedir (Z. M. Huang vd., 2003). Bu parametrelerin doğru belirlenmesi ve kontrolü ile uygun morfolojiye sahip nanolif yüzeyler elde edilebilmektedir.

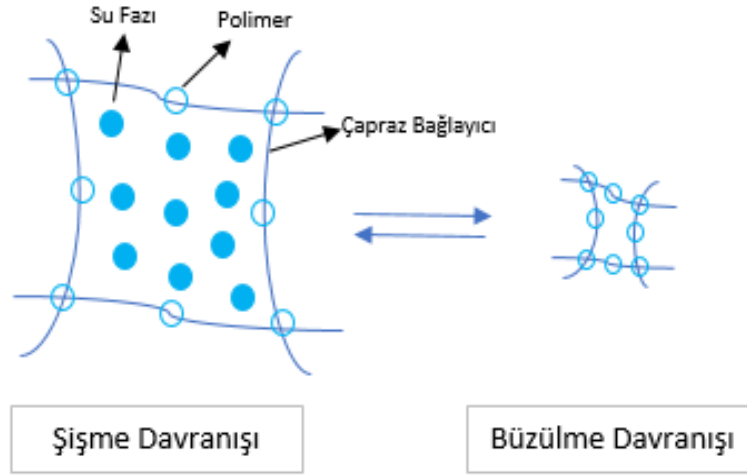
Tablo 2.6 Elektro lif çekimini etkileyen parametreler

Çözelti Parametreleri	İşlem Parametreleri	Ortam Parametreleri
Konsantrasyon	Voltaj	Sıcaklık
Viskozite	Akış Hızı	Nem
İletkenlik	Mesafe (İğne-Toplayıcı)	Atmosfer tipi
Yüzey Gerilimi	Toplayıcı Yüzey	Basınç
Çözgen Özellikleri	İğne Çapı	

2.6 Hidrojeller

Hidrojeller, sulu çözeltilerde büyük ölçüde şişen üç boyutlu hidrofilik polimer ağlar olarak tanımlanabilirler. Son yıllarda hidrojeller sahip oldukları özelliklerden dolayı dikkat çekici bir araştırma alanı olmuştur. Hidrojellerin su absorbe etme yetenekleri polimer belkemiğine bağlı hidrofilik fonksiyonel gruplardan gelmektedir. Çözünmeye dayanımları ise ağ yapısını oluşturan zincirler arasındaki çapraz bağlardan kaynaklanmaktadır (Ahmed, 2015).

Geleceğin yeni trendi olarak görülen akıllı hidrojeller yeni ve gelecek vaat eden bir çalışma alanıdır. Akıllı hidrojeller olarak tanımlanan bu malzemeler sıcaklık, pH, ışık vb. gibi dış çevre koşullarındaki değişikliklere yanıt verebilen malzemelerdir. Bu değişimin tersinebilir olması özellikle kontrollü ilaç salımı, yara örtüsü, biyosensör gibi birçok uygulama alanında kullanılabilirliğini arttırmaktadır. Bu akıllı hidrojellerden biri olan sıcaklığa duyarlı hidrojeller, yapılarını farklı sıcaklık seviyelerinde değiştirebilme özelliğine sahiptirler (Hatir ve Capan, 2019). Hidrojellerin bu davranışları düşük kritik çözelti sıcaklığı (LCST) olarak tanımlanan değer noktasına/aralığına göre belirlenir. Bu nokta, polimerin yapısındaki değişimi net olarak gözlemlememizi sağlar. Temel olarak, LCST değerinin altında polimer çözünür durumdayken, LCST değerinin üzerinde polimer yapısı bir faz değişikliğine uğrayacaktır (Vihola vd., 2005). Hidrojellerin tersinebilir davranış mekanizması Şekil 2.12’de gösterilmiştir.



Şekil 2.12 Hidrojellerin şişme/büzülme mekanizması

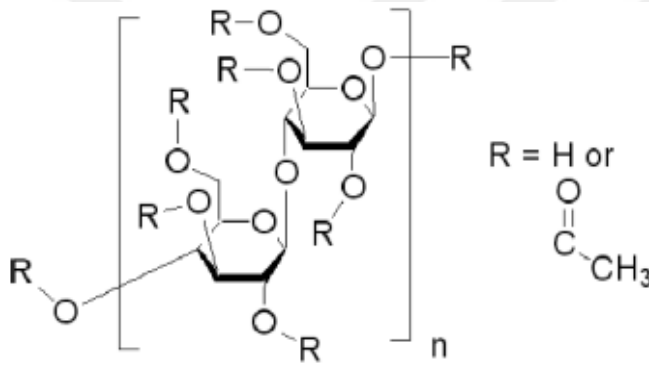
Bir kimyasal işlem türü olan polimerizasyon, endüstride birçok alanda tercih edilmektedir (Chatani vd., 2014; Tomal ve Ortyl, 2020; Yagci vd., 2010). Hidrojeller, fiziksel veya kimyasal çapraz bağlama yöntemleriyle üretilebilir. Kimyasal çapraz bağlama yöntemi, çapraz bağlama maddeleri aracılığıyla polimer zincirleri arasında kararlı kovalent bağlar sağlar. Hidrojellerin serbest radikal polimerizasyonu (termal polimerizasyon, radyasyon polimerizasyon, foto-polimerizasyon) yoluyla üretilmesi sırasında çapraz bağlar oluşur (D. He vd., 2009; Kurečić vd., 2012; Neumann vd., 2007; Nguyen ve West, 2002; Ortega vd., 2007).

Son zamanlarda ışıkla indüklenen polimerizasyon yani foto-polimerizasyon modern ve hızlı bir yöntem olarak tercih edilmektedir (Kamińska vd., 2016; Kostrzevska vd., 2017; Nowak vd., 2017, 2018; Tomal ve Ortyl, 2020). Bir tür kimyasal çapraz bağlama olan foto-polimerizasyon, çapraz bağlayıcı ve foto başlatıcı varlığında UV ışık altında gerçekleştirilir (Hamid ve Lim, 2016). Foto-polimerizasyon işlemi, çevre dostu bir yöntem olmasının yanında, işlemin oda koşullarında gerçekleştirilebilmesi ve ortama minimum derecede ısı yayılması gibi uygulanabilirliğini kolaylaştıran çeşitli avantajlar sunar (Kurečić vd., 2012). Ayrıca, foto-polimerizasyonun gerçekleştirilmesi, termal polimerizasyon işlemine kıyasla daha az zaman alır. Polimerizasyon süresinin ağ yapısı ve özellikle ağın yumuşaklığı üzerinde etkisi olabileceği raporlanmıştır. Kısa reaksiyon süresi ile daha yumuşak hidrojeller üretilebilir (Hatir ve Capan, 2019).

2.7 Selüloz Asetat

Selüloz, bitkilerin hücre duvarlarının ana yapı maddesini oluşturur ve doğada yaygın olarak bulunur. Kimyasal ve mekanik olarak kararlı olan selülozun çözünürlüğünün düşük olması selülozun işlenmesini zorlaştırmaktadır (Eo vd., 2016). Bu zorlukların üstesinden gelmek için, selülozun bir türevi olan selüloz asetat (CA), selülozun yerine tercih edilmektedir.

Doğada yaygın bulunan bir polimer olan selülozun asetilasyon reaksiyonu geçirmesiyle CA elde edilir (Fischer vd., 2008). Selüloz asetatın kimyasal yapısı Şekil 2.13'te gösterilmiştir.



Şekil 2.13 Selüloz asetatın kimyasal yapısı (Zhou vd., 2011)

Selüloz asetatın yenilenebilir kaynaktan düşük maliyetle üretilebilir olması birçok çalışma alanında tercih edilmesinde büyük rol oynamaktadır. Selüloz asetatın çözünürlüğü süstitüsyon derecesine (degree of substitution, DS) bağlıdır. DS'si 2 – 2,5 olan CA, çok çeşitli çözgenlerde iyi çözünürlük ve eriyik özellikleri göstermektedir (Fischer vd., 2008). Foto-degradasyon ve biyo-degradasyon ile parçalanabilirlikleri üzerine çalışmalar yapılan CA bazlı ürünlerin eko-uyumluluğu ortaya konmuştur (Konwarh vd., 2013; Puls vd., 2011).

CA, maliyetin ucuz olması, kolay elde edilebilmesi, toksik olmaması ve orta düzeyde akış sağlaması gibi özellikleriyle membran üretimlerinde de tercih edilir (Duarte vd., 2006; Kamal vd., 2014; Perera vd., 2014). CA, ilk yüksek performanslı asimetrik membran olarak kabul edilir (Kamal vd., 2014).

Selüloz çok güçlü ve toksik çözümler kullanılmadan işlenebilmesi oldukça zor iken, CA çeşitli çözümlerle kullanıldığında, elektro lif çekimi ile düzgün yapıda lif formuna dönüştürülebilir (Angel vd., 2020). Ayrıca, selüloz asetatın işlenerek fiber yapıya dönüştürülmesi ile, diğer formlarına göre daha yüksek bir yüzey alanı/hacim oranına, yeterli esnekliğe, yüksek gözeneklilik ve çekme mukavemetine ulaşıldığı bildirilmiştir (Angel vd., 2020; Z. M. Huang vd., 2003; Kikionis vd., 2017). CA lifleri yüksek modüle ve yeterli eğilme-çekme mukavemetine sahiptirler (Aoki vd., 2007; Konwarh vd., 2013). Literatürde selüloz asetat nanoliflerinin elektro lif çekimiyle işlenerek üretildiği çok sayıda membran çalışması da bulunmaktadır (Liu ve Hsieh, 2002; Ma vd., 2005; Tian vd., 2011; L. Zhang vd., 2008; Zhou vd., 2011). Selüloz asetatın suda düşük çözünürlük göstermesi, onu doku mühendisliği uygulamalarında ideal bir malzeme olarak gösterir (Angel vd., 2020; Han ve Gouma, 2006).

Özetle, selüloz asetatın doğal kaynaklardan kolayca elde edilebilir oluşu, sahip olduğu biyobozunurluk, iyi mekanik ve kimyasal dayanım özelliği, düşük toksisite, düşük maliyet ve çevre dostu olma avantajları nedeniyle bu tez çalışması kapsamında üretilecek akıllı membran için tercih edilmiştir.

2.7.1 Selüloz asetat ile ilgili literatür çalışmaları

CA nanoliflerinin eldesinde elektro lif çekimi işlemi yaygın olarak tercih edilen bir yöntemdir. Dikkat edilmesi gereken en kritik noktalardan biri uygun çözümlerin belirlenmesidir. Literatürde selüloz asetatın aseton, diklorometan (DCM), dimetilasetamid (DMAc), dimetilformamit (DMF), trifloroasetik asit (TFA), asetik asit ve bunların karışımlarından oluşan çözümlerde çözülerek elektro lif çekiminin yapıldığı birçok çalışma bulunmaktadır (Liu vd., 2007; Zhou vd., 2011; Khoshnevisan vd., 2018). Kullanılan çözümlerin polimer çözeltisinin viskozite, yüzey gerilimi ve buhar basıncı gibi fiziksel özelliklerinin üzerinde önemli etkileri olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, uygun çözümler seçimi, elektro lif çekiminin uygulanabilirliğini de önemli ölçüde belirlemektedir (Shenoy vd., 2005). Ayrıca, nanoliflerin morfolojisi de polimer çözeltisinin toplayıcıya uçuşu sırasında meydana gelen polimer katılma işlemi sırasında belirlenir. Eriyik, uçuş halindeyken gerçekleşen çözümler buharlaşması ve polimer difüzyonu üretilen

nanoliflerin son morfolojisini etkilediği için uygun bir çözücünün seçilmesi, nanoliflerin morfolojisinin kontrolünde önemli bir faktördür.

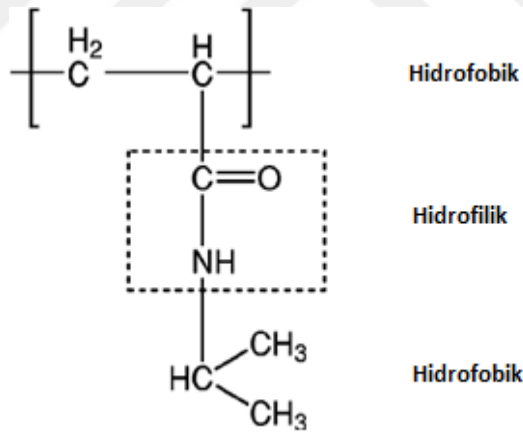
Hildebrand çözünlülük parametresi, çözücü-polimer etkileşimlerini tahmin etmek için kullanılan bir araç olarak kabul edilir (Barton, 1975). CA, DMF, aseton ve DCM'ın çözünlülük parametrelerinin sırasıyla 25.1, 24.8, 20.1 ve 20.2 MPa^{1/2} olduğu bilinmektedir (Barton 1975; Konios vd., 2014; Liu vd., 2005; Zeman ve Fraser, 1993). Bu sonuca göre, DMF'in çözünlülük parametresinin selüloz asetatın değerine çok yakın olması, DMF'i CA için en uygun çözücülerden biri yapmaktadır. Angel vd.,(2020) elektro lif çekimi uygulaması için gereken düşük yüzey gerilimine sahip olması ve ayrıca selüloz asetatın içindeki iyi çözünlülüğü nedeniyle çözücü olarak asetonu tercih ettiklerini bildirmişlerdir.

Tungprapa vd. (2007) yaptıkları çalışmada, 1:1, 2:1 ve 3:1 (v/v) aseton/DMAc çözgen karışımlarında, %16 (w/v) konsantrasyonda CA çözeltileri hazırlayıp elektro lif çekim işlemi uygulamışlardır. Çalışma sonunda pürüzsüz yapıda lifler üretmeyi başarmışlardır. Elde edilen liflerin çaplarının, kullanılan çözgen karışımlarında artan aseton içeriği ile arttığı bildirilmiştir. Tarus ve ark. (2016), 2:1 aseton:DMAc ve 3:2 aseton:DMF çözgen karışımlarında farklı konsantrasyonlarda CA çözeltileri hazırlayarak, konsantrasyon-çözgen etkisini incelemişlerdir. İstenilen yapıda lif yapısına aseton/DMAc çözgen karışımı kullanılan çalışmada %14'lük (w/v) CA konsantrasyonuna sahip örnekte ulaşılırken, aseton/DMF çözgen karışımında uygun konsantrasyon %16 (w/v) olarak belirlenmiştir. Lee ve ark. (2018), selüloz asetatın elektro lif çekiminde çözücü seçiminin ve polimer konsantrasyonunun etkilerini araştırmışlardır. Çözücü oranının, elektro lif çekimi için kritik CA konsantrasyonunu önemli ölçüde etkilediği bulunmuştur. DMF/asetonun 6:4, 4:6, 2:8 (v/v) değişen oranlarıyla hazırlanan çözeltilerinin çekiminde, nanoliflerin başarılı bir şekilde üretilmesi için DMF'in artan hacim oranlarında daha yüksek polimer konsantrasyonları gerekmesi sonucuna varılmıştır. Uygun polimer konsantrasyonunda çok pürüzsüz ve boncuksuz CA nanolifleri elde edilebildiği görülmüştür. Jatoi ve ark. (2020) ise %17 (w/v) CA konsantrasyonuna sahip 1:2 oranında DMF/aseton çözgen karışımını kullanarak elektro lif çekimi uygulamış ve düzgün boncuksuz yapıda CA lifleri elde etmişlerdir.

2.8 Poli(N-izopropilakrilamid) (PNIPAM)

Poli(N-izopropilakrilamid) (PNIPAM) sıcaklığa duyarlı bir hidrojeldir. Kimyasal formülü $(C_6H_{11}NO)_n$ olup kimyasal yapısı Şekil 2.14’te gösterilen PNIPAM, hidrofilik (-CONH-) ve hidrofobik (-CH(CH₃)₂) gruplardan oluşmaktadır.

Sıcaklık duyarlı olarak tanımlanan bu akıllı hidrojellerin, sıcaklığa karşı tepki gösterdikleri ve bu değişimin kolaylıkla gözlemlenebildiği bir değer aralığı vardır. Düşük kritik çözelti sıcaklığı (LCST) olarak tanımlanan bu nokta, PNIPAM hidrojeli için yaklaşık 32–34°C arasındadır (Sun ve Qing, 2011). Hidrojelin çalışıldığı sıcaklık bu kritik değerden düşük olduğunda, su sever amid grup su molekülleriyle bir araya gelerek çözünmekte ve hidrojel yapısına su alarak şişme davranışı göstermektedir. Sıcaklık kritik değeri aştığında ise hidrojen bağları zayıflamakta ve hidrofob gruplar arasındaki etkileşim artmaktadır. Böylece su yapıdan çıkartılır, hidrojelde büzülme davranışı gözlenir.



Şekil 2.14 PNIPAM kimyasal yapısı (Kita vd., 2004)

PNIPAM hidrojelinin üretimi yaygın olarak bir kimyasal çapraz bağlama yöntemi kullanılarak gerçekleştirilir. Literatürde PNIPAM hidrojelinin sentezinde tercih edilen termal polimerizasyon, radyasyon polimerizasyonu ve fotopolimerizasyon gibi çeşitli yöntemlerin kullanıldığı çalışmalar mevcuttur (Hatir ve Capan, 2019; Kurečić vd., 2012; Ortega vd., 2007).

Literatürde PNIPAM hidrojelinin, kontrollü ilaç salımı, doku mühendisliği, yara örtüsü gibi biyomedikal uygulamalarda ve sensörler gibi yumuşak robotik uygulamasında kullanıldığı çalışmalar bulunmaktadır (da Silva vd., 2007; Hsiue vd., 2002; Klouda ve Mikos, 2008; Koca vd., 2017; Vihola vd., 2005).

Bu tez çalışmasında PNIPAM hidrojel, üretilen membranın hidrofiliğini arttırarak membranın yüksek performansla çalışmasına katkı sağlayacağı için tercih edilmiştir. Ayrıca, sıcaklığa duyarlı olma özelliğinden faydalanılarak, gözenek boyutları istediğimiz gibi değiştirilebilecektir. Yağ-su ayırma işlemi PNIPAM hidrojelinin düşük kritik sıcaklık değerinin altındaki sıcaklıklarda (<32-34 °C) gerçekleştirilecektir. Böylece hidrojel yapısına su alarak şişme davranışı gösterecek ve bu durum yapı içerisindeki gözenek boyutlarını küçültecektir. Körlenme gerçekleşip, filtrenin verimliliği düştüğünde, gözeneklere dolmuş yağ parçacıkları gibi atık maddelerin suyla uzaklaştırılmasının kolayca gerçekleştirilebilmesi için sıcaklık düşük kritik sıcaklık değerinin üstüne çıkarılacak ve böylece hidrojellerin yapısı hidrofob özellik göstermeye başlayıp büzülecek, gözenek boyutu arttırılacaktır.

2.8.1 PNIPAM ile ilgili literatür çalışmaları

Singh vd. (2006) PNIPAM filmlerinin hazırlanmasında değişen oranlarda çapraz bağlayıcı miktarı ve farklı foto başlatıcı varlığı gibi parametrelerin etkisini araştırmışlardır. Kurečić vd. (2012) PNIPAM hidrojelini foto-polimerizasyon yöntemini kullanarak üretmişlerdir. Çalışma sonunda önemli ölçüde şişen stabil hidrojeller elde etmeyi başarmışlardır. %2100 şişme oranı ve %95 denge su içeriği ile oldukça homojen bir yapıda hidrojel etmişlerdir. Çapraz bağlayıcı konsantrasyonunun arttırılmasıyla denge şişme derecesinin azaldığını ortaya koymuşlardır. Kantappa vd. (2014) %1550 gibi yüksek denge şişme oranına sahip PNIPAM hidrojelini üretmeyi başarmışlardır. Hatir ve Capan, (2019) farklı polimerizasyon yöntemlerinin PNIPAM hidrojelindeki etkilerini karşılaştırmışlardır. Bu amaçla, fotopolimerizasyon ve termal polimerizasyon yöntemleriyle PNIPAM hidrojellerini sentezlemişlerdir. Foto-polimerizasyon yöntemiyle hazırladıkları hidrojel ile en yüksek şişme oranına ulaştıklarını ve

bunun nedenini foto-polimerizasyon işleminin hızlı tamamlanması olduğunu bildirmişlerdir.



3.0 MATERYAL&YÖNTEM

3.1 Materyal

3.1.1 Kimyasallar

Hidrojellerin üretilmesinde N-izopropilakrilamid (97%) öncül monomer (NIPAM), N,N'-metilenbisakrilamid çapraz bağlayıcı (BIS), 2-hidroksi-1-(4-(hidroksiethoksi) fenil)-2-metil-1-propanon (Irgacure 2959) ve 2,2-Dimetoksi-2-fenilasetofenon (Irgacure 651) foto-başlatıcı olarak, distile su ve etanol ise çözügen olarak kullanılmıştır. Gerekli inert ortamın sağlanması için N₂ gazı kullanılmıştır. Kompozit membranların üretilmesinde polimer olarak selüloz asetat (39,7 wt. % acetyl content, average MN CA. 50,000 (GPC) (CA) ve poly (N-izopropilakrilamid) MW (20,000-25,000) (PNIPAM), çözügen olarak ise aseton ve dimetilformamid (DMF) kullanılmıştır. Üretilen kompozit membranların yağ-su ayırma performansının değerlendirilmesi için makine yağı, rafine ayçiçek yağı ve distile su kullanılmıştır. Aseton ve etanol Isolab'tan, makine yağı (Petrol Ofisi, Super Hydro Oil Hd 32) ve rafine ayçiçek yağı (Orkide) piyasadan, diğer tüm kimyasallar Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir.

3.1.2 Cihazlar

Tüm çalışmalar manyetik karıştırıcı (AGE), analitik terazi (DENVER), liyofilizatör (BUCHI Lyovapor L-200), UV lambası (VILBER, 230V, 50/60 Hz) ve UV kabini, döner silindir, şırınga pompası (New Era Syringe Pump Systems, NE300), yüksek voltaj güç kaynağı (ISEG), homojenizatör (JSR) ve filtrasyon seti kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.2 Yöntem

3.2.1 PNIPAM hidrojelinin üretilmesi

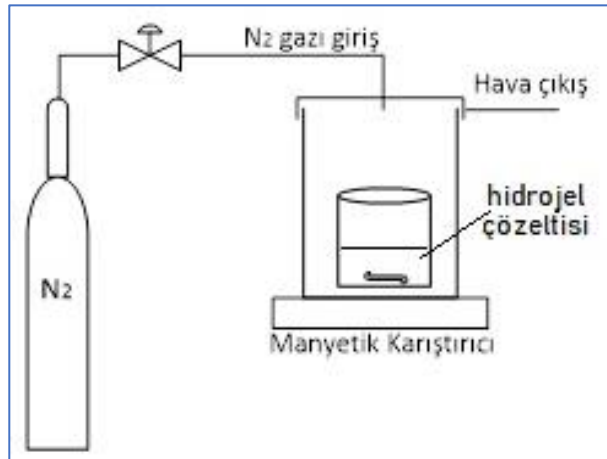
3.2.1.1 Çözeltilerin hazırlanması & foto-polimerizasyon

Yapılan literatür taramasından edinilen bilgilerden faydalanılarak başlangıç aşamasında bir dizi ön döneme yapılmış olup, PNIPAM hidrojellerinin eldesi için 3 farklı üretim yöntemi denenmiştir. Tablo 3.1'de uygulanan yöntemler

ayrıntılıyla açıklanmıştır. Çapraz bağlayıcı ve foto-başlatıcı miktarları monomer ağırlığına göre hazırlanmıştır. Yapılan ön çalışmalarda hazırlanan hidrojel çözeltisinin inert ortamda karıştırılmasının hidrojel oluşumunda daha etkili olacağı sonucuna varılmıştır. Bu nedenle inert ortamın sağlanması için basit bir düzenek kurulmuştur (Şekil 3.1). İnert ortamı sağlamak için azot gazı kullanılmıştır.

Tablo 3.1 Hidrojel eldesi çalışmaları (ön denemeler)

Deneme	Yöntem	(NIPAM)	(BIS)	(Irgacure 2959)
SET 1	Distile su (oda sıcaklığı) Monomer ve çapraz bağlayıcı (1 sa karıştırma) Fotobaşlatıcı eklenmesi (30 dk karıştırma) N ₂ ortamında (10 dk karıştırma)	%1 (w/v)	1:1	1,5:1
SET 2	Distile su (7 °C) Monomer, çapraz bağlayıcı, foto-başlatıcı (N ₂ ortamında 20 dk karıştırma)	%14,3 (w/v)	%0,50-2 wt	%2 wt
SET 3	Distile su (oda sıcaklığı) Monomer, çapraz bağlayıcı, foto-başlatıcı (N ₂ ortamında 20 dk karıştırma)		%0,25-1 wt	



Şekil 3.1 İnert ortam düzeniği

Ön denemelerin ardından PNIPAM hidrojel eldesi için parametrik bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Değişen çapraz bağlayıcı oranlarına sahip, NIPAM monomeri içeren sulu çözeltiler hazırlanmıştır. Ayrıca denemeler iki tip foto başlatıcı varlığında gerçekleştirilerek foto-başlatıcının etkisi de incelenmiştir (Tablo 3.2). Her numune üç kez tekrar edilmiştir. Hazırlanan çözeltiler oda

koşullarında ve N₂ altında belirlenen süre boyunca karıştırıldıktan sonra 350 nm dalga boyuna sahip UV ışık altında foto-polimerizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Foto-polimerizasyon işleminden sonra elde edilen hidrojeller, reaksiyona girmemiş olan monomerleri uzaklaştırmak için 4 gün boyunca distile su ile (günlük su değişimi yapılarak) yıkanmıştır. Yıkamadan sonra hidrojeller, sabit bir kütleyle ulaşılan kadar etüvde 40°C'de kurutulmuştur.

Tablo 3.2 Parametrik çalışma

Numune	Monomer (%wt)	Çapraz Bağlayıcı (%wt)	Foto-Başlatıcı (%wt)
P.1.2959	14	BIS, 1	Irgacure 2959, 2
P.075.2959	14	BIS, 0,75	Irgacure 2959, 2
P.050.2959	14	BIS, 0,50	Irgacure 2959, 2
P.035.2959	14	BIS, 0,35	Irgacure 2959, 2
P.025.2959	14	BIS, 0,25	Irgacure 2959, 2
P.010.2959	14	BIS, 0,10	Irgacure 2959, 2
P.050.651	14	BIS, 0,50	Irgacure 651, 2
P.035.651	14	BIS, 0,35	Irgacure 651, 2
P.025.651	14	BIS, 0,25	Irgacure 651, 2
P.050.651.*	14	BIS, 0,50	Irgacure 651, 2
P.035.651.*	14	BIS, 0,35	Irgacure 651, 2
P.025.651.*	14	BIS, 0,25	Irgacure 651, 2

*: 50 % Su/Etanol Karışımı

3.2.1.2 Şişme davranışlarının ölçülmesi

Hidrojellerin şişme kapasiteleri Denklem 1 ile hesaplanmıştır. Kuru haldeki hidrojel numuneleri tartıldıktan sonra 25°C'deki distile suda şişmesi sağlanmıştır. Belirli zaman aralıklarında çıkartılan hidrojellerin yüzeylerindeki fazla suyu filtre kağıdı ile uzaklaştırılarak tartılmıştır. Ardından tekrar şişmesi için suya bırakılmıştır. Bu işlem numunelerin denge noktasına ulaşmak için kütle değişimi olmayana kadar tekrar edilmiştir.

$$\text{Şişme Oranı(\%)} = \frac{M_s - M_k}{M_k} * 100 \quad \text{Denklem 1}$$

M_k: Kuru ağırlık (g) M_s = Sulu ağırlık (g)

Hidrojellerin büzülme davranışı da gravimetrik yöntemle incelenmiştir. Poli(N-izopropilakrilamid) (PNIPAM), sulu çözeltelerde yaklaşık 32 °C’de düşük kritik çözelti sıcaklığına (LCST) sahip, ısıya duyarlı bir hidrojeldir (Vihola vd., 2005). Büzülme davranışı sıcaklığa bağlı olarak gözlemlenmiştir. Hidrojel numuneleri, 24 saat boyunca şişme dengesine ulaşılması için oda sıcaklığında distile suda bırakılmıştır. şişmiş durumdaki hidrojeller, 24 °C ile 38 °C arasındaki değişen sıcaklıklarda 20 dakika boyunca distile su banyolarında bekletilmiştir. Hidrojellerin tersinirliği de incelenmiştir.

3.2.2 Selüloz asetat nanoliflerinin elektro lif çekimi yöntemiyle retilmesi

Farklı zelti konsantrasyonları ve çözgen oranları kullanılarak deney setleri hazırlanmıştır. Tüm zeltiler oda koşullarında 24 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan polimer çözeltilerine elektro lif çekimi işlemi uygulanmış ve kılcal uç-toplayıcı arası mesafenin, uygulanan voltajın ve akış hızının lif yapısına etkisi incelenmiştir (Tablo 3.3). Çalışmalarda 5 ml’lik plastik şırınga ve toplayıcı yüzey olarak alüminyum folyo ile kaplanmış döner silindir kullanılmıştır.

Tablo 3.3 İşlem parametreleri

NUMUNE			İŞLEM PARAMETRELERİ					
SET NO	Konsantrasyon	Çözgen (v/v)	NO	Voltaj (kV)	Mesafe (cm)	Akış Hızı (ml/sa)	İğne Çapı (G)	Polarite
SET 1	% 17 wt	1:4 DMF:Aseton	1a	16	12	0,7	21	+
			1b	16	10	1,0		
			1c	13	12	0,4		
			1d	12	12	0,4		
			1e	12	10	0,4		
SET 2	% 17 w/v	1:4 DMF:Aseton	2a	15	15	0,5	21	+
			2b	15	10	0,5		
			2c	12	15	0,5		
SET 3	% 17 w/v	1:2 DMF:Aseton	3a	15	15	1,0	22	+
			3b	15	10	1,0		
			3c	12	15	1,0		
			3d	12	15	0,5		
			3e	15	15	0,5		
			3f	15	10	0,5		
			3g	15	15	0,3		
			3h	12	15	0,3		
			3i	15	10	0,3		
			3j	15	10	0,3	21	+
			SET 4	% 16 w/v	2:3 DMF:Aseton	4a	12	10
4b	20	15				0,2		
4c	15	15				0,2		
4d	15	10				0,2		
4e	17	15				0,2		
4f	15	15				0,2		
4g	12	10				0,2		
4h	12	10				0,2		
4ı	12	10				0,2	-	

3.2.3 PNIPAM partiküllerinin elektro püskürtme yöntemiyle üretilmesi

PNIPAM hidrojelinin, partikül formunda eldesi için çalışmalar iki farklı adımda gerçekleştirilmiştir. Birinci çalışma planı monomer, çapraz bağlayıcı ve

foto-başlatıcı içeren çözeltilerden elektro püskürtme işlemiyle partikül üretilmeye çalışılmıştır. UV ışını ile nano/mikro damlacık şeklindeki PNIPAM çözeltisi foto-polimerizasyona uğrayarak hidrojel formuna dönüştürülecektir. İkinci çalışma planı, ticari olarak temin edilen PNIPAM polimerinden uygun konsantrasyonda hazırlanan çözeltilerden elektro püskürtme işlemiyle partikül üretilmeye çalışılmıştır.

3.2.3.1 PNIPAM partiküllerinin UV altında elektro püskürtme yöntemiyle üretilmesi

Başarıyla üretilmiş ve istenilen şişme kapasitesine sahip numuneler arasından seçilen hidrojel çözeltileri ve uygulanan elektro püskürtme işlem parametreleri Tablo 3.4'te gösterilmiştir. İnert ortam düzeneğinde 20 dakika karıştırılan hidrojel çözeltileri direkt şırıngaya alındıktan sonra UV ışık altında elektro püskürtme işlemi uygulanmıştır. UV lambası döner silindirden 15 cm yukarı yerleştirilmiştir. Negatif (-) polarite güç kaynağında elektro püskürtme işleminin gerçekleşmediği görülmüştür. Çalışmalar pozitif (+) polarite uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Toplayıcı yüzey olarak ise alüminyum folyo kaplanmış döner silindir tercih edilmiştir. Çalışmalarda kullanılan 5 ml'lik plastik şırıngalar UV'den korunmak için alüminyum folyo ile kaplanmıştır. Deney sonunda numuneler, püskürtme işlemi sırasında sürenin kısıtlı olmasından dolayı tamamlanamayan polimerizasyon işlemi kalmış olma ihtimaline karşılık, UV kabiniinde bir süre bekletilmiştir.

Tablo 3.4 Çalışma parametreleri

NUMUNE		İŞLEM PARAMETRELERİ			
NO	ÇÖZELTİ	Voltaj (kV)	Mesafe (cm)	Akış Hızı (ml/sa)	İğne Çapı (G)
1	P.050.2959	10	20	1,0	21
2	P.050.2959	10	12	1,0	21
3	P.035.2959	10	12	0,5	21
4	P.050.2959	10	12	0,3	21
5	P.050.651	10	12	1,0	21
6	P.035.651	10	12	0,3	21

3.2.3.2 PNIPAM partiküllerinin elektro püskürtme yöntemiyle üretilmesi

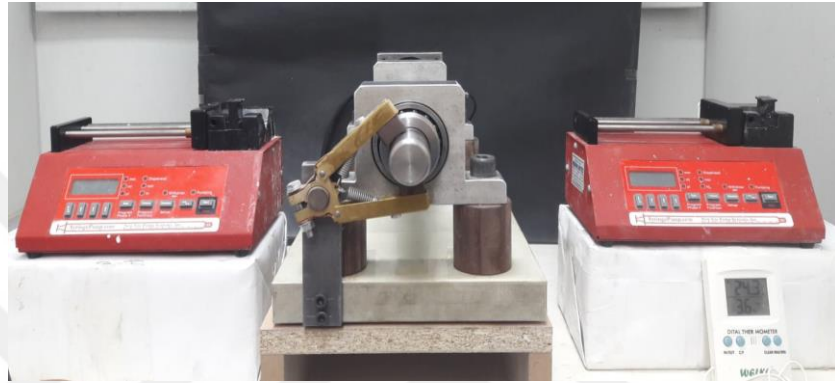
%10'luk (w/v) konsantrasyona sahip PNIPAM çözeltisi 24 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılarak hazırlanmıştır. Çözgen olarak DMF kullanılmıştır. Hazırlanan polimer çözeltisi elektro püskürtme işlemine tabi tutulmuş ve kılcal uç-toplayıcı arası mesafenin, uygulanan voltajın ve akış hızının püskürtme yapısına etkisi incelenmiştir (Tablo 3.5).

Tablo 3.5 PNIPAM elektro püskürtme parametreleri

NO	İŞLEM PARAMETRELERİ				
	Voltaj (kV)	Mesafe (cm)	Akış Hızı	İğne Çapı (G)	Toplayıcı Yüzeş
1	10	15	1,5 ml/sa	21	Levha
2	10	20	1,0 ml/sa	21	Levha
3	10	20	0,5 ml/sa	21	Levha
4	10	20	0,3 ml/sa	21	Levha
5	10	15	0,3 ml/sa	21	Levha
6	12	20	0,3 ml/sa	21	Levha
7	12	20	0,5 ml/sa	21	Levha
8	12	22	0,5 ml/sa	21	Levha
9	12	20	0,7 ml/sa	21	Levha
10	12	12	0,7 ml/sa	21	Levha
11	12	15	0,7 ml/sa	21	Levha
12	10	20	0,1 ml/sa	21	Levha
13	10	20	1,0 µl/dk	21	Levha
14	10	20	0,5 µl/dk	21	Levha
15	10	20	1,0 µL/dk	21	Silindir, 200 rpm
16	10	20	0,5 ml/sa	21	Silindir, 200 rpm
17	10	20	0,3 ml/sa	21	Silindir, 200 rpm
18	10	20	1,0 µl/dk	21	Silindir, 250 rpm
19	10	20	0,5 µl/dk	21	Silindir, 250 rpm
20	10	20	0,3 µl/dk	21	Silindir, 250 rpm
21	10	20	0,2 µl/dk	21	Silindir, 250 rpm
22	10	20	0,3 ml/sa	21	Silindir, 150 rpm
23	10	20	1,0 µl/dk	21	Silindir, 150 rpm
24	10	20	1,0 µl/dk	21	Silindir, 200 rpm
25	10	20	0,2 µl/dk	21	Silindir, 150 rpm
26	10	20	0,2 µl/dk	21	Silindir, 200 rpm

3.2.4 Kompozit membranların üretilmesi

Kurulan iki şırıngalı döner silindri deney düzeneğinin şematik gösterimi Şekil 3.2’de verilmiştir. Negatif (-) polaritede selüloz asetat çözeltisinden lif çekimi gerçekleştirilirken, pozitif (+) polaritede PNIPAM çözeltisinden püskürtme parametreleri uygulanmıştır. Toplayıcı yüzey olarak ise alüminyum folyo kaplanmış döner silindir [CA (+) saat yönü; PNIPAM (-) saat yönünün tersi] kullanılmıştır.



Şekil 3.2 Eş zamanlı elektro lif çekim ve elektro püskürtme sistemi

Selüloz asetat nanolifleri ve PNIPAM nano/mikro partiküllerinden oluşan kompozit membranların üretilmesi çalışmalarında uygulanan işlem parametreleri, yapılan parametrik çalışmalara göre belirlenmiştir (Tablo 3.6 ve Tablo 3.7).

Tablo 3.6 İşlem parametrelerinin belirlenmesi için yapılan ön denemeler

NO	Polimer	Akış Hızı	Voltaj (kV)	Mesafe (cm)	Dönüş Hızı (rpm)	Yöntem
1	% 16 (w/v) CA	0,2 ml/sa	12	10	200	K.K.
	% 10 (w/v) PNIPAM	1,0 µl/dk	10	20		
2	% 16 (w/v) CA	0,2 ml/sa	12	10	200	E.Z.
	% 10 (w/v) PNIPAM	0,3 ml/sa	10	20		
3	% 16 (w/v) CA	0,2 ml/sa	12	10	150	E.Z.
	% 10 (w/v) PNIPAM	1,0 µl/dk	10	20		
4	% 16 (w/v) CA	0,2 ml/sa	12	10	150	E.Z.
	% 10 (w/v) PNIPAM	0,2 µl/dk	10	20		

K.K: Katman-katman ; E.Z: Eş Zamanlı

Tablo 3.7 Kompozit membran eldesi çalışma parametreleri

NO	Polimer	Akış Hızı	Voltaj (kV)	Mesafe (cm)	Dönüş Hızı (rpm)	Yöntem
1	%16 (w/v) CA	0,2 ml/sa	12	10	150	E.Z.
	%10 (w/v) PNIPAM	1,0 µl/dk	10	20		
2	%16 (w/v) CA	0,2 ml/sa	12	10	200	
	%10 (w/v) PNIPAM	0,3 ml/sa	10	20		
3	%16 (w/v) CA	0,2 ml/sa	12	10	200	
	%10 (w/v) PNIPAM	0,1 ml/sa	10	20		
4	%16 (w/v) CA	0,2 ml/sa	12	10	200	
	%10 (w/v) PNIPAM	1,0 µl/dk	10	20		
5	%16 (w/v) CA	0,2 ml/sa	12	10	200	K.K.
	%10 (w/v) PNIPAM	1,0 µl/dk	10	20		
6	%16 (w/v) CA	0,2 ml/sa	12	10	200	
	%10 (w/v) PNIPAM	0,1 ml/sa	10	20		
7	%16 (w/v) CA	0,2 ml/sa	12	10	200	
	%10 (w/v) PNIPAM	0,3 ml/sa	10	20		
8	%16 (w/v) CA	0,2 ml/sa	12	10	200	

3.2.5 Karakterizasyon

3.2.5.1 PNIPAM hidrojenlerinin karakterizasyonu

Elde edilen hidrojenlerin yapısal özellikleri FT-IR (Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi) analiziyle 400-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında incelenmiştir (Perkin Elmer Spectrum Two FT-IR, Ege Üniversitesi MATAL, İZMİR). Hidrojenlerin kesit morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir (Thermo Scientific Apreo S, Ege Üniversitesi MATAL, İZMİR). Numuneler, SEM analizinden önce oda sıcaklığında damıtılmış suda dengelenip 24 saat boyunca liyofilizatörde kurutulmuştur. Yapıları incelenecek örnekler, 5mm-5mm boyutlarında kesilerek çift taraflı karbon bant yapıştırılmak suretiyle örnek tutucularına sabitlenmiştir. Ardından numunelerin üzerine altın kaplama işlemi uygulanmış ve 1.000, 5.000, 10.000, 25.000 ve 50.000x büyütmelemler ile görüntüler alınmıştır. Numunelerin termal stabilitesi termogravimetrik analiz cihazı (TGA) ile N_2 ortamında, ısıtma hızı 10 $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ seçilerek 25-600 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında incelenmiştir (TA Instruments SDT Q600, Ege Üniversitesi MATAL, İZMİR). Hidrojenlerin viskoelastik özellikleri dinamik mekanik analizör cihazıyla (DMA) (Q800, TA Instruments, Ege Üniversitesi MATAL, İZMİR) test edilmiştir. Testten önce 25 $^{\circ}\text{C}$ 'de distile su içerisinde 1 gün bekletilerek şişme dengesine ulaştırılan hidrojenler 13 mm dairesel diskler halinde

kesilmiştir. Deneyler oda sıcaklığında (LCST'nin altında, 25°C) gerçekleştirilmiştir. Numuneler 40 mm çapında paralel plakalı sıkıştırma kelepçesi ile kuvvet kontrollü (0,5 N/dk) olarak test edilmişlerdir.

3.2.5.2 Membranların karakterizasyonu

Üretilen kompozit membranların yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir (Thermo Scientific Apreo S, Ege MATAL, İZMİR). Yapıları incelenecek örnekler 5x5 mm boyutlarında kesilerek çift taraflı karbon bant yapıştırılmak suretiyle örnek tutucularına sabitlenmiştir. Ardından numunelerin üzerine altın kaplama işlemi uygulanmış ve 1.000, 5.000, 10.000, 25.000 ve 50.000x büyütme ile görüntüler alınmıştır. Lif ve partikül çapları ise ImageJ programıyla, görüntülerden 100'er adet örnek ölçülerek yapılmıştır. Ayrıca, SEM-EDS tekniği ile membranların yüzeylerindeki lif ve partiküllerin elementel bileşimleri karakterize edilmiştir. Membranların mekanik dayanımları çekme testiyle ölçülmüştür (Zwick/Roell Z10, Ege Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Laboratuvarları, İZMİR). Membran örnekleri 1x4 cm boyutlarında kesilmişlerdir ve örneklerin kalınlıkları kumpas ile ölçülmüştür. Membranların ıslanabilirliği su temas açısı ve yağ temas açısı analizi ile incelenmiştir (Attension Theta, Kâtip Çelebi Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarları Uygulama ve Araştırma Merkezi, İZMİR). İncelenecek membran örnekleri 2x2 cm boyutlarında kesilerek hazırlanmıştır. Kompozit membranların gözenekliliği ve gözenek hacmi dağılımları cıva porozimetresi ile düşük basınç altında incelenmiştir (Quantachrome Corporation, Poremaster 60, ODTÜ Merkezi Araştırma Laboratuvarı, ANKARA). Kompozit membranların termal stabilitesi termogravimetrik analiz cihazı (TGA) ile N₂ ortamında, ısıtma hızı 10 °C/dk seçilerek 25-600 °C sıcaklık aralığında incelenmiştir (TA Instruments SDT Q600, Ege Üniversitesi MATAL, İZMİR). Ayrıca üretilen membranlar suyu emme kabiliyetleri açısından da değerlendirilmişlerdir. Membran örneklerinden 2 cm x 2 cm boyutlarında kesilen parçalar saf su içinde 1 gün bekletilerek su tutuculukları (%) Denklem 2 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Su Emicilik (\%)} = \frac{M_s - M_k}{M_k} * 100 \quad \text{Denklem 2}$$

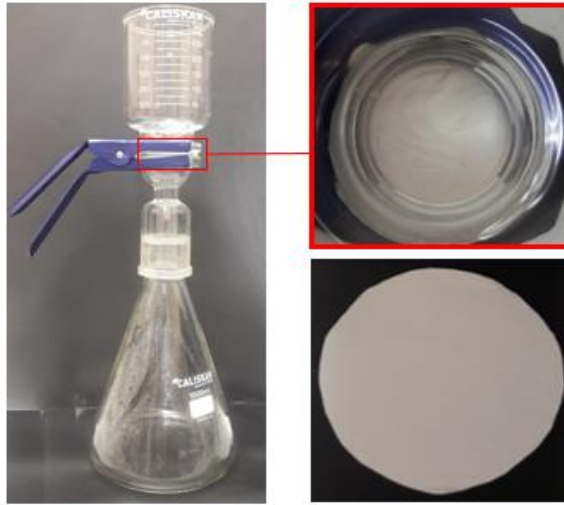
M_k: Kuru ağırlık (g) ; M_s = Sulu ağırlık (g)

3.2.6 Membranların yağ-su ayırma performansının değerlendirilmesi

Üretilen membranların ayırma performanslarının değerlendirilmesi için denemeler iki tip yağ/su karışımı (birbiri içinde karışmayan ve emülsiyon) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yağ:su karışımları 1:9 (hacimce) ve yağ:su emülsiyonları 1:100 oranında (hacimce) hazırlanmıştır (Tablo 3.8).

Tablo 3.8 Yağ/su karışımı hazırlığı

Yağ:su Karışımı	Faz 1	Faz 2	Yüzey Aktif Madde/Oranı	Yöntem
	Su	Makine Yağı	-	Manyetik karıştırıcı, 10 dk
Yağ:su Emülsiyonu	Dış Faz	İç Faz	Yüzey Aktif Madde/Oranı	Yöntem
	Su	Ayçiçek Yağı	-	Homojenizatör, 8000 rpm, 10 dk
	Su	Makine Yağı	-	



Şekil 3.3 Filtrasyon düzeneği ve test edilen membran örneği

Üretilen membranların çalışma performanslarının değerlendirilmesi için Şekil 3.3'te gösterilen filtrasyon düzeneği kurulmuştur. 4,5 cm çapında kesilen membran örnekleri cam huni ve konik şişe arasına sabitlenmiştir (membran yüzey alanı: 0,00159 m²). Hazırlanan yağ-su karışımları üstteki cam kaba dökülerek ayırma testi yapılmıştır. Hazırlanan yağ/su emülsiyonları ve elde edilen süzüntüler optik mikroskop (Bresser) ile x10 büyütme oranı kullanılarak incelenmiştir. Damlacık boyutları ImageJ programı kullanılarak, görüntülerden 100'er adet ölçüm

alınarak ile hesaplanmıştır. Histogram dağılımları Minitab programı ile incelenmiştir. Membranların geçirgenlik performansları Denklem 3 (akı) ile k rlenme dirençleri nicel olarak Denklem 4 (akı geri kazanım oranı, FRR) ile hesaplanmıştır (Zhang vd., 2017a; Zhang, vd., 2017b). S z nt  içerisindeki yağ varlığı UV-Vis spektrometre ile incelenmiştir (Thermo Scientific, Genesys 10S). Reddetme oranı (RR) Denklem 5 ile hesaplanmıştır (Zhang vd., 2017).

$$J = \frac{V}{A * t} \quad \text{Denklem 3}$$

J: Akı $\left(\frac{\text{ml}}{\text{m}^2 * \text{sa}}\right)$ V: Toplam emülsiyon hacmi (ml)

A: Membran yüzey alanı (cm²); t: ayırma işlem süresi (dk)

$$\text{FRR} = \frac{J_{w2}}{J_{w1}} \quad \text{Denklem 4}$$

Saf su akışı, J_{w1} : Emülsiyon ayırımından önce ; J_{w2} : Emülsiyon ayırımından sonra

$$\text{RR} = 1 - \frac{C_p}{C_f} \quad \text{Denklem 5}$$


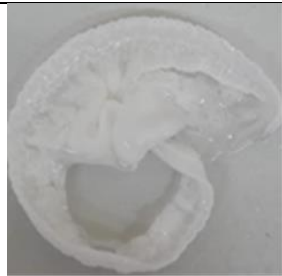

Yağ konsantrasyonu, C_p : S z nt  ; C_f : Emülsiyon

4.0 BULGULAR&TARTIŞMA

4.1 PNIPAM Hidrojelinin Üretilmesi

Çalışmaların başlangıcında yapılan literatür araştırmalarında hazırlanan hidrojel çözeltisinin inert ortamda karıştırılmasının hidrojel oluşumunda daha etkili olacağı sonucuna varılmıştır (Kurečić vd., 2012; K. Singh vd., 2008; Sui vd., 2013) Bunun nedeni, oksijen varlığının foto-polimerizasyon işleminin sınırlandırılmasına neden olmasıdır (Tomal ve Ortyl, 2020) Yapılan ön denemelerde 3 farklı üretim yöntemi izlenmiştir. Elde edilen ilk sonuçlarda da çözeltinin inert ortamda karıştırılma süresinin bile polimerizasyonun tamamlanmasına olan doğrudan etkisi görülmektedir (Tablo 4.1).

Tablo 4.1. Hidrojel ön deneme sonuçları

YÖNTEM SET NO	Çapraz Bağlayıcı	Foto-Başlatıcı	GÖRÜNÜM
SET 1	1:1 Monomer:BIS	1,5:1 Irgacure 2959	
SET 2	% 1 wt BIS	%2 wt Irgacure 2959	Polimerizasyon gerçekleşmedi
	%2 wt BIS		
	% 0,75 wt BIS		
	% 0,50 wt BIS		
SET 3	% 1 wt BIS	%2 wt Irgacure 2959	












SET1 denemesinin ilk numunede polimerizasyon işleminin gerçekleşmediği gözlenmiştir. Foto-polimerizasyon tamamlandıktan sonra elde edilen numunenin su ile ilk teması sırasında bozulduğu görülmüştür. Bunun nedeni çapraz bağlayıcı konsantrasyonun yetersiz gelmesidir. Literatürde de bahsedildiği gibi, çapraz bağlayıcı konsantrasyonunun yetersiz gelmesi hidrojin polimerizasyonunun tamamlanmamasına neden olmaktadır (Kurečić vd., 2012). SET 2 denemelerinin ilk üç çalışmasında UV ışık altında herhangi bir oluşum görülmemiştir, polimerizasyon gerçekleşmemiştir. %0,50 wt çapraz bağlayıcı içeriğine sahip bir çalışmada yetersiz sayılabilecek şekilde hidrojel üretimi tamamlanmıştır. SET 3 denemesinde polimerizasyon işlemi tamamlanmış ve hidrojel üretimi gerçekleşmiştir. Bu sonuçlardan yola çıkarak 3 numaralı yöntemin uygulanmasının (monomer, çapraz bağlayıcı ve foto-başlatıcının eş zamanlı olarak oda sıcaklığındaki distile su içerisinde, N₂ ortamında 20 dakika karıştırılması) daha uygun olduğu belirlenmiştir.

Görünümlerinin Değerlendirilmesi

Hidrojinlerin görünümüleri, şişme kapasiteleri hakkında önceden fikir sahibi olmamızı sağlar. Transparan görünüme sahip hidrojinler yapıca homojen olarak nitelendirilir. Bu tip hidrojinlerde çapraz bağlayıcı oranı ideal noktada sayılmaktadır ve yüksek şişme kapasitesinin elde edilmesi beklenmektedir. Çapraz bağlayıcı miktarının gereğinden fazla gelmesi, hidrojinlerin yapısını yoğunlaştırdığından görünüm de opaklaşmaktadır (Kurečić vd., 2012). Hidrojinlerin opak görünüme sahip olmaları veya yüzeyde opak bölgeler bulunması yapının heterojenliğinin göstergesidir. Heterojen yapıdaki hidrojinlerde daha düşük şişme kapasitesine ulaşılacağı öngörülmektedir.

Başlangıç olarak, hidrojel numuneleri değişen farklı çapraz bağlayıcı oranları (%0,10-1) ve Irgacure 2959 foto-başlatıcısı kullanılarak hazırlanmıştır. Üretilen hidrojinlerin görünümüleri Tablo 4.2’de gösterilmiştir.

Tablo 4.2 PNIPAM hidrojel eldesi parametrik çalışma

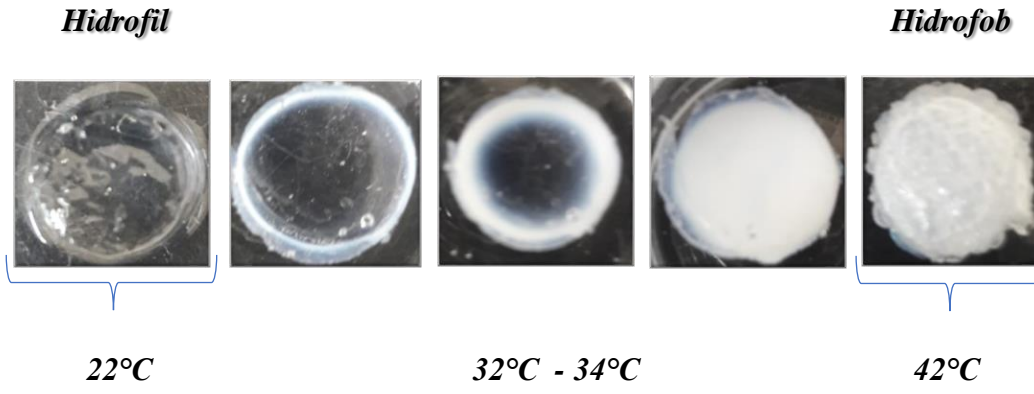
BIS	Foto-Başlatıcı		
	2959	651	651*
% 0	-		
% 0,10	-		
% 0,25			
% 0,35			
% 0,50			
% 0,75		x	x
% 1		x	x

Üretilen hidrojel görünümleri açısından değerlendirildiğinde, ağırlıkça %0,75 ve %1 çapraz bağlayıcı oranına sahip numunelerin opak görünümde olmaları, yapıcı heterojen olduklarını göstermektedir. Çapraz bağlayıcı konsantrasyonu ağırlıkça %0,25-0,50 olan hidrojel şeffaf bir görünüme sahiptirler. Bu hidrojel örnekleri için çapraz bağlayıcı oranının optimum aralıkta olduğu söylenebilir. Çapraz bağlayıcı konsantrasyonu ağırlıkça %0,10 olduğunda ise polimerizasyonun gerçekleşmediği görülmüştür.

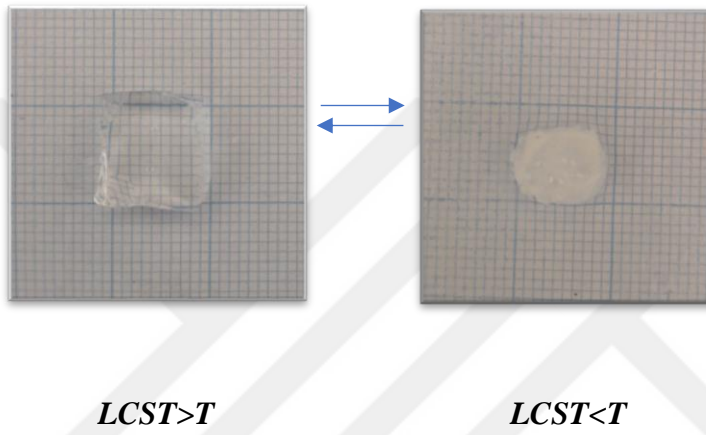
Optimum çapraz bağlayıcı oranı aralığı belirlendikten sonra, farklı bir foto-başlatıcı tipi ile hidrojel üretimi yapılarak parametrik bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Hidrojeller aynı şartlar altında ayrıca su/etanol (50:50) çözeltisi ile hazırlanarak üretilmiştir. Buna göre Irgacure 2959 ile hazırlanan numunelere kıyasla, Irgacure 651 ile hazırlanan tüm numunelerde opak görünüm elde edilmiştir. Bu durumun şişme kapasitelerini de doğrudan etkileyeceği ön görülmektedir. İçeriğine etanol eklenmesinin hidrojel görünümünü az da olsa opaklıktan uzaklaştırdığı görülmüştür. Ağırlıkça % 0,25 çapraz bağlayıcı oranına sahip denemede polimerizasyon tamamlanmamıştır. Bu çapraz bağlayıcı miktarı, su/etanol (50:50) çözeltisi ile gerçekleştirilen çalışmalar için polimerizasyonu gerçekleştirmedi yetersiz kalmıştır. Sonuç olarak, Irgacure 651 ile hazırlanan hidrojel Irgacure 2959 foto başlatıcısı ile hazırlananlarla kıyaslandığında yapıcı heterojen oldukları açıkça görülmektedir.

Sıcaklık Değişimine Karşı Davranışlarının Değerlendirilmesi

Hidrojinin LCST değerinin altında (22°C), aralığında (32°C-34°C) ve üstünde (42°C) gösterdiği davranışlar Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Hidrojin kritik sıcaklık değerine ulaştığı anda yapısında meydana gelen değişiklikler açıkça gözlenebilmektedir. Sıcaklık değişimine verdiği tepki çok hızlı olup, saniyeler içinde gerçekleşmektedir. Değişim anındaki görüntüler kamera ile elde edilmiştir. Sıcaklık artışıyla hidrojinin transparan görünümünden opaklığa doğru gerçekleşen değişim, yapının homojen yapıdan heterojen yapıya geçişini kanıtlamaktadır. Hidrojin yüksek sıcaklıklarda (LCST<) hidrofob davranış sergilemeye başladığı gözlenmiştir. İçeriğinde hapsedtiği su dışarı çıkararak yapının büzülmesi açıkça görülmektedir (Şekil 4.2). Bu olayın tersinebilirliği de test edilerek kanıtlanmıştır.

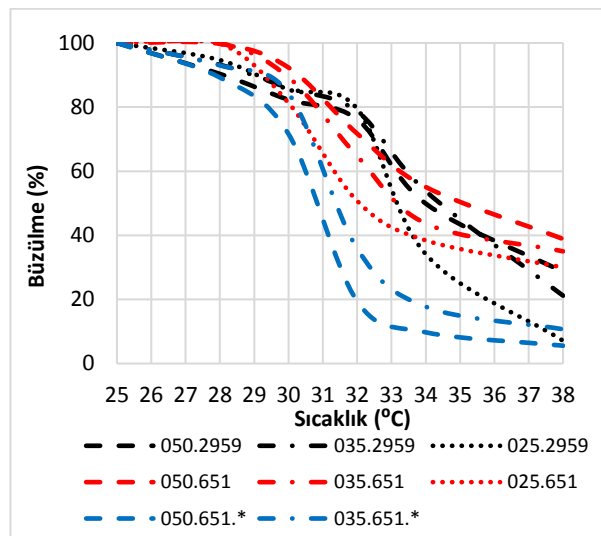


Şekil 4.1 PNIPAM hidrojelinin sıcaklık değişimi karşısında davranışları



Şekil 4.2 PNIPAM hidrojelinin sıcaklık değişimine karşı büzülme davranışının gözlenmesi

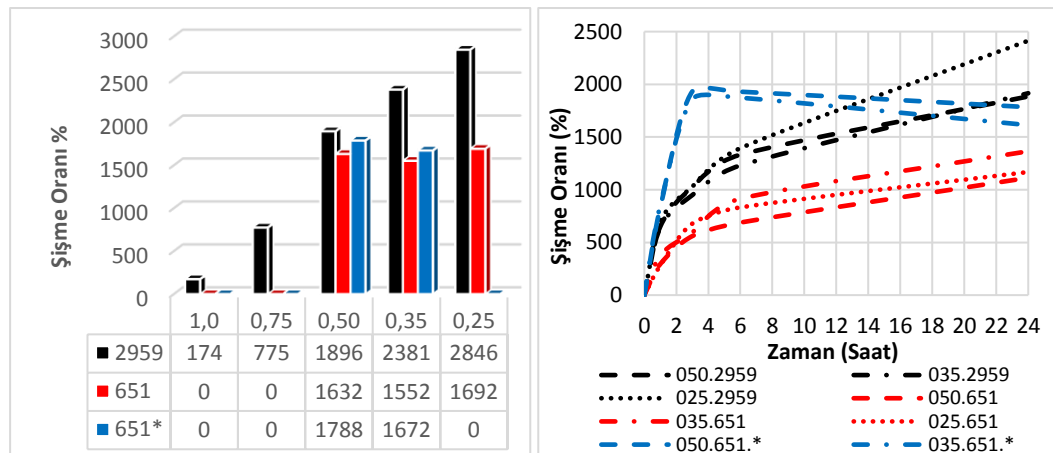
Beklendiği gibi, tüm hidrojel numuneleri, PNIPAM hidrojelini için kritik değer olan yaklaşık 32 °C civarında hızlı bir su kaybı göstermiştir (Şekil 4.3).



Şekil 4.3 PNIPAM hidrojelinin değişen sıcaklığa bağlı büzülme davranışı

Çapraz Bağlayıcı Oranının ve Foto Başlatıcı Tipinin Etkisi

Çapraz bağlayıcı oranı, hidrojellerin şişme davranışını ve gözenekliliğini etkiler. Bu nedenle, hidrojel çalışmalarında maksimum şişme kapasitesi elde etmek için optimum monomer/çapraz bağlayıcı konsantrasyon oranının belirlenmesi en kritik noktadır. Çapraz bağlayıcı konsantrasyonu ağırlıkça %0,75 ve %1 olan hidrojel örneklerinin şişme oranları sırasıyla %775 ve %174 olarak hesaplanmıştır. Bu hidrojeller opak görünümde olmaları nedeniyle yapıca heterojen olarak nitelendirilmişlerdir. Şişme oranları da bu durumu destekler niteliktedir. Çapraz bağlayıcı konsantrasyonları azaldıkça şişme oranlarının ciddi oranda arttığı açıkça görülmektedir (Şekil 4.4a). Ağırlıkça %0,25 çapraz bağlayıcı oranına sahip hidrojel örneğinde en yüksek şişme oranına ulaşılmıştır (Şekil 4.4b). Daha düşük çapraz bağlayıcı miktarı polimerizasyonun tamamlanması için yeterli gelmemiştir (%0,10 wt). Üç farklı çapraz bağlayıcı miktarı içeren (%0,25-0,50 wt) ve Irgacure 651 ile üretilen numunelerin şişme oranları arasında anlamlı bir fark bulunmamaktadır. İçeriğine etanol ilave edilmesinin Irgacure 651 kullanılan örneklerde şişme oranını az da olsa arttırdığı görülmüştür. Farklı çapraz bağlayıcı oranlarındaki Irgacure 2959 numunelerinin, Irgacure 651 numunelerinden daha yüksek şişme kapasitelerine sahip olması beklenen bir sonuçtur.

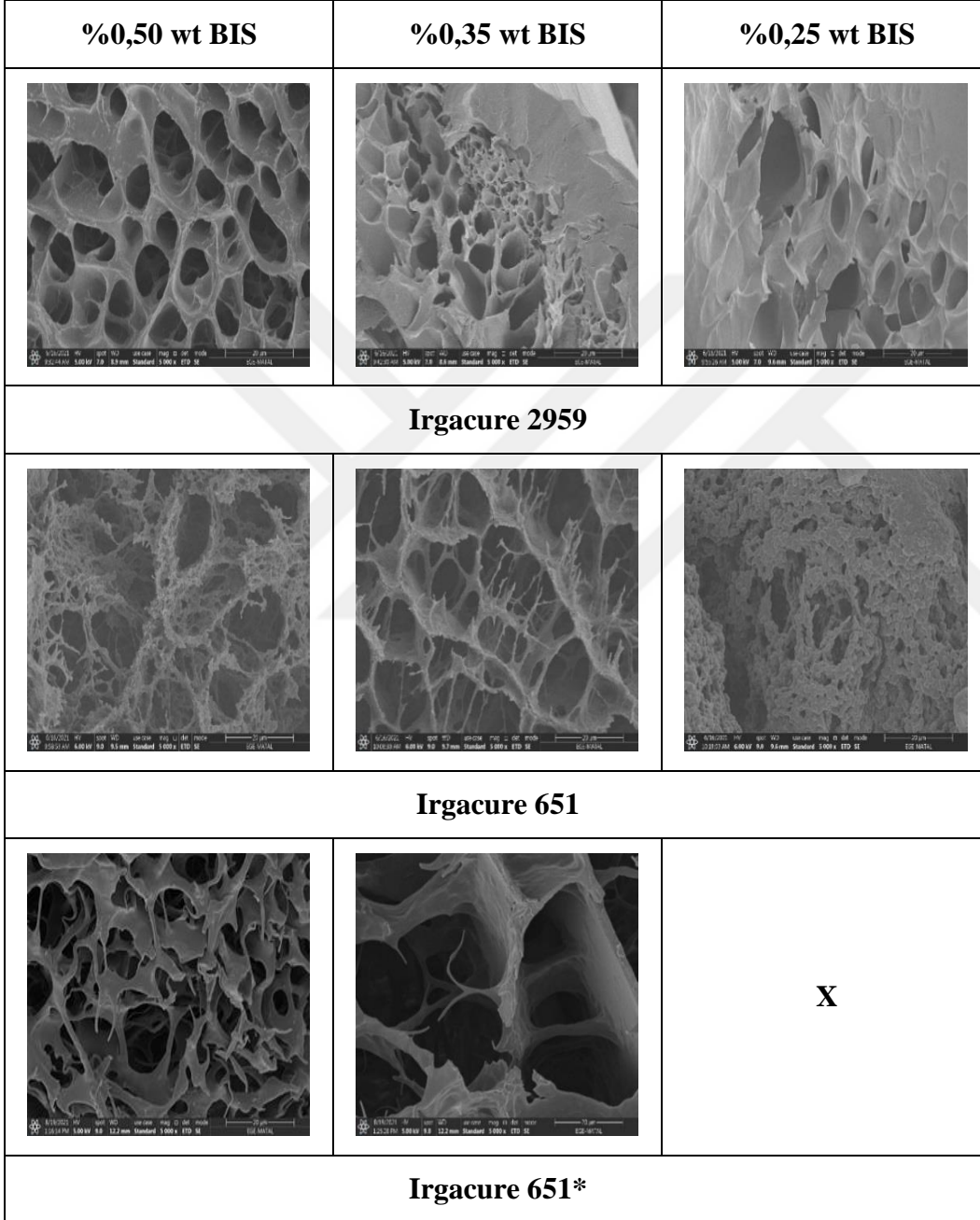


Şekil 4.4 (a) Çapraz bağlayıcı oranının 24 saatte şişme davranışları üzerindeki etkisi **(b)** Hidrojellerin şişme kapasiteleri (%) sonuçları

Ek olarak, iki tip foto başlatıcı kullanımı arasındaki bir diğer önemli farkın reaksiyon süresi olduğu görülmüştür. Irgacure 651 numunesi ile üretilen

hidrojellerin polimerizasyonu 20 dakika gibi kısa bir sürede tamamlanırken, Irgacure 2959 ile hazırlanan numuneler 2 saatte tamamlanmıştır.

Hidrojellerin gözeneklilik açısından değerlendirilmesi enine kesit görüntüleri incelenerek yapılmıştır (Şekil 4.5).

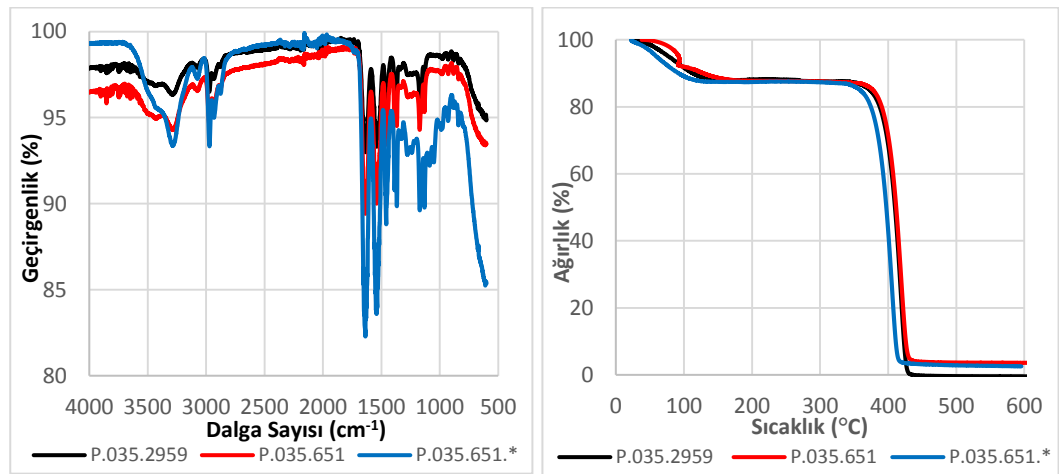


Şekil 4.5 Hidrojellerin kesit SEM sonuçları (x5000)

Irgacure 2959 foto başlatıcısı ile hazırlanan 3 farklı çapraz bağlayıcı oranına sahip örneklerin gözeneklerinin sayıca fazla ve geniş olduğu görülmüştür.

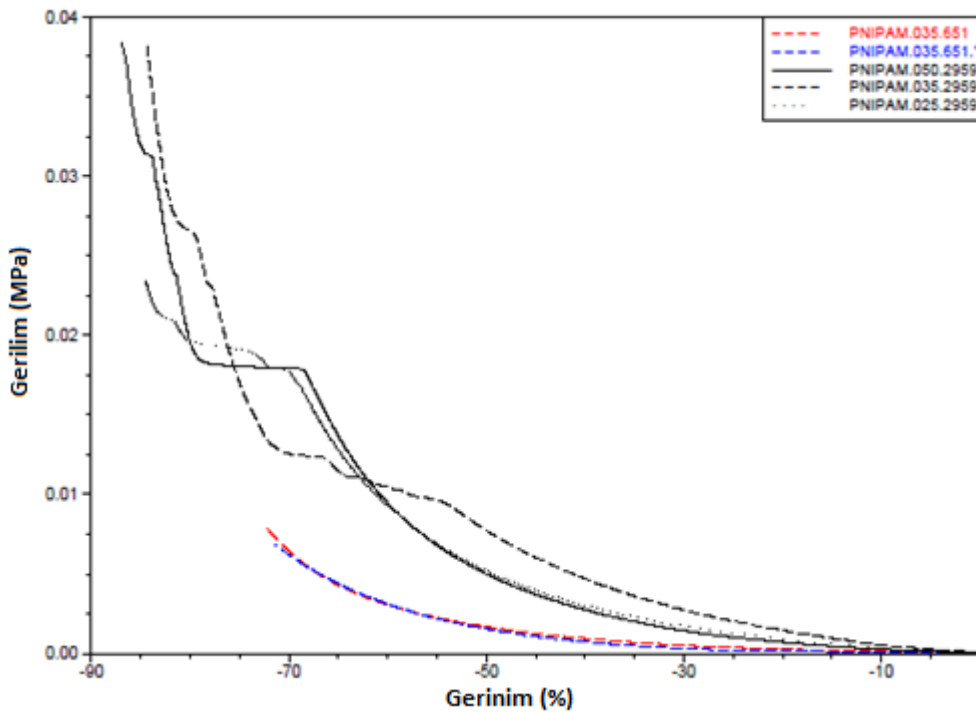
P.025.2959 numunesinde şişme sırasında suyun dolduğu boşlukların boyutları biraz daha büyük görünmektedir. Bu sonuç elde edilen yüksek şişme oranı ile uyumludur. Irgacure 651'i foto başlatıcı olarak kullanarak elde edilen hidrojeller kıyaslandığında, gözeneklerin daha dar olduğu görülmektedir. Heterojen yapılar su tutma kapasitesini azaltır. Irgacure 651* çalışmalarının gözenek boyutları bir miktar daha geniş görülmektedir. Elde edilen şişme kapasiteleri bu sonucu da doğrular niteliktedir. Çözeltiyeye etanol ilave edilmesinin Irgacure 651 foto başlatıcısının etkinliğini iyileştirdiği düşünülmektedir.

Literatürde PNIPAM'ın karakteristik absorpsiyon zirveleri verilmiştir (Kurečić vd., 2012). Bu karakteristik absorpsiyon zirveleri, ürettiğimiz P.035.2959, P.035.651, P.035.651.* hidrojellerinde de gözlenmiştir. 3291.4 cm^{-1} , 3279.18 cm^{-1} , 3284.78 cm^{-1} 'de gözlemlenen tepe noktaları hidrojellerdeki N-H bağının varlığını temsil ederken, spektrumda görülen 2973.6 cm^{-1} , 2971.5 cm^{-1} ve 2970.99 cm^{-1} 'deki pikler, PNIPAM'ın yan zincirlerinden $-\text{CH}_3$ 'ün varlığını gösterir. 1635.18 cm^{-1} , 1636.43 cm^{-1} ve 1636.5 cm^{-1} 'deki pikler sırasıyla C = O (Amit I) bağını temsil eden pikler sırasıyla 1635.18 cm^{-1} , 1636.43 cm^{-1} ve 1636.5 cm^{-1} 'dir. 1539.18 cm^{-1} , 1540.47 cm^{-1} ve 1540.51 cm^{-1} 'deki pikler N-H (Amit II) bağının varlığını gösterir. İzopropil grubunun titreşimleri için karakteristik olan pikler sırasıyla 1387 cm^{-1} ve 1370 cm^{-1} 'de, 1389 cm^{-1} ve 1367.58 cm^{-1} 'de, ve 1386 cm^{-1} ve 1367 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. İki farklı foto başlatıcı tipi kullanan hidrojel numuneleri benzer FT-IR spektrumlarına sahiptir (Şekil 4.6a).



Şekil 4.6 PNIPAM hidrojellerinin a) FTIR spektrumları b) TGA sonuçları

Hidrojellerini termal stabilitesini incelemek için TGA kullanılmıştır. Şekil 4.6b’de görüldüğü gibi, Irgacure 2959 ile hazırlanan PNIPAM hidrojelinin termal bozunması çift adımlı bir mekanizma ile meydana gelmiştir. İlk adımda yapıda bulunan su molekülleri uzaklaşmıştır (%11,75). Asıl bozunma olan ikinci adımda 440°C'nin sonunda önemli bir kütle kaybı (%88) gerçekleşmiş olup totalde %99,75’lik kütle kaybı meydana gelmiştir. Irgacure 651 ile hazırlanan PNIPAM hidrojellerinin termal bozunmalarında da benzer mekanizma gerçekleşmiştir. İlk adımda %12,27 ve %12,48 oranında su kaybı, ikinci adımda 440 °C'nin sonunda toplamda %96,91 ve %97,38 olarak kütle kaybı meydana gelmiştir (Şekil 4.6b).



Şekil 4.7 PNIPAM hidrojellerinin gerilim-gerinim eğrisi

PNIPAM hidrojellerinin mekanik dayanımları kullanım alanlarına bağlı olan önemli bir faktördür. Değişen çapraz bağlayıcı oranlarının ve farklı foto başlatıcı tiplerinin hidrojellerin mekanik özelliklerine olan etkisi incelenmiştir (Şekil 4.7). Çapraz bağlayıcının etkisi incelendiğinde ağırlıkça %0,50 çapraz bağlayıcı içeren numune 38 kPa’ya kadar mukavemet göstermişken, daha düşük çapraz bağlayıcı oranındaki hidrojel mukavemeti 23 kPa’ya ulaşılmıştır. Çapraz bağlayıcı oranındaki artış, mekanik dayanımlarıyla doğrudan ilişkilidir. Kullanılan foto-başlatıcı tipinin de hidrojin mekanik özelliklerini önemli ölçüde etkilediği görülmektedir. Irgacure 2959 foto başlatıcısı kullanılarak hazırlanan hidrojel

örnekleri (0,037 MPa), Irgacure 651 kullanılanlara kıyasla çok daha yüksek bir dayanım göstermektedir (0,007 MPa).

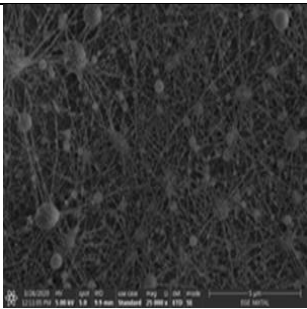
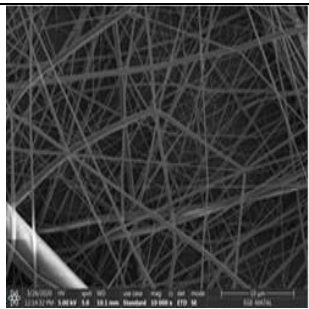
4.2 Selüloz Asetat Nanoliflerinin Elektro Lif Çekimi Yöntemiyle Üretilmesi

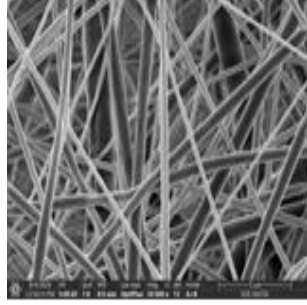
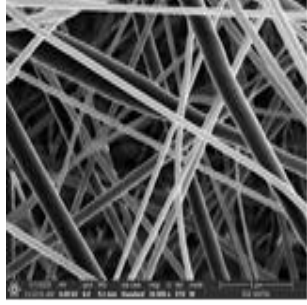
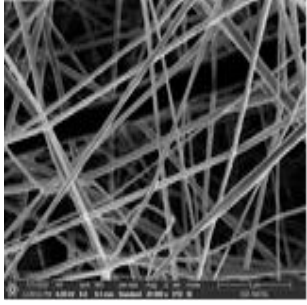
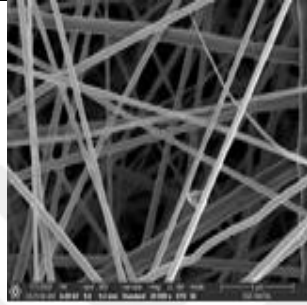
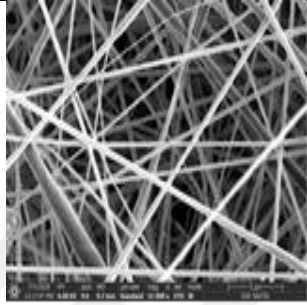
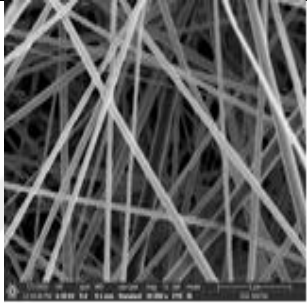
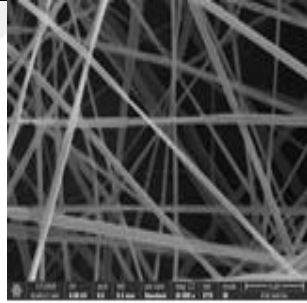
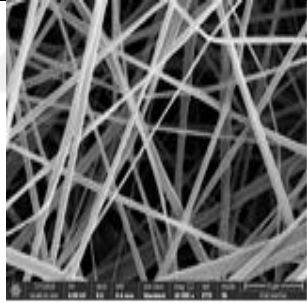
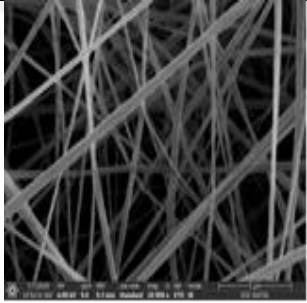
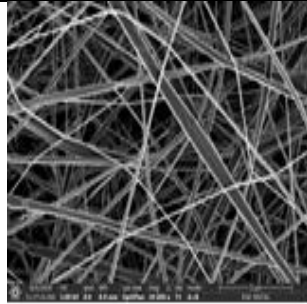
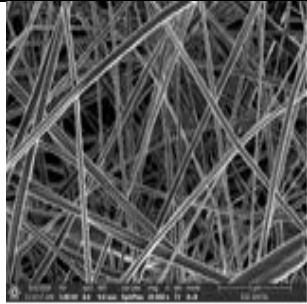
Selüloz asetat nanoliflerinin elektro lif çekimi işlemi ile üretilmesi için 4 farklı çözelti parametresi ve değişen işlem parametreleri uygulanarak kapsamlı bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Öncelikle, çözelti ve işlem parametrelerinin nanolif yapısına olan etkisini ortaya koymak ve uygun çalışma parametrelerinin belirlenmesi ile düzgün yapıda liflerin elde edilebilmesi amaçlanmıştır. Şekil 4.8'de yapılan tüm denemelere ait çözelti ve işlem parametreleri, SEM görüntüleri ve çap analiz sonuçları verilmiştir. %17'lik (wt) konsantrasyona sahip CA çözeltisinin elektro lif çekimlerinden elde edilen ilk 3 çekim denemesi sırasında iğne ucunda sık sık tıkanma gözlemlenmiştir ve deneyler tamamlanamamıştır (SET1; 1a,1b,1c). İşlem parametrelerinde yapılan değişiklikler sonucunda 1d ve 1e numaralı deneyler tamamlanmıştır. 1d numaralı denemenin SEM görüntüsünde lif yapısında istenmeyen boncuklu yapı oluşumları gözlenmiştir (Şekil 4.8.;1d). Kılcal uç ile toplayıcı arası uzaklık azaltılarak gerçekleştirilen elektro lif çekimi denemesinde sorunsuz bir çekim gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.8.;1e). Ancak ortalama lif çapı $432 \text{ nm} \pm 178$ olarak ölçülmüştür. Elde edilen çap boyutu ve standart sapma değeri yüksektir.

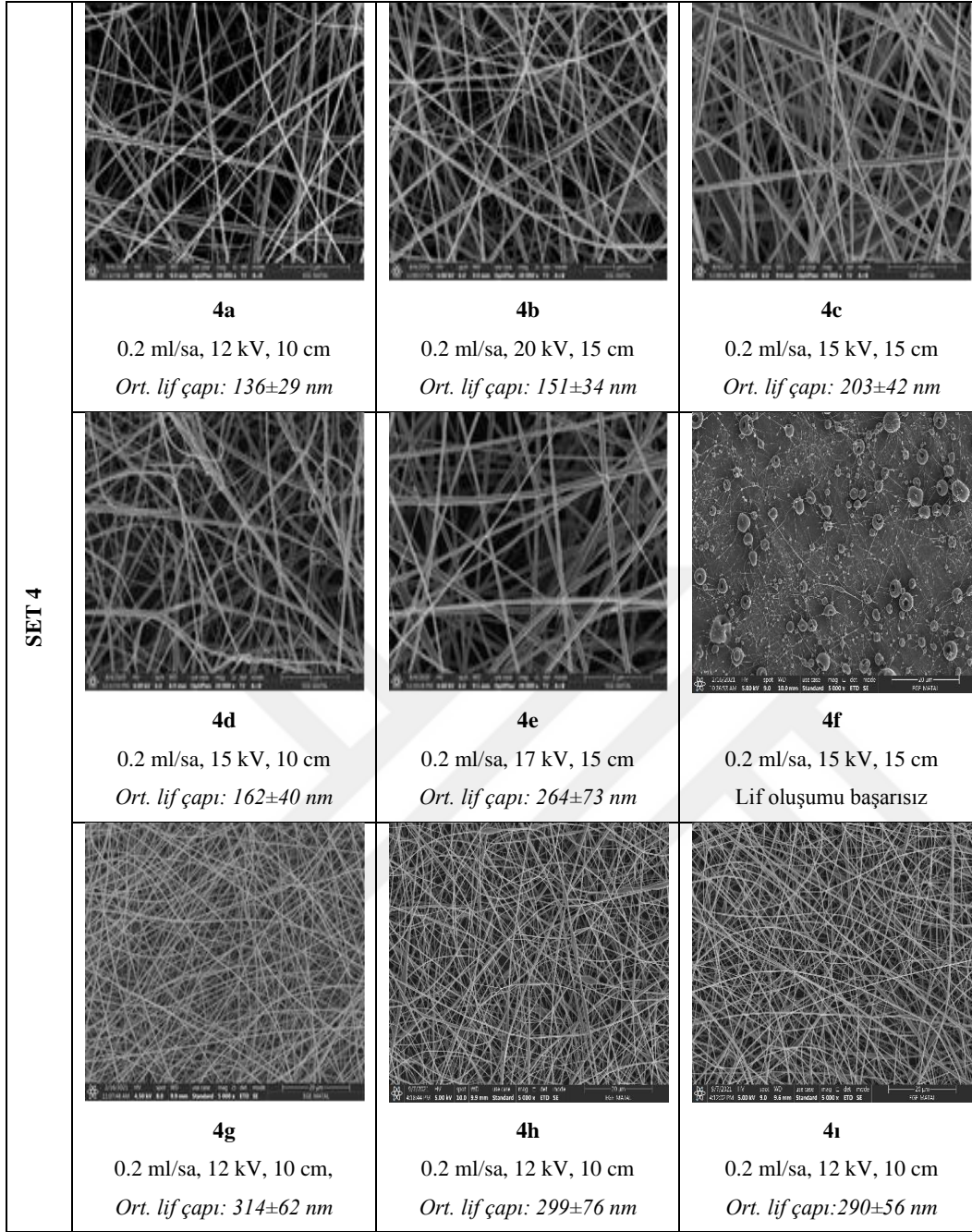
1:4 DMF/aseton çözügen karışımıyla hazırlanmış %17'lik (w/v) konsantrasyona sahip CA çözeltisinden elektro lif çekim işlemi gerçekleşmediği görülmüştür (SET2 denemeleri). Çözügen oranı 1:2 DMF/aseton olarak değiştirilerek hazırlanan SET3 denemeleri sorunsuz tamamlanmıştır. SEM sonuçlarında görüldüğü gibi tüm denemelerde düzgün yapıda ve boncuksuz lifler üretilmiştir. Lif çapı analizinde ise sonuçların nano boyut standartlarının üstünde olduğu görülmüştür. Nano boyut standartlarına uygun çap değerinde, düzgün yapıda ve boncuksuz lifler üretilmesi hedeflenilmiş ve bunun için %16'lik (w/v) konsantrasyona sahip CA çözeltisinden hazırlanan lif çekim denemeleri gerçekleştirilmiştir. SEM sonuçları gösterilen denemelerin analizinde ortalama lif çapının $136 \pm 29 \text{ nm}$ 'ye kadar düşürülebildiği görülmüştür (Şekil 4.8.;4a). Selüloz asetat nanolifleri düzgün ve boncuksuz yapıda üretilebilmiştir.

PNIPAM elektro-püskürtme işlemi ile eldesi çalışmalarında negatif (-) polaritede püskürtme işleminin yapılamadığı fark edilmiştir. Eş zamanlı gerçekleştirilecek kompozit membran eldesinde, elektro-püskürtme işlemi sırasında (+) polarite kullanma zorunluluğu ortaya çıktığından, selüloz nanoliflerinin üretilmesi çalışmaları, diğer parametreler sabit tutulup, negatif (-) polarite uygulanarak yeniden gerçekleştirilmiştir.

Nano boyut standartlarına uygun çap değerinde, düzgün yapıda ve boncuksuz lifler üretilmesi hedeflenmiş ve bunun için %16'lık (w/v) konsantrasyona sahip CA çözeltilisinden hazırlanan lif çekim denemeleri aynı parametre şartları sağlanarak, negatif polarite güç kaynağı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 4f nolu numunenin (0.2 mL/h; 15 kV; 15 cm) SEM sonucu incelendiğinde nanoliflerin yerine püskürtme oluşumları görülmektedir. Karşılaşılan başarısızlığın nedeni değişen polaritenin etkisi ile açıklanabilir (Şekil 4.8.;4f). Negatif polaritede de düzgün ve boncuksuz yapıda selüloz asetat nanolifleri elde edilmiştir (Şekil 4.8.;4g,4h,4ı). Aynı parametre şartları ile pozitif polaritede üretilen nanoliflerin çapına kıyasla göz ardı edilebilecek ölçüde artış görülmüştür (Ort. lif çapı: 290 ± 56 nm) (Şekil 4.8.;4ı). Döner silindirin dönüş hızı 200 ve 150 rpm olarak gerçekleştirilen iki deneme de elde edilen lif çaplarında anlamlı bir fark bulunmamaktadır (Şekil 4.8.;4g,4h). Aynı işlem parametreleri sağlanarak üretilen nanoliflerin çapları karşılaştırıldığında, polaritenin pozitiften negatife değiştirilmesinin ortalama lif çapında az da olsa artışa neden olduğu görülmektedir.

SET 1		
	<p>1d</p> <p>0.4 ml/sa, 12 kV, 12 cm</p> <p><i>Lif oluşumu başarısız.</i></p>	<p>1e</p> <p>0.4 ml/sa, 12 kV, 10 cm</p> <p><i>Ort. lif çapı: 432 ± 178 nm</i></p>

SET 3			
	3a	3b	3c
	1 ml/sa, 15 kV, 15 cm, 22G <i>Ort. lif çapı: 465±221 nm</i>	1 ml/sa, 15 kV, 10 cm, 22G <i>Ort. lif çapı: 566±267 nm</i>	1 ml/sa, 12 kV, 15 cm, 22G <i>Ort. lif çapı: 345±90 nm</i>
			
	3d	3e	3f
	0.5 ml/sa, 12 kV, 15 cm, 22G <i>Ort. lif çapı: 451±112 nm</i>	0.5 ml/sa, 15 kV, 15 cm, 22G <i>Ort. lif çapı: 408±122 nm</i>	0.5 ml/sa, 15 kV, 10 cm, 22G <i>Ort. lif çapı: 444±162 nm</i>
			
	3g	3h	3i
	0.3 ml/sa, 15 kV, 15 cm, 22G <i>Ort. lif çapı: 450±123 nm</i>	0.3 ml/sa, 12 kV, 15 cm, 22G <i>Ort. lif çapı: 361±157 nm</i>	0.3 ml/sa, 15 kV, 10 cm, 22G <i>Ort. lif çapı: 236±72 nm</i>
			
	3j	3k	
	0.3 ml/sa, 15 kV, 10 cm, 21G <i>Ort. lif çapı: 185±49 nm</i>	0.3 ml/sa, 15 kV, 10 cm, 21G <i>Ort. lif çapı: 226±64 nm</i>	

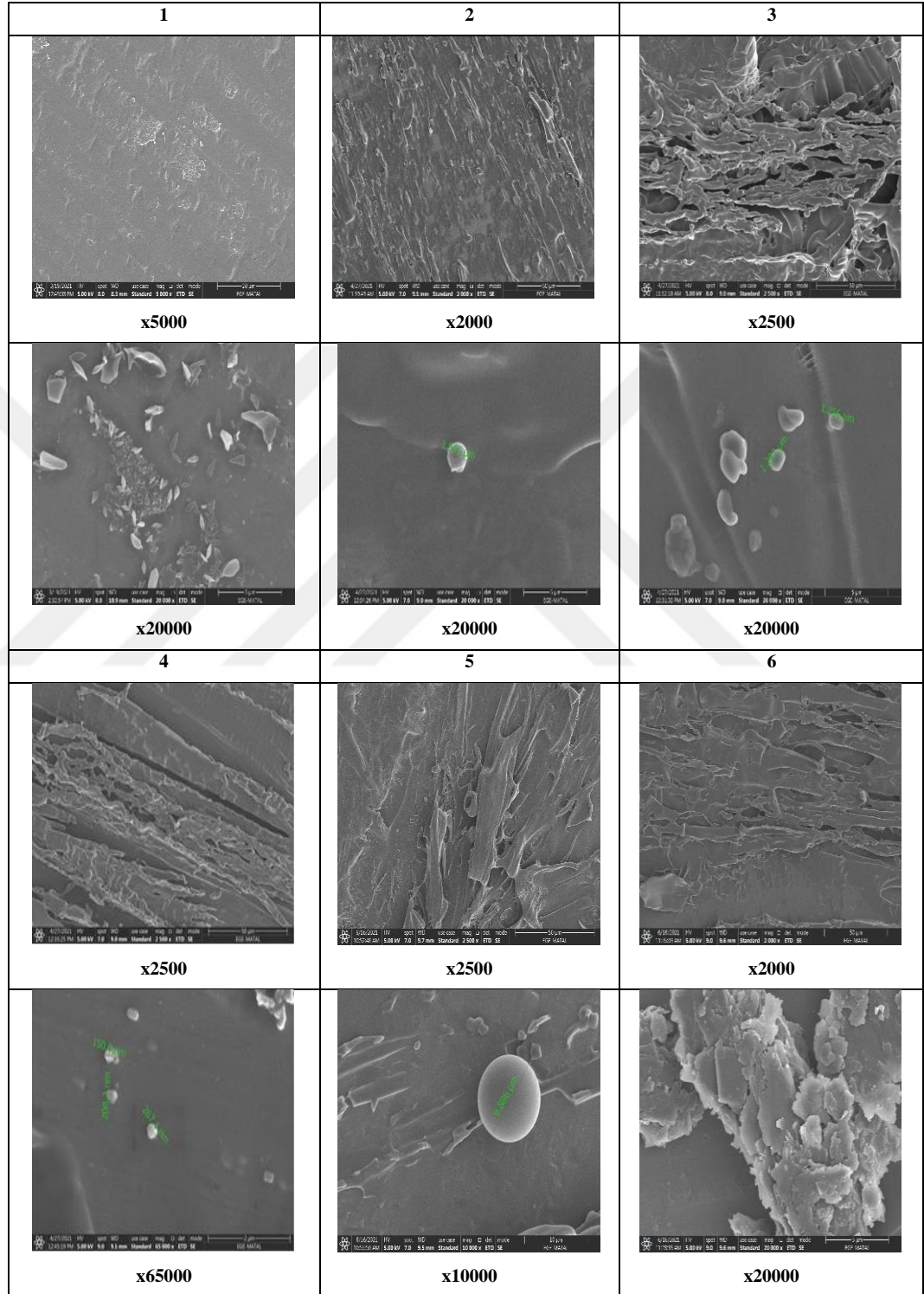


Şekil 4.8 Selüloz asetat nanolif eldesi sonuçları

4.3 PNIPAM Partiküllerinin Elektro Püskürtme Yöntemiyle Üretilmesi

Başlangıç olarak PNIPAM hidrojelinin UV ışık altında elektro-püskürtme işlemi ile, nano boyut standartlarında ve düzgün partikül yapıda üretilmesi hedeflenmiştir. Toplayıcı yüzeyde herhangi bir oluşum gözlenmeyen birçok başarısız denemenin ardından, yüzeyde bir oluşum olduğunu gösteren birkaç denemenin SEM altında incelenmesi sonucu genelde Şekil 4.9'da gösterilen 1 nolu örneğin SEM görüntüsünde olduğu gibi tabakalar şeklinde oluşumlar gözlenmiştir.

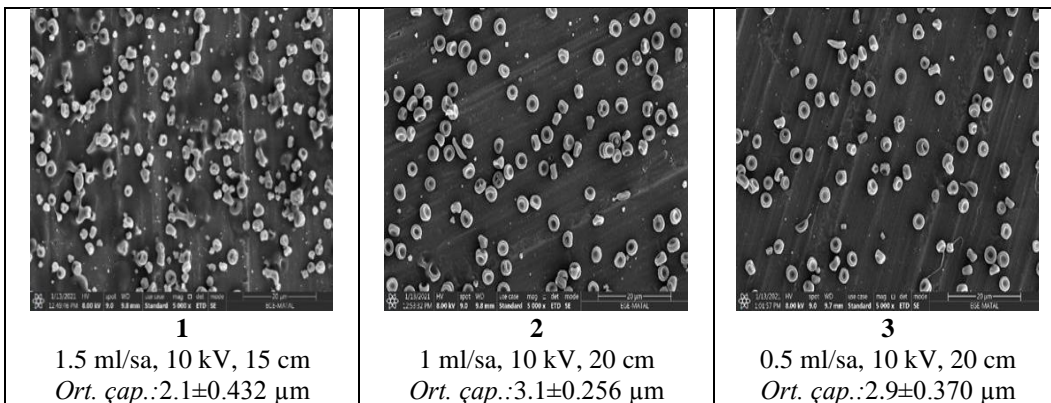
Sadece birkaç örnekte, yüzeyin geniş SEM taramasında tekdüze atılmış ve farklı çaplara sahip (Şekil 4.9.; 2 nolu 1.541 μm ; 4 nolu 208 nm; 5 nolu 9.886 μm) partiküllere rastlanılmıştır.

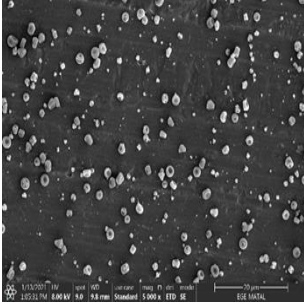
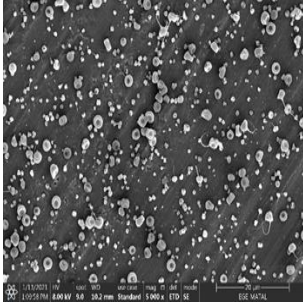
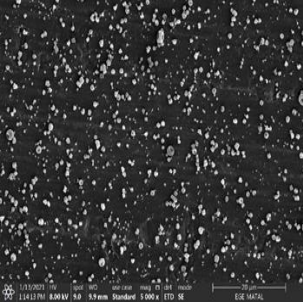
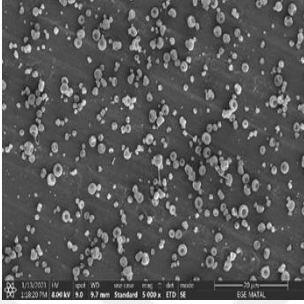
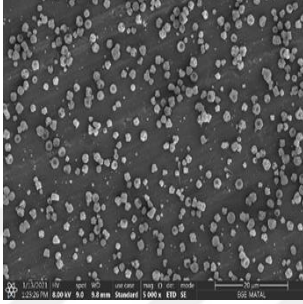
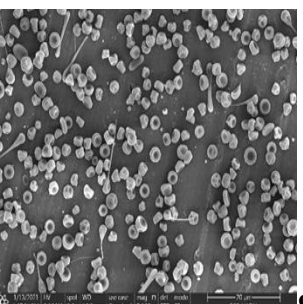
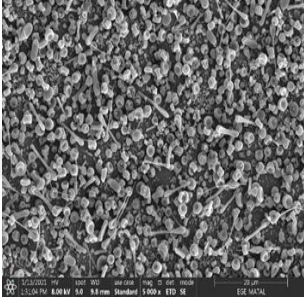
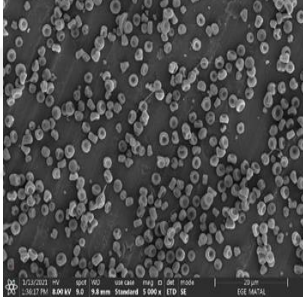
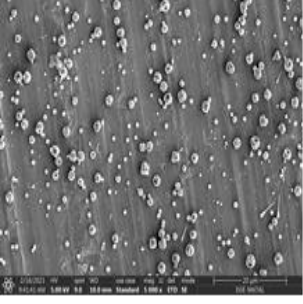
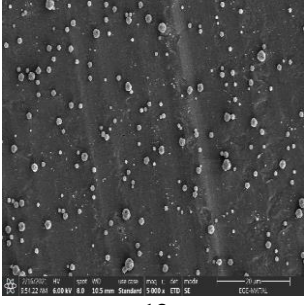
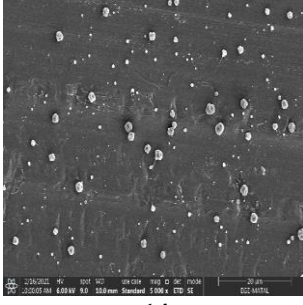
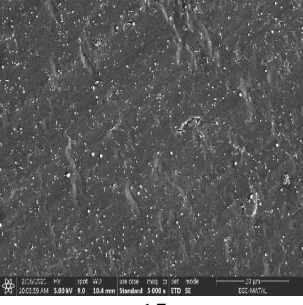


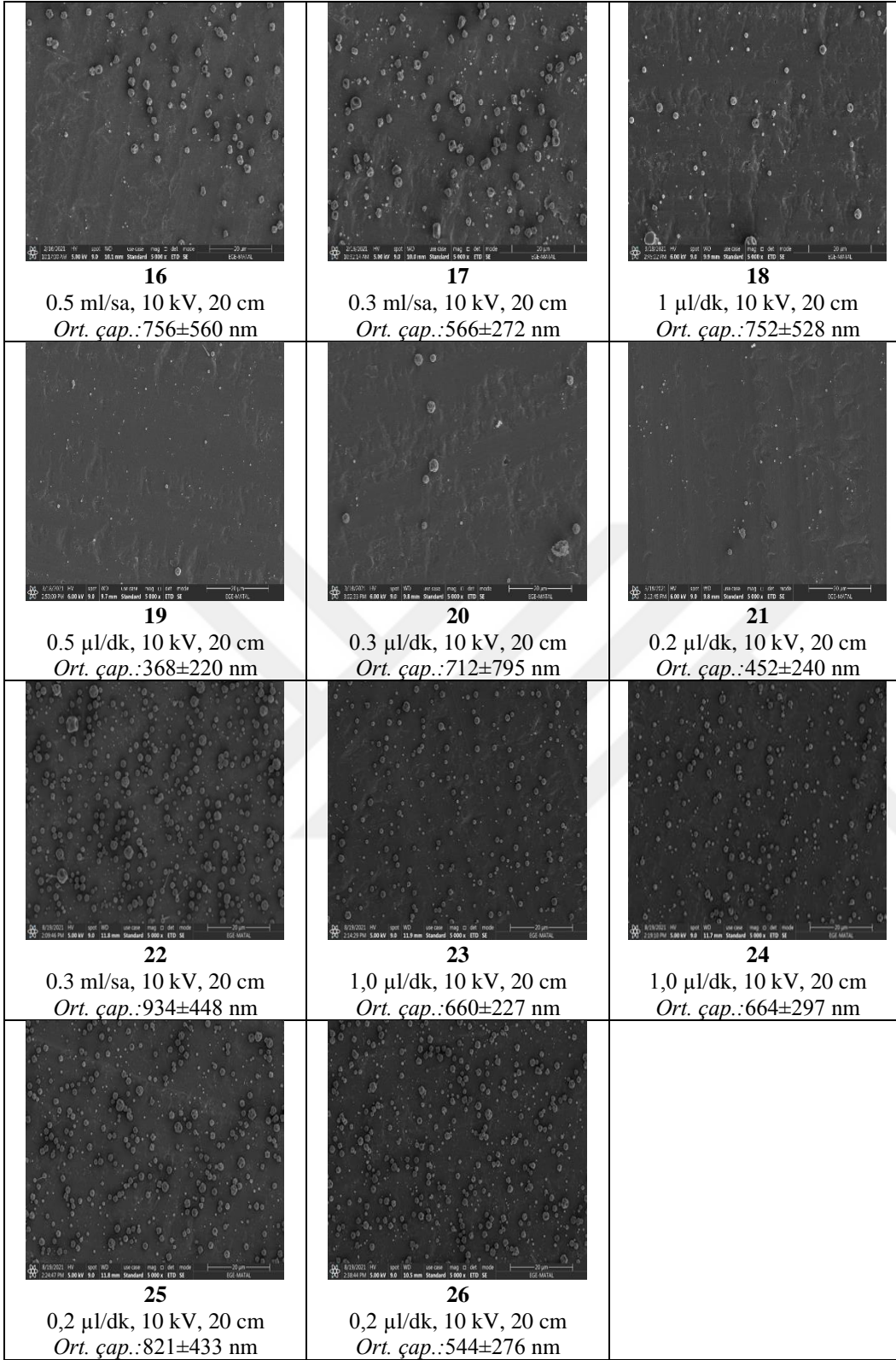
Şekil 4.9 UV ışık altında gerçekleştirilen PNIPAM hidrojelini sentezi, elektro-püskürtme çalışması

Monomer, çapraz bağlayıcı ve foto başlatıcı içeren çözeltiden elektro püskürtme işlemi sırasında UV ışık altında polimeri elde etmenin beklenenden daha zor olduğu görülmüştür. Genelde, püskürtülen hidrojel çözeltisinin polimerizasyonu tamamlanmadan toplayıcı üzerine ulaştığı ve halen sıvı halde olduğundan toplayıcı üzerinde üst üste binerek tabaka şekline dönüştüğü görülmektedir. Her ne kadar tekdüze atılmış birkaç PNIPAM partikülü elde edilmiş olsa da bu sonuçlar çalışmanın devamlılığının ve başarısının sağlanmasında yeterli görülmemektedir. Elektro püskürtme işlemi ile eş zamanlı olarak foto-polimerizasyonun gerçekleştirilmesinin sağlanmasının, selüloz asetat nanoliflerinin arasına eş zamanlı olarak ve yeterli yoğunlukta PNIPAM partiküllerinin yerleştirilmesinin ve sonuç olarak istenilen kompozit membran üretilmesinin pek mümkün olmayacağı açıkça görülmektedir.

Nano boyut standartlarına uygun çap değerinde, düzgün yapıda partikül üretilmesi hedeflenmiş ve bunun için %10'luk (w/v) konsantrasyona sahip PNIPAM çözeltisinden elektro püskürtme denemeleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.10'da gösterilen SEM sonuçları incelendiğinde PNIPAM partiküllerinin düzgün yapıda elde edilebildiği ve düzenli dağılım gösterdiği kanıtlanmıştır. Yalnızca 10 nolu denemede partiküllerin yapısında lif yapısına dönüşme eğilimleri olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeni uygulanan işlem parametrelerinin partikül yapısı eldesi için uygun olmamasıdır (*12 kV voltaj; 12 cm iğne ucu-toplayıcı mesafesi*). Yapılan analizlerde, partikül çaplarının hedeflenenin üstünde (mikro boyut civarında) olduğu görülmektedir. Parametrik çalışmalar sonucunda, partikül çapının 3 µm'den 400 nm'ye düşürülmesi başarılıdır.



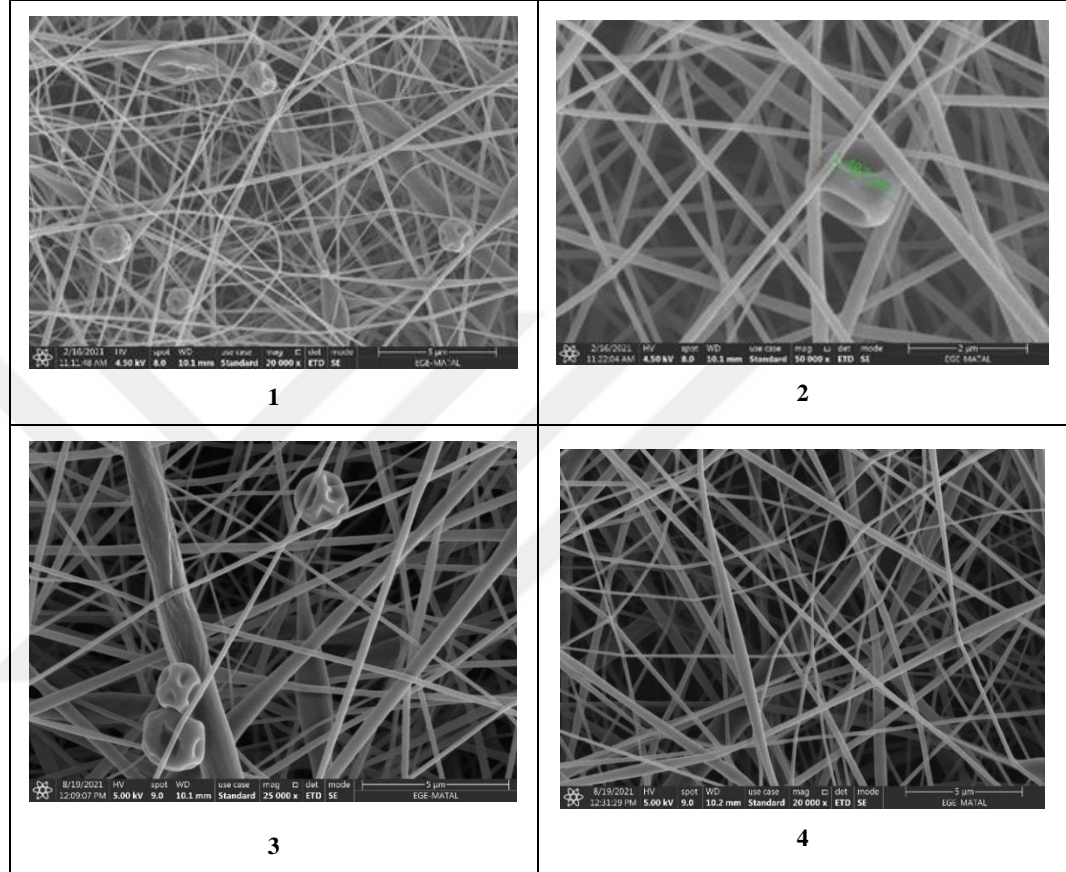
		
<p>4 0.3 ml/sa, 10 kV, 20 cm <i>Ort. çap.:</i> $1.8 \pm 0.347 \mu\text{m}$</p>	<p>5 0.3 ml/sa, 10 kV, 15 cm <i>Ort. çap.:</i> $1.8 \pm 0.563 \mu\text{m}$</p>	<p>6 0.3 ml/sa, 12 kV, 20 cm <i>Ort. çap.:</i> $1.0 \pm 0.273 \mu\text{m}$</p>
		
<p>7 0.5 ml/sa, 12 kV, 20 cm <i>Ort. çap.:</i> $1.6 \pm 0.555 \mu\text{m}$</p>	<p>8 0.5 ml/sa, 12 kV, 22 cm <i>Ort. çap.:</i> $1.3 \pm 0.461 \mu\text{m}$</p>	<p>9 0.7 ml/sa, 12 kV, 20 cm <i>Ort. çap.:</i> $2.6 \pm 0.331 \mu\text{m}$</p>
		
<p>10 0.7 ml/sa, 12 kV, 12 cm Lif oluşumu var</p>	<p>11 0.7 ml/sa, 12 kV, 15 cm <i>Ort. çap.:</i> $2.3 \pm 0.321 \mu\text{m}$</p>	<p>12 0.1 ml/sa, 10 kV, 20 cm, <i>Ort. çap.:</i> $888 \pm 324 \text{ nm}$</p>
		
<p>13 1 $\mu\text{l/dk}$, 10 kV, 20 cm <i>Ort. çap.:</i> $686 \pm 283 \text{ nm}$</p>	<p>14 0.5 $\mu\text{l/dk}$, 10 kV, 20 cm <i>Ort. çap.:</i> $629 \pm 257 \text{ nm}$</p>	<p>15 1 $\mu\text{l/dk}$, 10 kV, 20 cm <i>Ort. çap.:</i> $407 \pm 113 \text{ nm}$</p>



Şekil 4.10 PNIPAM elektro-püskürtme işlemi SEM görüntüleri

4.4 Kompozit Membranların Üretilmesi

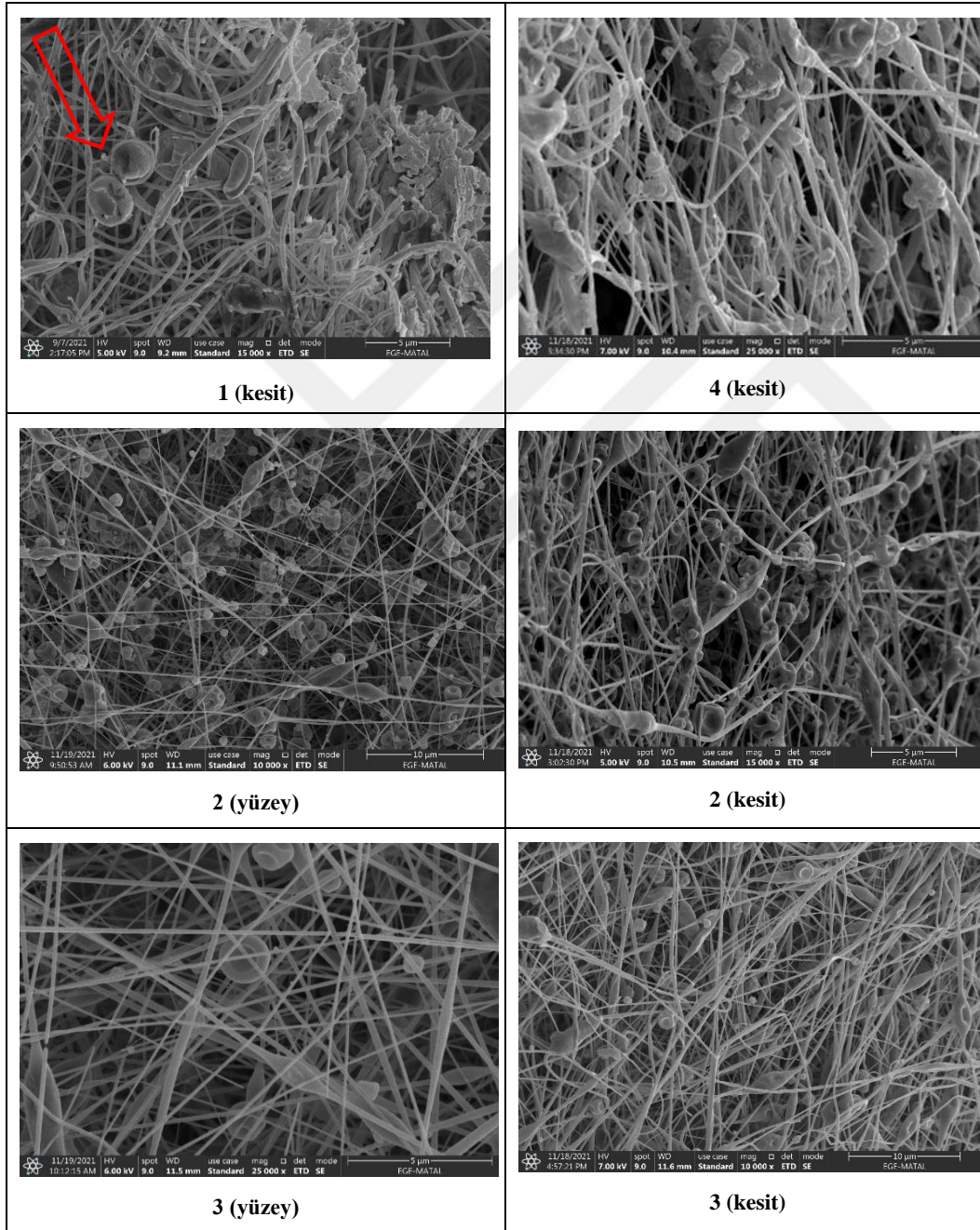
Selüloz asetat nanolifleri ve PNIPAM hidrojel partiküllerini içeren kompozit yapının eldesi için yapılan ön çalışmaların SEM sonuçları Şekil 4.11’de gösterilmiştir.



Şekil 4.11 Kompozit membranların SEM görüntüleri (Ön denemeler)

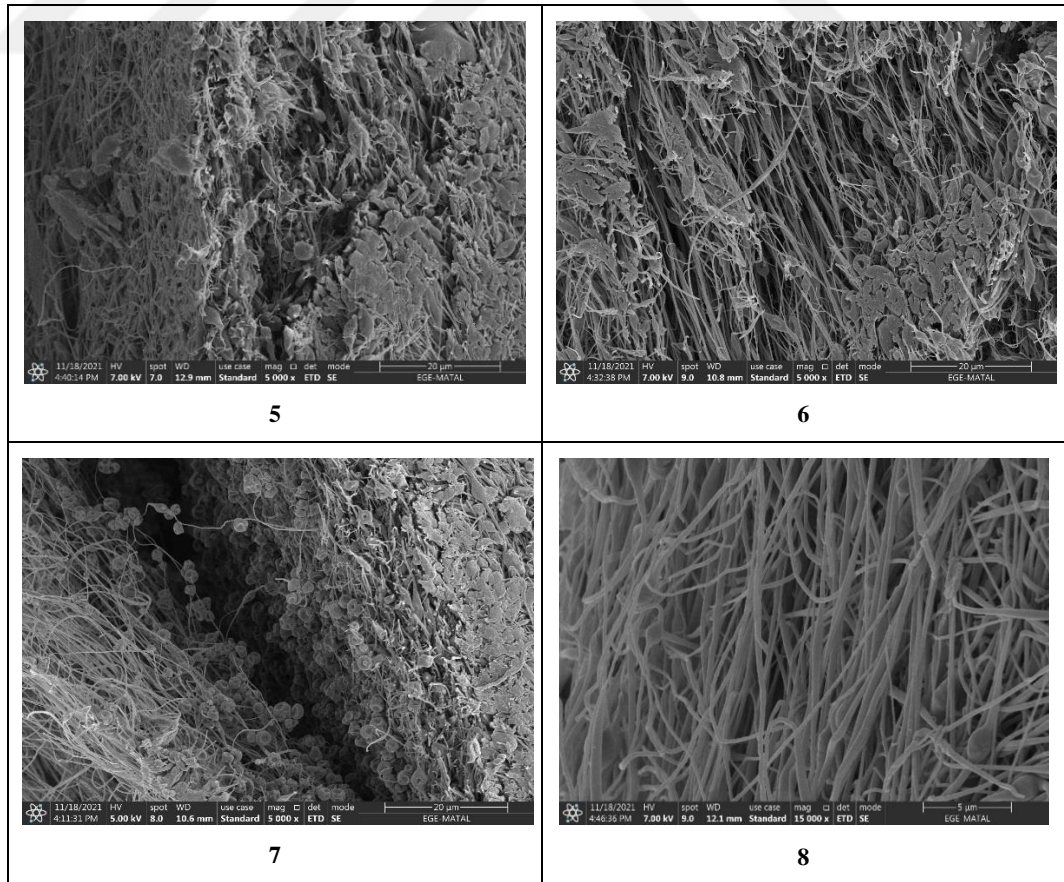
Ön deneme olarak katman katman (layer-by-layer) yöntemiyle, elektro lif çekimi işlemiyle üretilen selüloz asetat nanoliflerinin (ortalama lif çapı 258 ± 61 nm) üzerine PNIPAM polimeri elektro püskürtme işlemi ile uygulanmıştır. SEM sonucunda PNIPAM hidrojel partikülleri görülmektedir (Şekil 4.11.;1). Gözlemlenen boncuklu lifler deney hatası olarak kabul edilebilir. Eş zamanlı gerçekleştirilen ilk çalışmada, selüloz asetat nanoliflerinin ortalama 288 ± 72 nm çapta oldukları analiz edilmiştir. 2 nolu SEM görüntüsünde gösterildiği gibi selüloz asetat nanoliflerinin arasına yerleştirilmesi başarılı, $1.487 \mu\text{m}$ çap boyuna sahip 1 adet düzgün PNIPAM partikülüne rastlanılmıştır (Şekil 4.11.;2). Benzer sonuç 3 nolu denemede de elde edilebilmiştir (Şekil 4.11.;3). Ancak akış hızı $0.2 \mu\text{l/dk}$

olarak çalışılan 4 nolu çalışma yüzeyinde, PNIPAM partikülleri yakalanmamıştır (Şekil 4.11.;4). Hidrojel partiküllerinin liflerin altında kaldığı, gözlemlenemediği düşünülmektedir. Ön deneme sonuçları dikkate alındığında, uzun süre boyunca çekimi gerçekleştirilecek olan kompozit membran eldesi için PNIPAM'ın elektro püskürtmesinde akış hızı olarak 0.3 ml/sa - 1µl/dk aralığında çalışılması uygun bulunmuştur.



Şekil 4.12 Eş zamanlı olarak üretilen membranların yüzey ve kesit görünümleri

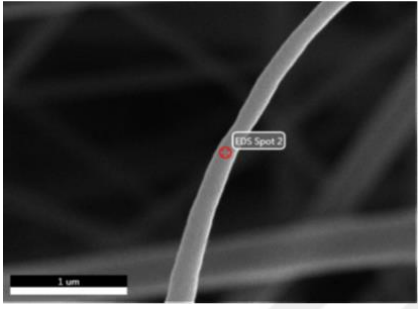
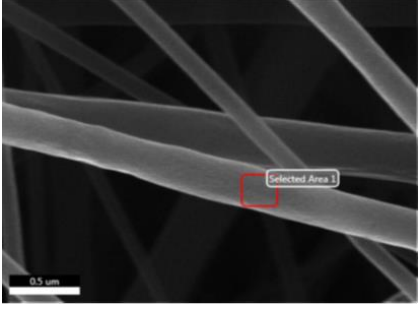
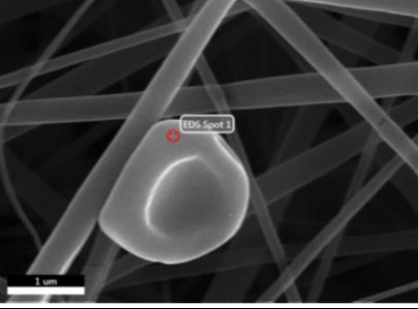
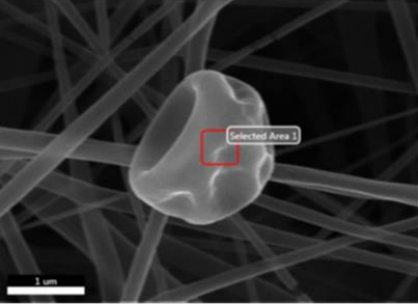
Kompozit membranlar belirlenen çalışma parametrelerine göre elektro lif çekimi ve elektro püskürtme işlemlerinin eş zamanlı kullanılmasıyla ve sırayla kullanılmasıyla (katman-katman üretilecek şekilde, 1'er saat arayla) toplam 20 saatlik eşdeğer çalışma sonucunda üretilmiştir. Şekil 4.12'de eş zamanlı olarak üretilen kompozit membranların yüzey ve kesit görünümleri verilmiştir. SEM sonuçları incelendiğinde, PNIPAM partiküllerinin selüloz asetat nanolifleri arasına başarıyla yerleştirildiği görülmektedir. Daha önce gerçekleştirilen parametrik çalışmalarda aynı işlem koşullarında selüloz asetat nanolifleri boncuksuz ve pürüzsüz yapıda üretilebilmişken, kompozit denemelerde liflerde boncuklu yapılar da tespit edilmiştir. Deney hatası olarak kabul edilebilecek bu durumun, membranın kullanım amacını engellemeyeceği düşünülmektedir. Şekil 4.13'te katman-katman üretilen membranların kesit görünümleri verilmiştir. Özellikle en yüksek akış hızına sahip olan 7 nolu membranın kesitinde nanolif ve partikül katmanları net olarak ayırt edilmektedir. 8 nolu membranın kesit görünümü incelendiğinde boncuksuz ve düzgün yapıya sahip selüloz asetat membranının başarıyla üretildiği görülmüştür.



Şekil 4.13 Katman-katman olarak üretilen membranların kesit görünümler

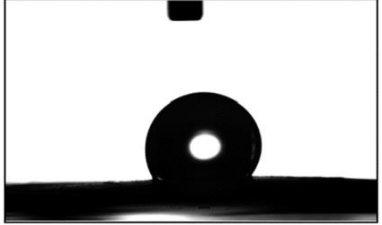
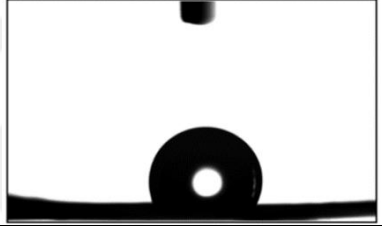
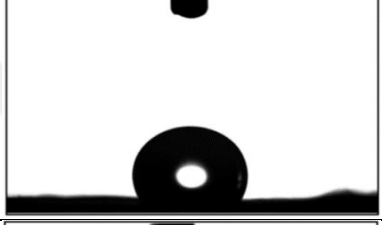
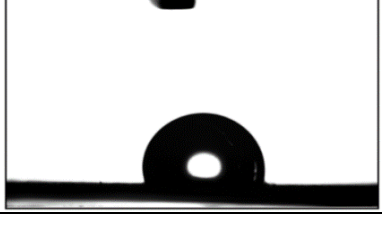
Kompozit membranların yapısında selüloz asetat nanoliflerinin ve PNIPAM hidrojel partiküllerinin varlığının tespiti için SEM-EDS analizi yapılmıştır. Selüloz asetatın ve PNIPAM'ın kimyasal formülleri sırasıyla $(C_2H_4O_2)_n$ ve $(C_6H_{11}NO)_n$ 'dir. Formüllerden açıkça görüldüğü gibi ayırıcı element azot olup, EDS analiziyle lif ve partikül yapılarında azotun varlığı veya yokluğu incelenmiştir. Elde edilen sonuçlarda, beklenildiği gibi lif yapılarında azot elementine rastlanmamıştır. Partikül yapılarında ise azot tespit edilmiştir. Karbon ve oksijen elementlerinin yüzde ağırlık değerleri Tablo 4.3'te verilmiştir.

Tablo 4.3 EDS analiz sonuçları

Görünüm	Element	Ağırlık (%)
	C	56.87
	O	43.13
	N	0.00
	C	57.58
	O	42.42
	N	0.00
	C	47.27
	O	15.93
	N	36.80
	C	55.01
	O	10.84
	N	34.16

Üretilen CA ve 3 farklı yoğunlukta (düşük/orta/yüksek) hidrojel içeren (akış hızına göre) CA/PNIPAM kompozit membranların hidrofilitik derecelerinin karşılaştırılması için yapılan su temas açısı ölçüm sonuçları Tablo 4.4'te gösterilmiştir.

Tablo 4.4 Membranların su temas açısı sonuçları

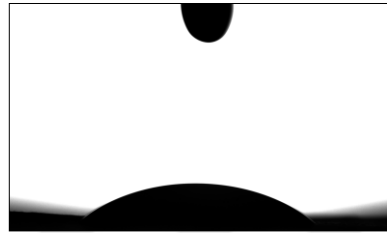
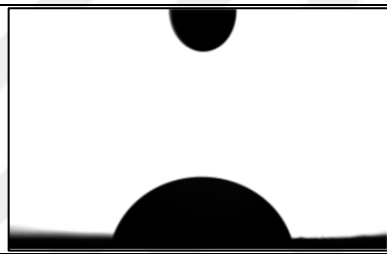
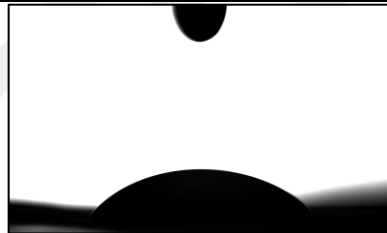
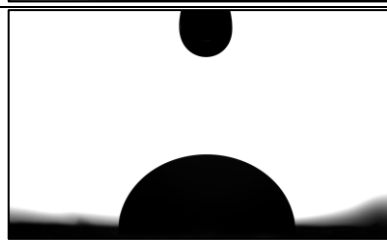
Membran	STA [°]	Görünüm
CA	130	
CA/PNIPAM (Düşük yoğunluk)	44	
CA/PNIPAM (Orta yoğunluk)	32	
CA/PNIPAM (Yüksek yoğunluk)	29	

Sonuçlar incelendiğinde, selüloz asetat nanoliflerinden üretilen membranın en yüksek temas açısını gösterdiği görülmektedir. Hidrofilliği yüksek PNIPAM hidrojellerinin yapıya dahil edilmesiyle kompozit membranların temas açısında gözle görülür bir düşme görülmektedir. Beklenildiği gibi en düşük temas açısına, içeriğinde en yüksek hidrojel partikülü yoğunluğuna sahip kompozit membranda ulaşılmıştır. Yapılan çalışmalarda kompozit membranlara hidrojel dahil edilmesinin hidrofilliği ciddi ölçüde artmasını sağladığı ispatlanmıştır.

CA ve CA/PNIPAM membranlarının yağ temas açıları (ayçiçek yağı ve makine yağı) ölçüm sonuçları Tablo 4.5'te gösterilmiştir. Yağ temas açıları

ölçülmeden önce membranlar saf su ile ıslatılmışlardır. İki membranda da makine yağı, ayçiçek yağına göre daha yüksek temas açısına sahiptir.

Tablo 4.5 Membranların yağ temas açısı sonuçları

Membran	Yağ	YTA [°]	Görünüm
CA	Ayçiçek Yağı	18	
	Makine Yağı	28	
CA/PNIPAM	Ayçiçek Yağı	30	
	Makine Yağı	34	

Üretilen CA ve CA/PNIPAM kompozit membranların mekanik dayanımları test edilmiş ve uygulanan çekme kuvvetine karşı membranların kopma mukavemetleri hesaplanmış (MPa) ve kopma anındaki uzama miktarları da Tablo 4.6'da gösterilmiştir. Test edilen iki membran 20 saatlik elektro lif çekimi işlemi sonunda üretilmiştir ve kalınlıkları ortalama 0,25 mm'dir. Sonuçlar karşılaştırıldığında, CA membranına kıyasla yapıya hidrojel partiküllerinin eklenmesi ile elde edilen CA/PNIPAM membranının mukavemetinde göz ardı edilebilecek bir azalma olduğu görülmektedir. Oldukça ince bir membran olması

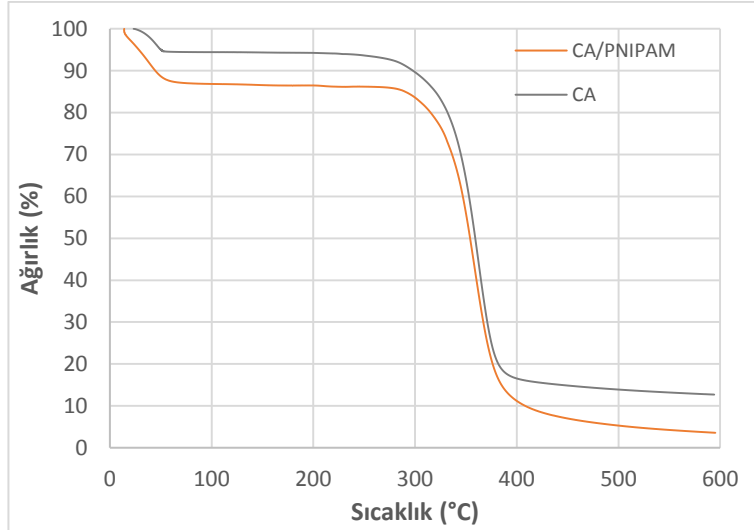
göz önünde bulundurulduğunda, elde edilen kopma mukavemetinin yeterli olduğu düşünülmektedir. Membranın katman-katman yöntemiyle üretilmesiyle mukavemetinde ciddi oranda azalma olduğu tespit edilmiştir. PNIPAM partiküllerinin iki lif tabakası arasında yerleştirilmesi yapının mekanik dayanımını zayıflatmıştır. Kesit görünümünde hidrojel partiküllerinin yoğun bir şekilde kümeleşme halinde olması bunu doğrular niteliktedir. Hidrojellerin mekanik dayanımlarının zayıf olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, PNIPAM partiküllerinin selüloz asetat nanoliflerinin arasına eş zamanlı olarak dahil edilmeleri en doğru yöntem olacaktır.

Tablo 4.6. Kompozit membranların mukavemet sonuçları

Membran	Maksimum Kuvvet (N)	Kopma Mukavemeti (MPa - N/mm ²)	Kopma Anındaki Uzama Miktarı (%)
CA	1,10	0,44	16,16
CA/PNIPAM/E.Z.	0,95	0,38	11,78
CA/PNIPAM/K.K.	0,63	0,25	17,41

E.Z: Eş Zamanlı ; K.K: Katman-katman

Membranların termal stabilitesini incelemek için TGA kullanılmıştır. Şekil 4.14'te görüldüğü gibi, selüloz asetat nanoliflerinden üretilen membranın termal bozunması çift adımlı bir mekanizma ile meydana gelmiştir. İlk adımda yapıda bulunan su molekülleri uzaklaşmıştır (%5,23). Asıl bozunma olan ikinci adımda yaklaşık olarak 400°C'nin sonunda önemli bir kütle kaybı (%81,87) gerçekleşmiş olup totalde %87,05'lik kütle kaybı meydana gelmiştir. Yapısında PNIPAM hidrojelleri de içeren membranın termal bozunmasında da benzer mekanizma gerçekleşmiştir. İlk adımda gerçekleşen su kaybı %11,94 olup CA membranına göre daha yüksek bir su kaybı meydana gelmiştir. Bu farklılık hidrojellerin su tutma yetenekleri ile açıklanabilir. İkinci adımda yaklaşık 400°C'nin sonunda önemli bir kütle kaybı (%83,78) gerçekleşmiş olup totalde %95,72'lik olarak kütle kaybı meydana gelmiştir.



Şekil 4.14 Membranların termal analiz sonuçları

Üretilen membranların su emicilikleri (%) hesaplanmıştır. PNIPAM hidrojelinin yapıya eklenmesinin selüloz asetat bazlı nanoliflerin hidrofilliğini artırması beklenmektedir. Yapılan testler sonucunda yapıya hidrojel partiküllerinin eklenmesinin su emiciliğini %446 oranında arttırdığı görülmüştür. Sonuçlar Tablo 4.7’de verilmiştir.

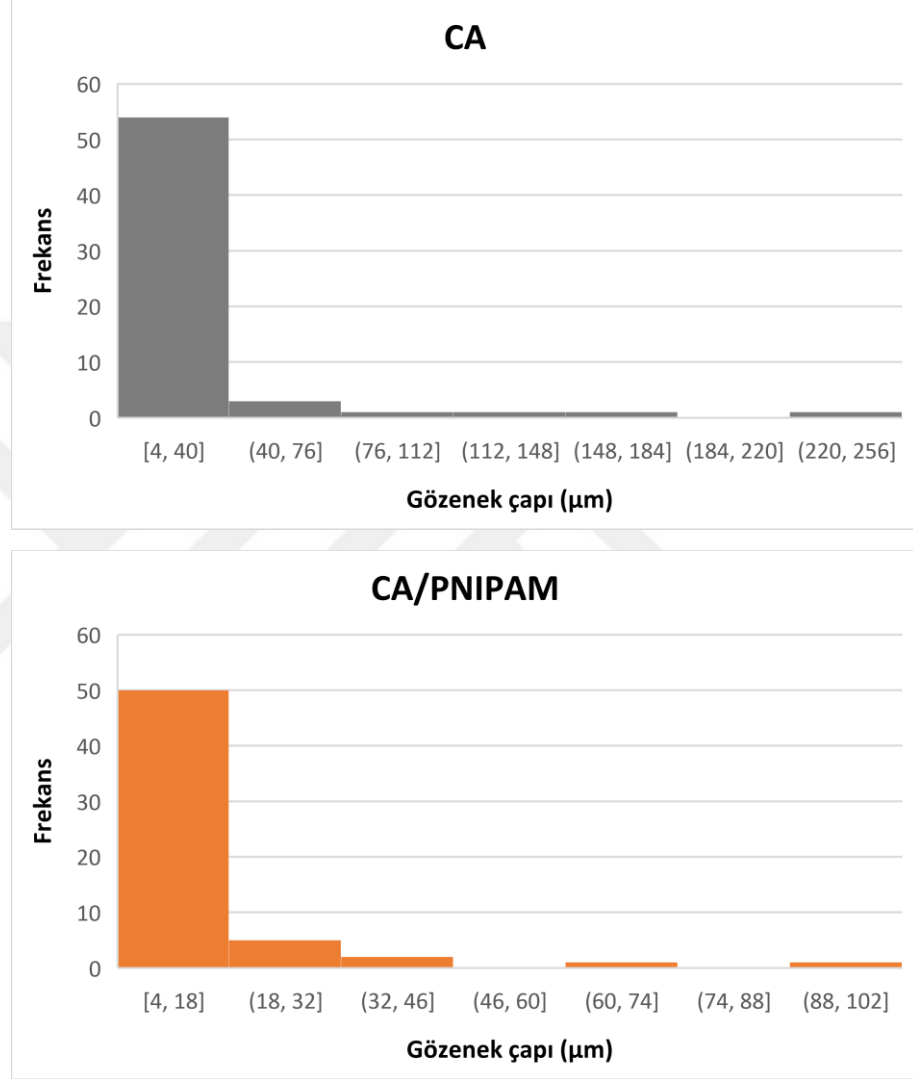
Tablo 4.7 Kompozit membranların su emicilikleri (%)

Membran	Su Emicilik (%)
CA	3764
CA/PNIPAM	4210

Membran gözenekliliği, membranın ayırma işlemindeki etkinliğini belirleyen önemli bir faktördür. Tablo 4.8’de üretilen membranların gözenekliliği listelenmiştir. Beklenildiği gibi, elektro lif çekimi yöntemiyle yüksek gözenekliliğe sahip (%90) membranlar üretilmiştir. PNIPAM partiküllerinin eklenmesi membranların gözenekliliğinde bir fark yaratmamıştır. CA ve CA/PNIPAM membranlarının ortalama gözenek çapları sırasıyla $21.82 \pm 40.83 \mu\text{m}$ ve $12.60 \pm 15.66 \mu\text{m}$ ’dir. Membran yapısına PNIPAM hidrojel eklenmesinin gözenek çaplarını önemli ölçüde azalttığı görülmektedir. Üretilen CA ve CA/PNIPAM membranlarının gözenek boyut dağılımları Şekil 4.15’te verilmiştir.

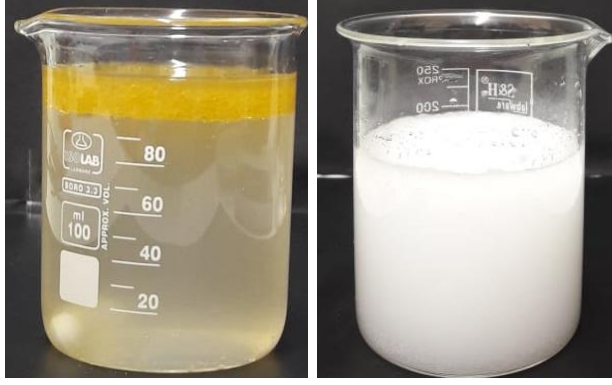
Tablo 4.8. Membranların gözeneklilik sonuçları

Membran	Gözeneklilik (%)
CA	90
CA/PNIPAM	90

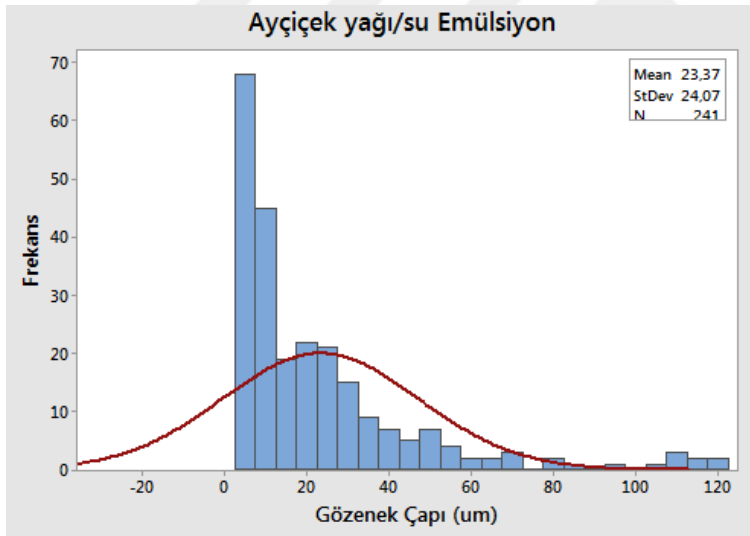
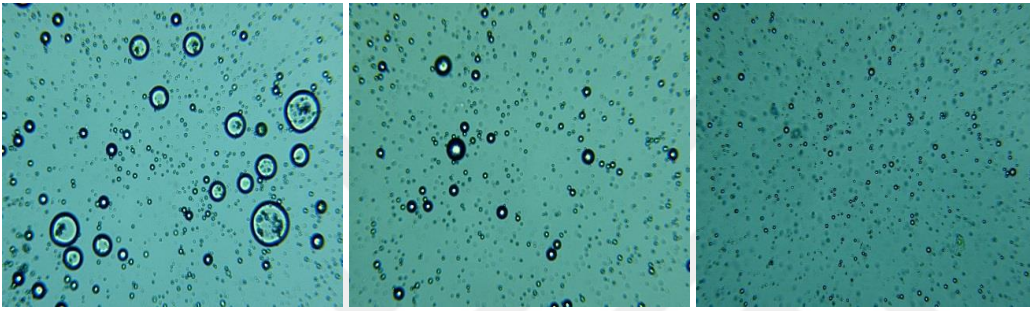
**Şekil 4.15** Membranların gözenek boyutu dağılımı

4.5 Membranların Yağ-Su Ayırma Performansının Değerlendirilmesi

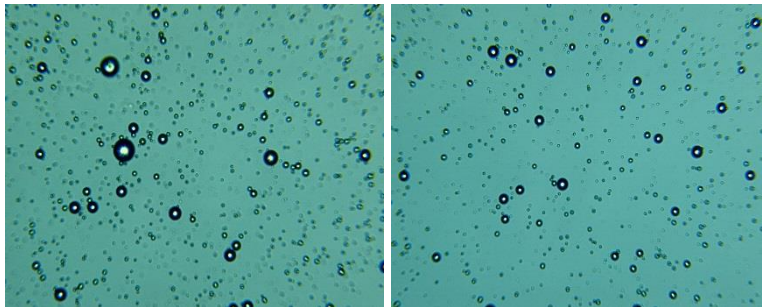
Membranların ayırma performanslarının değerlendirilmesi için iki tip yağ-su karışımı (biri içinde karışmayan ve emülsiyon) hazırlanmıştır (Şekil 4.16). Emülsiyonun 3 farklı bölgesinden örnek alınarak ortalama tanecik boyutu (çap) hesaplanmıştır (Şekil 4.17). Hazırlanan emülsiyonun stabilitesi (1 saat sonra) optik mikroskop ile değerlendirilmiştir. Damlacık boyutları karşılaştırıldığında emülsiyonun kararlılığını koruduğu görülmektedir (Şekil 4.18).



Şekil 4.16 Ayırma testi için hazırlanan a) makine yağı/su karışımı b) ayçiçek yağı/su emülsiyonu

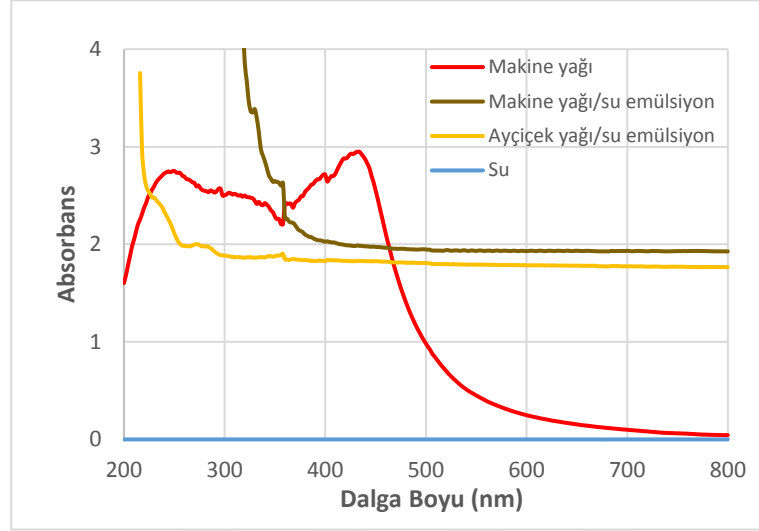


Şekil 4.17 Ayçiçek yağı/su emülsiyonu çap analizi



Şekil 4.18 Optik mikroskop görüntüleri ayçiçek yağı/su a) emülsiyon b) 1 saat sonra

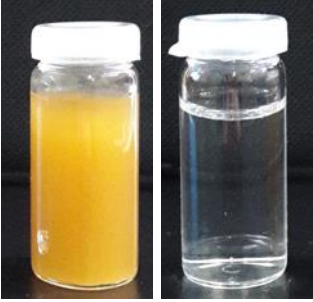



Ayırma çalışmalarında kullanılan makine yağı, ayçiçek yağı ve bu yağlardan hazırlanan emülsiyonların UV-spektrumları Şekil 4.19’da gösterilmiştir.



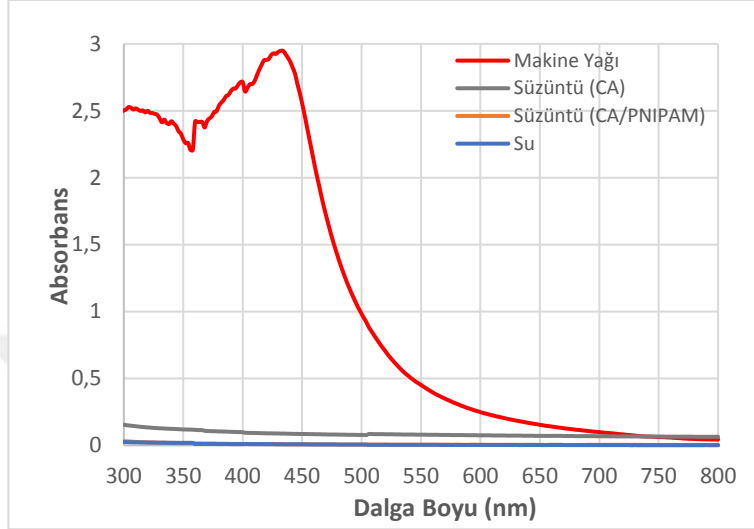
Şekil 4.19 UV spektrumları

Döngü sonunda membranlar tarafından tutulan makine yağı ve elde edilen süzüntüler Tablo 4.9’da gösterilmiştir. İki membranın da makine yağı/su karışımını ayırmakta etkili olduğu, elde edilen süzüntünün berraklığından ve optik mikroskop görüntülerinden anlaşılmaktadır.

Tablo 4.9 Makine yağ/su karışımı ayrımı

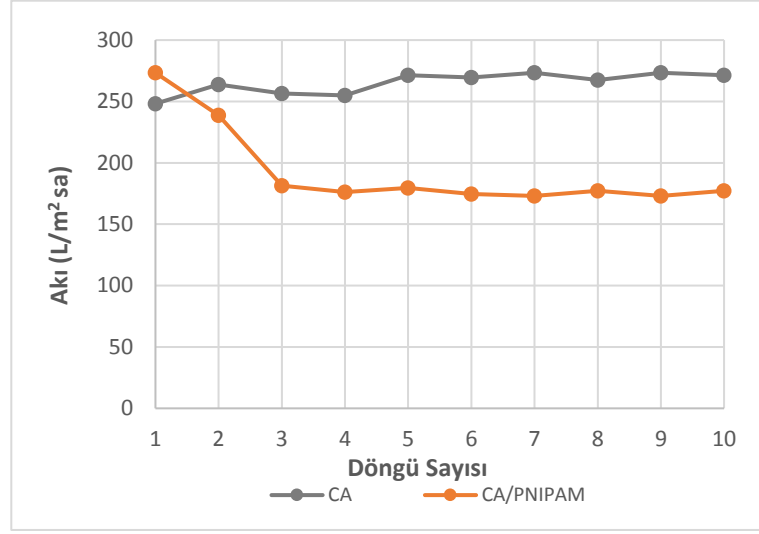
Membran	Görünüm	Optik Mikroskop (Süzüntü)
	Tutulan & Süzüntü	
CA		
CA/PNIPAM		

Toplanan süzüntülerdeki yağ tayini UV-spektrofotometre ile incelenmiştir (Şekil 4.20). Süzüntü spektrumları karşılaştırıldığında CA membranı ile elde edilen süzüntü içinde az miktarda yağ varlığına rastlanırken, CA/PNIPAM membranı ile elde edilen süzüntü spektrumu saf su spektrumuna oldukça yakındır.

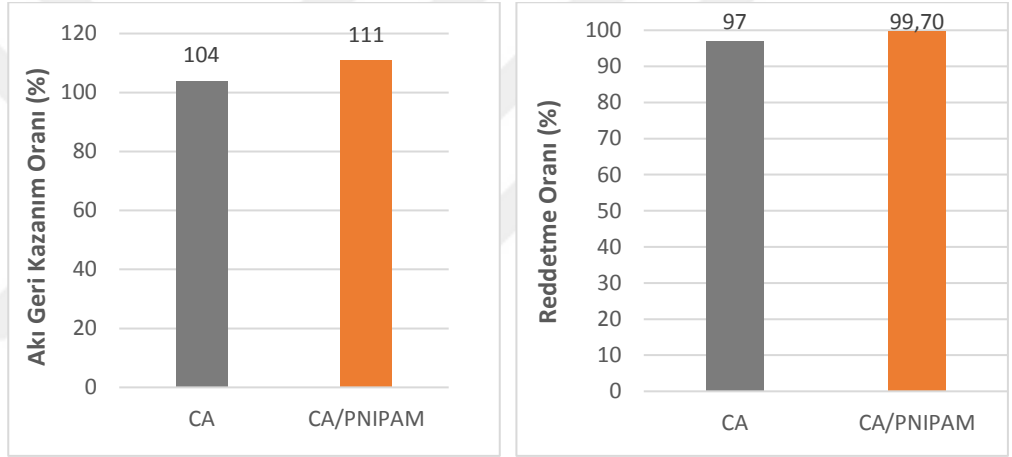


Şekil 4.20 Makine yağı/su karışımının ayırma işlemi sonrası UV-spektrumları

CA ve CA/PNIPAM membranları ile makine yağı/su karışımını ayırma çalışmaları 10 döngü ile gerçekleştirilmiştir. CA membranının 10 döngü boyunca neredeyse sabit bir akıya sahip olduğu görülmektedir. CA/PNIPAM membranın akısında ilk döngü sonrasında gözlenen düşüş, membran içine yerleştirilen hidrojellerin suyla temasında şişerek gözenekleri daraltmasıyla açıklanabilir. Devam eden döngülerde akının sabitlenmesi bu durumu desteklemektedir (Şekil 4.21). Körlenme dirençleri değerlendirildiğinde (akı geri kazanım oranı, %), her iki membranda makine yağı/su karışımı ayırımı sonunda (10 döngü sonunda) körlenme olmadığı açıkça görülmektedir (Şekil 4.22a). Ayırma işleminin tamamlanmasıyla temizlenip kurutulan membranların yüzeylerinin temiz olması da bunu kanıtlar niteliktedir (Şekil 4.23). CA/PNIPAM membranının körlenme direncinin CA membranına kıyasla yüksek olması, yapıya eklenen hidrojellerin etkisi ile sağlanmıştır.

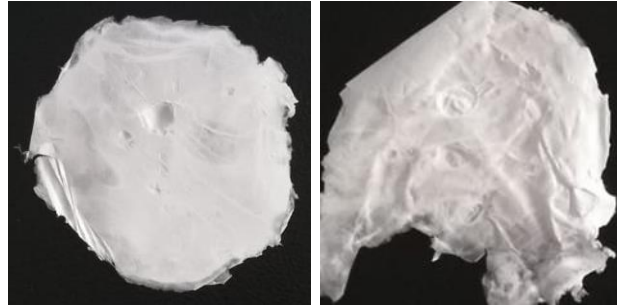


Şekil 4.21 Makine yağı/su karışımı ayrılması akı sonuçları



Şekil 4.22 Makine yağı/su karışımı ayrılması sonuçları a) akı geri kazanım oranı b) reddetme oranı

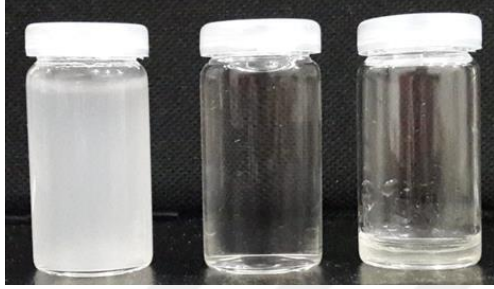
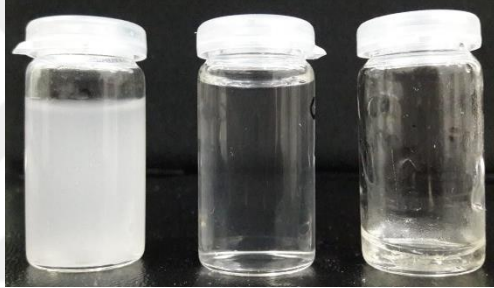
Membranların, yağ reddetme oranı (%) süzüntülerin UV-spektrumları incelenerek Denklem 5 ile hesaplanmıştır. Hesaplamalar yapılırken makine yağı için 434 nm'deki absorbans değerleri baz alınmıştır. CA ve CA/PNIPAM membranlarının reddetme oranları sırasıyla %97 ve %99,70'tir. Membran yapısına PNIPAM hidrojel ilavesi, yağ/su ayırma performansını olumlu yönde etkilemiştir.



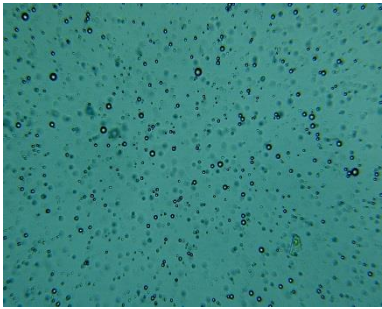
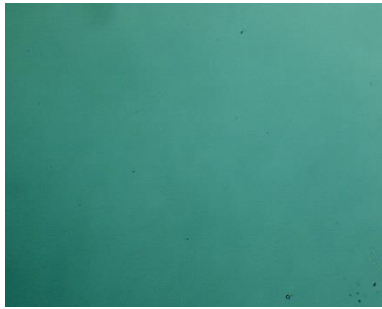
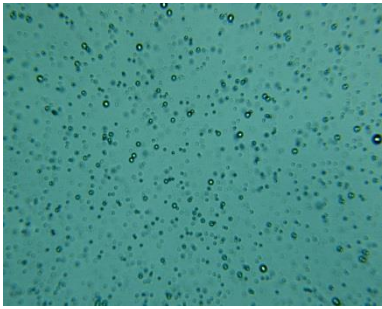

Şekil 4.23 Makine yağı/su ayırımı sonunda membranlar a) CA b) CA/PNIPAM

CA ve CA/PNIPAM membranları ile ayçiçek yağı/su emülsiyonu ayırma çalışmaları 10 döngü ile gerçekleştirilmiştir. Döngü sonunda membranlar tarafından tutulan ayçiçek yağı ve elde edilen süzöntü Tablo 4.10’da gösterilmiştir.

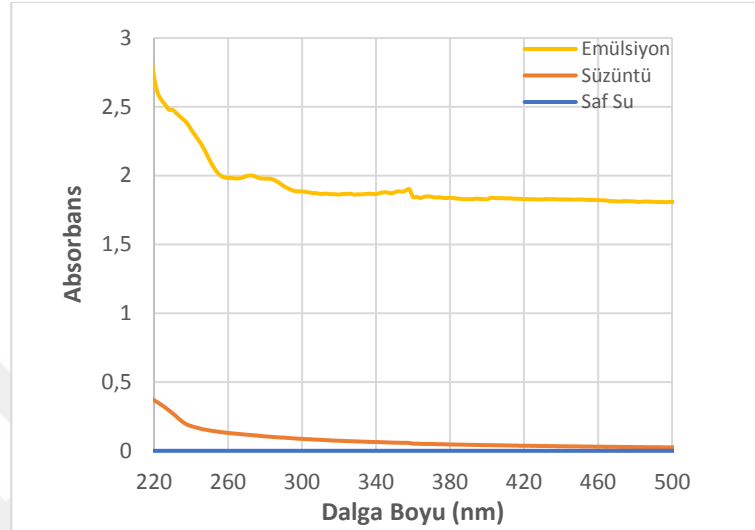
Tablo 4.10 Ayçiçek yağ/su emülsiyonu ayrımı; emülsiyon (sol), süzöntü (orta), tutulan (sağ)

Membran	Görünüm		
	Emülsiyon / Süzöntü / Tutulan		
CA			
CA/PNIPAM			

Tablo 4.11 Ayçiçek yağ/su emülsiyonu

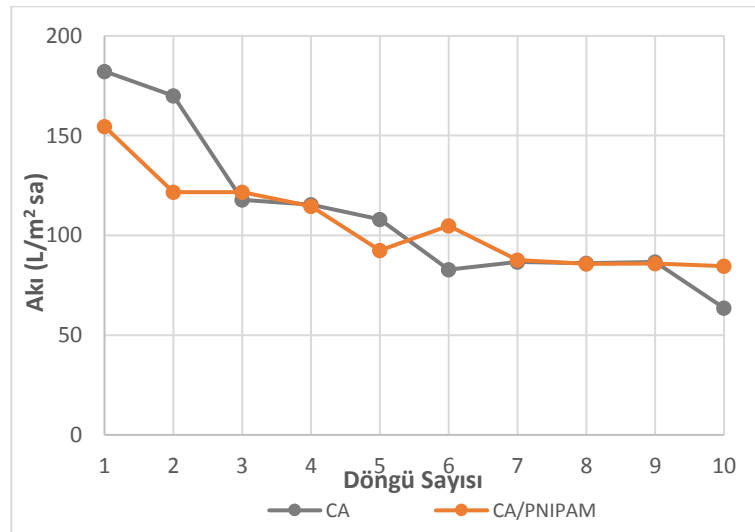
Membran	Emülsiyon	Süzöntü
CA		
CA/PNIPAM		

İki membranın da ayçiçek yağı/su emülsiyonunu ayırmakta etkili olduğu, elde edilen süzütünün berraklığından ve optik mikroskop görüntülerinden anlaşılmaktadır (Tablo 4.11). Emülsiyon ve süzüntü spekturumları karşılaştırıldığında ayçiçek yağının büyük oranda tutulduğu ve saf su spekturumuna oldukça yakın olduğu görülmüştür (Şekil 4.24).



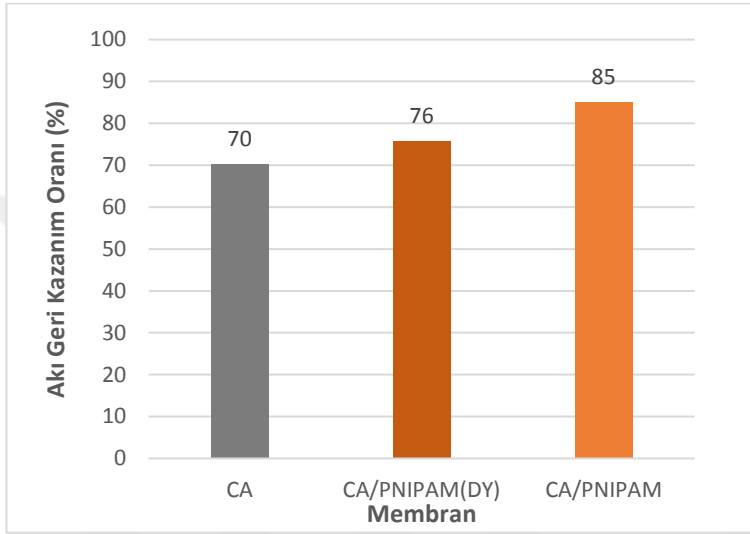
Şekil 4.24 CA/PNIPAM membranı ile ayçiçek yağı/su emülsiyonu ayırma işlemi sonrası UV-spektrumları

CA membranının akısında 10 döngü boyunca fark edilebilir bir düşüş gözlenmiştir. CA/PNIPAM membranının akısında başlangıçta gözlenen düşüş, membran içine yerleştirilen hidrojellerin suyla temasında şişerek gözenekleri daraltmasıyla açıklanabilir. Devam eden döngülerde akıda görülen azalma eğilimi CA membranına kıyasla daha yavaştır (Şekil 4.25).

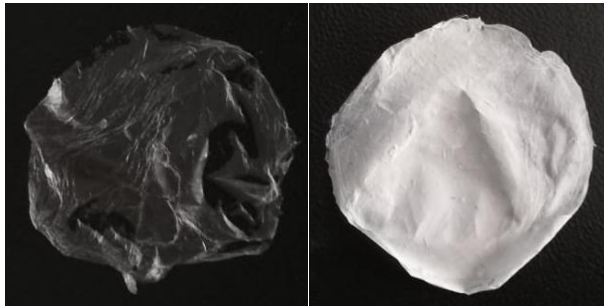


Şekil 4.25 Yağ/su emülsiyon ayrılması akı sonuçları

Körlenme dirençleri değerlendirildiğinde, CA ve CA/PNIPAM membranlarının akı geri kazanım oranları sırasıyla %70 ve %85'tir (Şekil 4.26). Toplam 10 döngü sonunda, CA membranında gözle görülebilir bir körlenme meydana gelmiştir (Şekil 4.27a). Düşük yoğunlukta (akış hızı: 1 µl/dk) PNIPAM hidrojel ve yüksek yoğunlukta (akış hızı: 0.3 ml/sa) PNIPAM hidrojel içeren membranların akı geri kazanım oranları değerlendirildiğinde, hidrojel yoğunluğunun da körlenme direnci üzerinde etkisi olduğu görülmüştür (Şekil 4.26).



Şekil 4.26 Yağ/su emülsiyon ayrılması akı geri kazanım oranları

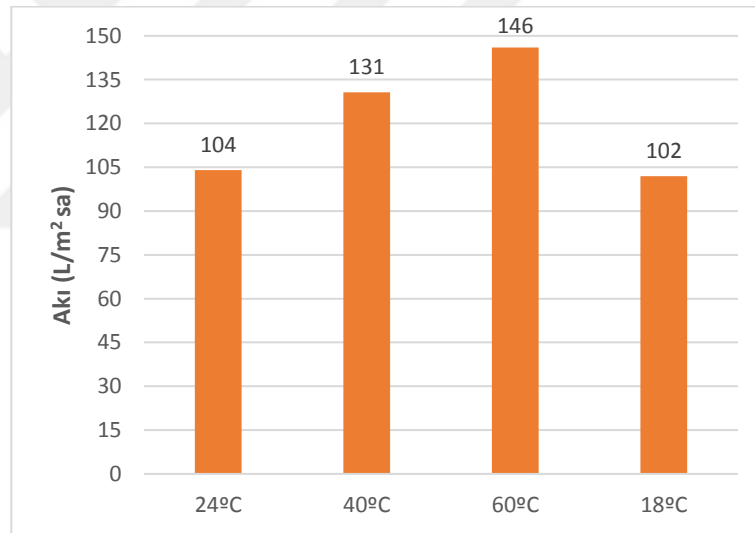


Şekil 4.27 Yağ/su emülsiyon ayrımı sonucunda membranlar a) CA b) CA/PNIPAM

Membranın, yağı reddetme oranı (%) süzütünün UV-spektrumu incelenerek hesaplanmıştır (Denklemler 5). Hesaplamalar yapılırken ayçiçek yağı/su emülsiyonu için 358 nm'deki absorpsiyon değerleri baz alınmıştır. CA/PNIPAM membranı ile yüksek yağ reddetme oranına (%97) ulaşılmıştır.

Membranın Sıcaklık Duyarlılık Özelliğinin Değerlendirilmesi

Üretilen membranının sıcaklık duyarlılık özelliği iki farklı yol ile test edilmiştir. İlk olarak, CA/PNIPAM membranı ile 4 farklı sıcaklıkta (24 °C, 40 °C, 60 °C, 18 °C) eş değer hacimde saf su (20 ml) filtre edilmiştir. Denklem 3 kullanılarak akıları hesaplanmıştır. Membranın içine yerleştirilen PNIPAM hidrojelinin LCST değerinin üstündeki (32 °C<) ortamda büzülme davranışı göstermesi sayesinde, membranın gözenek boyutlarının büyüyerek membran geçirgenliğini arttırması beklenen bir sonuçtur. Elde edilen sonuçlarda, sıcaklığın arttırılmasıyla membranın geçirgenliğinde anlamlı bir artış olduğu görülmüştür (Şekil 4.28). Gözenek boyutlarında sağlanan bu değişimin tersinirliği de test edilmiştir. Membranın uğradığı sıcaklık değişiklikleri sonucu gözle görülebilir yıpranma meydana gelmemiştir (Şekil 4.29).

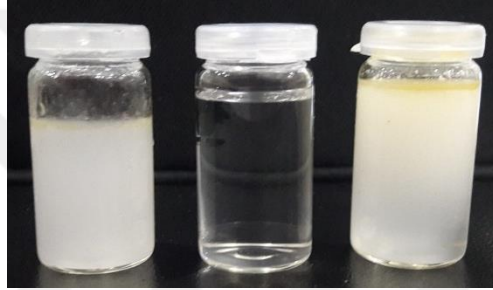


Şekil 4.28 Sıcaklık değişiminin membran geçirgenliğine etkisi

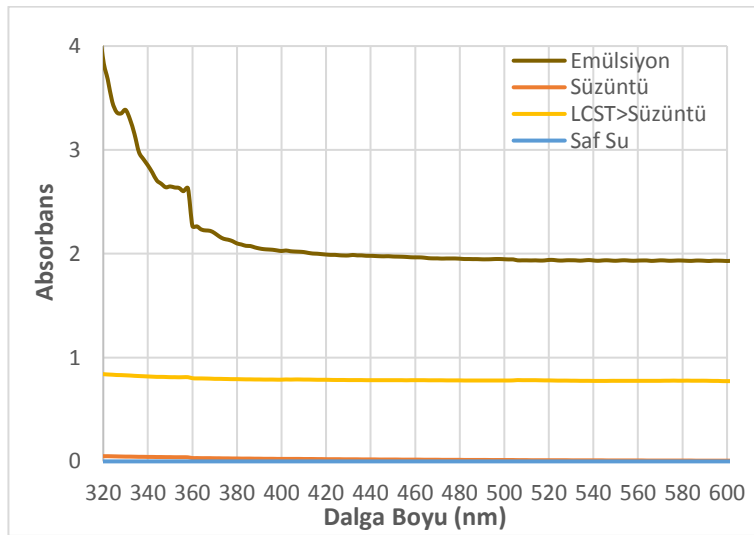


Şekil 4.29 Sıcaklık değişimlerinin ardından membranın görüntüsü

Diğer yöntem olarak, hazırlanan makine yağı/su emülsiyonu CA/PNIPAM membranı ile filtre edilmiştir. 1. döngü sonrasında elde edilen süzöntü oldukça berrak bir görünüme sahiptir. Kalan emülsiyon LCST değerinin üstüne ısıtılıp membrandan geçirildiğinde bulanık bir süzöntü elde edilmiştir ve makine yağı açıkça görülmektedir. Süzöntü UV spektrofotometresi ile incelenmiştir. 1. döngü sonundaki süzöntünün spektrumu neredeyse saf su ile aynı iken, sıcaklık artışıyla gözenek boyutları değiştirilen membran ile sağlanan süzöntü içindeki yağ miktarı ciddi oranda artmıştır. Bu sonuca göre etkinliği ispatlanan bu özellik sayesinde, körlenme gerçekleşip membranın ayırma performansı düştüğünde, gözeneklerde biriken yağ damlacıklarının kolayca uzaklaştırılabilmesi mümkün olacaktır.



Şekil 4.30 CA/PNIPAM membranı ile makine yağı/su emülsiyonu ayırımı; emülsiyon (sol), süzöntü(orta), LCST>T ortam şartında alınan süzöntü (sağ)



Şekil 4.31 CA/PNIPAM membranı ile makine yağı/su emülsiyonu ayırma işlemi sonrası UV spektrumları

5.0 SONUÇ&ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, yağ/su ayırımında kullanılması hedeflenmiş kompozit bir membran üretilmiştir. Membranların performansını düşüren körlenme problemine çözüm olarak hidrofiliğini artırma yaklaşımı benimsenmiştir ve bunun için nanolifler, yüksek hidrofilik özellikleriyle bilinen hidrojel partikülleriyle kombine edilmiştir.

PNIPAM hidrojelinin foto-polimerizasyon yöntemi ile eldesinde çapraz bağlayıcı oranının ve foto-başlatıcı tipinin hidrojellerin şişme kapasitesine olan etkisi detaylı olarak incelenmiştir. Uygun çapraz bağlayıcı oranının belirlenmesinin hidrojellerin şişme davranışları üzerindeki önemi ispatlanmıştır. Irgacure 2959 foto-başlatıcısı kullanılarak hazırlanan hidrojellerde, homojen yapı, yüksek şişme oranı, daha iyi mekanik dayanım elde edilmiştir. En yüksek şişme kapasitesine, %2846 şişme oranıyla, ağırlıkça %0,25 çapraz bağlayıcı içeren hidrojel örneğinde ulaşılmıştır. Ayrıca, ısıya duyarlı bir hidrojel olan PNIPAM'in sıcaklık değişimlerine karşı gösterdiği büzülme/şişme davranışları ve bunun tersinebilirliği ispatlanmıştır. Hidrojinin kompozit membran içerisine partikül formunda dahil edilmesi planlanmıştır ancak foto-polimerizasyon yönteminin elektro püskürtme işlemi ile eş zamanlı kullanılmasından verimli sonuç alınamamıştır. Hidrojel partiküllerinin eldesi için PNIPAM'in ticari polimer formu kullanılmıştır.

Kompozit membranın üretilme aşamasına geçilmeden önce, selüloz asetat nanoliflerinin ve PNIPAM partiküllerinin eldesi için çalışılması gereken uygun işlem parametrelerinin belirlenmesi amacıyla detaylı bir çalışma yapılmıştır. Nano boyut standartlarında, boncuksuz yapıda selüloz asetat nanolifleri ve nano/mikro boyutta PNIPAM partikülleri başarıyla üretilmiştir. Belirlenen parametrelerle üretilen kompozit membranların SEM analizleri, PNIPAM partikülleri ve selüloz asetat nanoliflerinden oluşan kompozit bir membranın üretildiğini göstermektedir. SEM-EDS analizi ile lif ve partiküllerin kimyasal yapıları tayin edilerek selüloz asetat ve PNIPAM'in varlığı ispatlanmıştır. Membranların yüksek gözenekliliğe sahip olmaları, ayırma çalışmalarında aranan bir özellik olup üretilen membranlar %90 oranında gözenekliliğe sahiptir. Yapıya hidrojel eklenmesi membranın ortalama gözenek çap boyutunu önemli ölçüde azaltmıştır. Kompozit membranın

içine yerleştirilen PNIPAM hidrojel partiküllerinin su ile temasından sonra şişerek gözenek çaplarını daha da azaltacak olması, bu membranı özellikle emülsiyon gibi 20 µm'den küçük damlacıkları içeren yağlı su karışımlarının ayrılmasında oldukça etkili kılmaktadır. Selüloz asetat nanoliflerinden üretilen membrana kıyasla, yapıya PNIPAM hidrojelinin dahil edilmesi yüzey temas açısını 130°'den 29°'ye düşürmüştür. PNIPAM hidrojelinin membranın hidrofiliğinin artırılmasında oldukça etkili olduğu görülmektedir.

Üretilen membranların yağ/su karışımını (birbiri içinde karışmayan) ve yağ/su emülsiyonlarını ayırma performansları incelenmiştir. CA ve CA/PNIPAM membranlarının hazırlanan makine yağı/su karışımını etkili bir şekilde ayırdığı görülmüştür. CA ve CA/PNIPAM membranlarının yağ reddetme oranları sırasıyla %97 ve %99,70'tir. Yağ/su ayırımı karşısında 10 döngü sonunda her iki membranda da körlenme gerçekleşmemiştir. Yağ/su emülsiyonunun ayrılmasında membranların etkinliği karşılaştırılmıştır. CA membranında ilk döngü ile körlenme gerçekleşmeye başlayıp 10. döngü sonunda membranın performansı %70'e düşerken, hidrojel partikülleriyle hidrofiliği artırılan CA/PNIPAM membranının akı geri kazanım oranı %85 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bu sonuçlar, CA nanoliflerinin arasına PNIPAM hidrojel partiküllerinin eklenmesinin membranın körlenme direncini arttırdığını ispatlamaktadır. CA/PNIPAM kompozit membranı emülsifiye yağ damlacıklarını %97 oranında reddetme özelliğine sahiptir.

Körlenme gerçekleştiğinde kolayca temizlenebilecek akıllı bir membran geliştirilmesi için özellikle ısıya duyarlı olan PNIPAM hidrojelini tercih edilmiştir. Membranın içine yerleştirilen hidrojelinin LCST değerinin üstündeki (>32°C) ortamda büzülme davranışı göstererek, membranın gözenek boyutlarını arttırması, dolayısıyla membran geçirgenliğinin artmasını sağlaması kanıtlanmıştır. İspat edilen bu özellik sayesinde, körlenme gerçekleştiğinde membran gözenek boyutları kolayca değiştirilebilecek ve gözeneklerde biriken yağ vb. kirlilikler kolayca uzaklaştırılıp membranın temizliği sağlanabilecektir.

Sonuç olarak bu tez çalışmasında, yağ/su karışımlarının yanı sıra, çok küçük yağ damlacıkları içeren yağ/su emülsiyonlarının ayrılmasında da etkinliği ispatlanmış CA/PNIPAM kompozit membranı başarıyla üretilmiştir. Yapısındaki hidrojel partikülleri sayesinde k rlenme direnci arttırılmıştır. PNIPAM hidrojelinin sıcaklık duyarlılık özelliğinden faydalanarak körlenme gerçekteştiğinde kolayca temizlenebilecek akıllı bir membran geliştirilmiştir.



KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abuhasel, K., Kchaou, M., Alquraish M., Munusamy, Y., and Jeng, Y.T. (2021). Oily Wastewater Treatment : Overview of Conventional and. *Water*, 13(980).
- Adetunji, A. I., & Olaniran, A. O. (2021). Treatment of industrial oily wastewater by advanced technologies: a review. *Applied Water Science*, 11(6), 1–19. <https://doi.org/10.1007/s13201-021-01430-4>
- Afroz, R., Masud, M. M., Akhtar, R., & Duasa, J. B. (2014). Water pollution: Challenges and future direction for water resource management policies in malaysia. *Environment and Urbanization ASIA*, 5(1), 63–81. <https://doi.org/10.1177/0975425314521544>
- Ahmed, E. M. (2015). Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. *Journal of Advanced Research*, 6(2), 105–121. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2013.07.006>
- Ali, N., Bilal, M., Khan, A., Ali, F., & Iqbal, H. M. N. (2020). Design, engineering and analytical perspectives of membrane materials with smart surfaces for efficient oil/water separation. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 127. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.115902>
- Angel, N., Guo, L., Yan, F., Wang, H., & Kong, L. (2020). Effect of processing parameters on the electrospinning of cellulose acetate studied by response surface methodology. *Journal of Agriculture and Food Research*, 2(November 2019), 100015. <https://doi.org/10.1016/j.jafr.2019.100015>
- Aoki, D., Teramoto, Y., & Nishio, Y. (2007). SH-containing cellulose acetate derivatives: Preparation and characterization as a shape memory-recovery material. *Biomacromolecules*, 8(12), 3749–3757. <https://doi.org/10.1021/bm7006828>
- Boretti, A., & Rosa, L. (2019). Reassessing the projections of the World Water Development Report. *Npj Clean Water*, 2(1). <https://doi.org/10.1038/s41545-019-0039-9>
- Celebioglu, A., & Uyar, T. (2011). Electrospun porous cellulose acetate fibers from volatile solvent mixture. *Materials Letters*, 65(14), 2291–2294. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.04.039>
- Chakrabarty, B., Ghoshal, A. K., & Purkait, M. K. (2008). Ultrafiltration of stable oil-in-water emulsion by polysulfone membrane. *Journal of Membrane Science*, 325(1), 427–437. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.08.007>
- Chakrabarty, B., Ghoshal, A. K., & Purkait, M. K. (2010). Cross-flow ultrafiltration of stable oil-in-water emulsion using polysulfone membranes. *Chemical Engineering Journal*, 165(2), 447–456. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.09.031>
- Chatani, S., Kloxin, C. J., & Bowman, C. N. (2014). The power of light in polymer science: Photochemical processes to manipulate polymer formation, structure, and properties. *Polymer Chemistry*, 5(7), 2187–2201. <https://doi.org/10.1039/c3py01334k>

- Chen, H., Huang, M., Liu, Y., Meng, L., & Ma, M. (2020). Functionalized electrospun nanofiber membranes for water treatment: A review. *Science of the Total Environment*, 739, 139944. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139944>
- Chen, W., Peng, J., Su, Y., Zheng, L., Wang, L., & Jiang, Z. (2009). Separation of oil/water emulsion using Pluronic F127 modified polyethersulfone ultrafiltration membranes. *Separation and Purification Technology*, 66(3), 591–597. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2009.01.009>
- Cheryan, M., & Rajagopalan, N. (1998). Membrane processing of oily streams. Wastewater treatment and waste reduction. *Journal of Membrane Science*, 151(1), 13–28. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(98\)00190-2](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(98)00190-2)
- Coca, J., Gutiérrez, G., & Benito, J. M. (2011). Treatment of oily wastewater. In *NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security* (Vol. 101). https://doi.org/10.1007/978-90-481-9775-0_1
- da Silva, R. M. P., Mano, J. F., & Reis, R. L. (2007). Smart thermoresponsive coatings and surfaces for tissue engineering: switching cell-material boundaries. *Trends in Biotechnology*, 25(12), 577–583. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2007.08.014>
- Ding, Z., Salim, A., & Ziaie, B. (2009). Selective nanofiber deposition through field-enhanced electrospinning. *Langmuir*, 25(17), 9648–9652. <https://doi.org/10.1021/la901924z>
- Doğan, G. (2012). Elektrolif Çekim Yöntemiyle Elde Edilen Biyopolimer Nanoliflerden Doku Mühendisliği ve İlaç Salımı Uygulamalarında Kullanım Olanaklarının Araştırılması. *Doktora Tezi*.
- Duarte, A. P., Cidade, M. T., & Bordado, J. C. (2006). Cellulose acetate reverse osmosis membranes: Optimization of the composition. *Journal of Applied Polymer Science*, 100(5), 4052–4058. <https://doi.org/10.1002/app.23237>
- Eo, M. Y., Fan, H., Cho, Y. J., Kim, S. M., & Lee, S. K. (2016). Cellulose membrane as a biomaterial: From hydrolysis to depolymerization with electron beam. *Biomaterials Research*, 20(1), 1–13. <https://doi.org/10.1186/s40824-016-0065-3>
- Ezugbe, E. O., & Rathilal, S. (2020). Membrane technologies in wastewater treatment: A review. *Membranes*, 10(5). <https://doi.org/10.3390/membranes10050089>
- Fischer, S., Thümmel, K., Volkert, B., Hettrich, K., Schmidt, I., & Fischer, K. (2008). Properties and applications of cellulose acetate. *Macromolecular Symposia*, 262(1), 89–96. <https://doi.org/10.1002/masy.200850210>
- Güngör, Ö., Zungur, A., Koç, M., Kaymak-Ertekin, F., Üniversitesi, E., Fakültesi, M., Mühendisliği Bölümü, G., Tarihi, G., & Sorumlu Yazar, Y. (2013). Akademik Gıda 11(2) (2013) 116-124 Derleme Makale / Review Paper Emülsiyonların Özellikleri ve Emülsifikasyon Koşullarının Aroma ve Yağların Mikroenkapsülasyonu Üzerine Etkisi Emulsions Properties and Effect of Emulsification Conditions on Microencapsulation of Aroma and Oil. *Akademik Gıda*, 11(2), 116–124. <http://www.academicfoodjournal.com>

- Gupta, R. K., Dunderdale, G. J., England, M. W., & Hozumi, A. (2017). Oil/water separation techniques: A review of recent progresses and future directions. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(31), 16025–16058. <https://doi.org/10.1039/c7ta02070h>
- Hakak, S., Khan, W. Z., Gilkar, G. A., Haider, N., Imran, M., & Alkatheiri, M. S. (2020). *Industrial Wastewater Management using Blockchain Technology: Architecture, Requirements, and Future Directions*. June, 38–43.
- Hamid, Z. A. A., & Lim, K. W. (2016). Evaluation of UV-crosslinked Poly(ethylene glycol) Diacrylate/Poly(dimethylsiloxane) Dimethacrylate Hydrogel: Properties for Tissue Engineering Application. *Procedia Chemistry*, 19, 410–418. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2016.03.032>
- Han, D., & Gouma, P. I. (2006). Electrospun bioscaffolds that mimic the topology of extracellular matrix. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine*, 2(1), 37–41. <https://doi.org/10.1016/j.nano.2006.01.002>
- Hatir, P. C., & CAPAN, Ö. Y. (2019). Düzce University Journal of Science & Technology. *Düzce University Journal of Science & Technology*, 4, 25–36.
- He, B., Ding, Y., Wang, J., Yao, Z., Qing, W., Zhang, Y., Liu, F., & Tang, C. Y. (2019). Sustaining fouling resistant membranes: Membrane fabrication, characterization and mechanism understanding of demulsification and fouling-resistance. *Journal of Membrane Science*, 581(March), 105–113. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.03.045>
- He, D., Susanto, H., & Ulbricht, M. (2009). Photo-irradiation for preparation, modification and stimulation of polymeric membranes. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 34(1), 62–98. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.08.004>
- Hoslett, J., Massara, T. M., Malamis, S., Ahmad, D., van den Boogaert, I., Katsou, E., Ahmad, B., Ghazal, H., Simons, S., Wrobel, L., & Jouhara, H. (2018). Surface water filtration using granular media and membranes: A review. *Science of the Total Environment*, 639, 1268–1282. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.247>
- Hsiue, G. H., Hsu, S. H., Yang, C. C., Lee, S. H., & Yang, I. K. (2002). Preparation of controlled release ophthalmic drops, for glaucoma therapy using thermosensitive poly-N-isopropylacrylamide. *Biomaterials*, 23(2), 457–462. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(01\)00127-2](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(01)00127-2)
- Huang, L., Manickam, S. S., & McCutcheon, J. R. (2013). Increasing strength of electrospun nanofiber membranes for water filtration using solvent vapor. *Journal of Membrane Science*, 436, 213–220. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.12.037>
- Huang, M., Si, Y., Tang, X., Zhu, Z., Ding, B., Liu, L., Zheng, G., Luo, W., & Yu, J. (2013). Gravity driven separation of emulsified oil-water mixtures utilizing in situ polymerized superhydrophobic and superoleophilic nanofibrous membranes. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(45), 14071–14074. <https://doi.org/10.1039/c3ta13385k>
- Huang, Z. M., Zhang, Y. Z., Kotaki, M., & Ramakrishna, S. (2003). A review on

polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 63(15), 2223–2253. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(03\)00178-7](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00178-7)

- Kamal, H., Abd-Elrahim, F. M., & Lotfy, S. (2014). Characterization and some properties of cellulose acetate-co-polyethylene oxide blends prepared by the use of gamma irradiation. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 7(2), 146–153. <https://doi.org/10.1016/j.jrras.2014.01.003>
- Kamińska, I., Ortyl, J., & Popielarz, R. (2016). Mechanism of interaction of coumarin-based fluorescent molecular probes with polymerizing medium during free radical polymerization of a monomer. *Polymer Testing*, 55, 310–317. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2016.09.013>
- Kikionis, S., Ioannou, E., Konstantopoulou, M., & Roussis, V. (2017). Electrospun Micro/Nanofibers as Controlled Release Systems for Pheromones of *Bactrocera oleae* and *Prays oleae*. *Journal of Chemical Ecology*, 43(3), 254–262. <https://doi.org/10.1007/s10886-017-0831-2>
- Kita, R., Kircher, G., & Wiegand, S. (2004). Thermally induced sign change of Soret coefficient for dilute and semidilute solutions of poly(N-isopropylacrylamide) in ethanol. *Journal of Chemical Physics*, 121(18), 9140–9146. <https://doi.org/10.1063/1.1803535>
- Klouda, L., & Mikos, A. G. (2008). Thermoresponsive hydrogels in biomedical applications. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 68(1), 34–45. <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2007.02.025>
- Koca, E. I., Evrensel, C., Cayli, G., & Hatir, P. C. (2017). Effect of plant oil-based crosslinker on drug release behaviour of hydrogels. *2017 Electric Electronics, Computer Science, Biomedical Engineerings' Meeting, EBBT 2017*. <https://doi.org/10.1109/EBBT.2017.7956777>
- Konwarh, R., Karak, N., & Misra, M. (2013). Electrospun cellulose acetate nanofibers: The present status and gamut of biotechnological applications. *Biotechnology Advances*, 31(4), 421–437. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2013.01.002>
- Kostrzewska, K., Ortyl, J., Dobosz, R., & Kabatc, J. (2017). Squarylium dye and onium salts as highly sensitive photoradical generators for blue light. *Polymer Chemistry*, 8(22), 3464–3474. <https://doi.org/10.1039/c7py00621g>
- Kurečić, M., Majda, S. S., & Karin, S. K. (2012). Uv Polymerization of Poly (N-Isopropylacrylamide) Hydrogel. *Materiali in Tehnologije*, 46(1), 87–91.
- Lee, M. W., An, S., Latthe, S. S., Lee, C., Hong, S., & Yoon, S. S. (2013). Electrospun polystyrene nanofiber membrane with superhydrophobicity and superoleophilicity for selective separation of water and low viscous oil. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 5(21), 10597–10604. <https://doi.org/10.1021/am404156k>
- Li, J. J., Zhou, Y. N., & Luo, Z. H. (2018). Polymeric materials with switchable superwettability for controllable oil/water separation: A comprehensive review. *Progress in Polymer Science*, 87, 1–33. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.06.009>

- Li, J. J., Zhu, L. T., & Luo, Z. H. (2016). Electrospun fibrous membrane with enhanced switchable oil/water wettability for oily water separation. *Chemical Engineering Journal*, 287, 474–481. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.11.057>
- Li, X., Wang, M., Wang, C., Cheng, C., & Wang, X. (2014). Facile immobilization of Ag nanocluster on nanofibrous membrane for oil/water separation. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 6(17), 15272–15282. <https://doi.org/10.1021/am503721k>
- Liu, H., & Hsieh, Y. Lo. (2002). Ultrafine fibrous cellulose membranes from electrospinning of cellulose acetate. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 40(18), 2119–2129. <https://doi.org/10.1002/polb.10261>
- Ma, Z., Kotaki, M., & Ramakrishna, S. (2005). Electrospun cellulose nanofiber as affinity membrane. *Journal of Membrane Science*, 265(1–2), 115–123. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.04.044>
- Mansourizadeh, A., & Javadi Azad, A. (2014). Preparation of blend polyethersulfone/cellulose acetate/polyethylene glycol asymmetric membranes for oil-water separation. *Journal of Polymer Research*, 21(3). <https://doi.org/10.1007/s10965-014-0375-x>
- Naseeb, N., Mohammed, A. A., Laoui, T., & Khan, Z. (2019). A novel PAN-GO-SiO₂ hybrid membrane for separating oil and water from emulsified mixture. *Materials*, 12(2), 1–13. <https://doi.org/10.3390/ma12020212>
- Neumann, M. G., Schmitt, C. C., Catalina, F., & Goi, B. E. (2007). The relation between the polymerization rates and swelling coefficients for copolymers obtained by photoinitiation. *Polymer Testing*, 26(2), 189–194. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2006.09.012>
- Nguyen, K. T., & West, J. L. (2002). Photopolymerizable hydrogels for tissue engineering applications. *Biomaterials*, 23(22), 4307–4314. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(02\)00175-8](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(02)00175-8)
- Nowak, D., Ortyl, J., Kamińska-Borek, I., Kukuła, K., Topa, M., & Popielarz, R. (2017). Photopolymerization of hybrid monomers: Part I: Comparison of the performance of selected photoinitiators in cationic and free-radical polymerization of hybrid monomers. *Polymer Testing*, 64(September), 313–320. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.10.020>
- Nowak, D., Ortyl, J., Kamińska-Borek, I., Kukuła, K., Topa, M., & Popielarz, R. (2018). Photopolymerization of hybrid monomers, Part II: Determination of relative quantum efficiency of selected photoinitiators in cationic and free-radical polymerization of hybrid monomers. *Polymer Testing*, 67(January), 144–150. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.02.025>
- Ochoa, N. A., Masuelli, M., & Marchese, J. (2003). Effect of hydrophilicity on fouling of an emulsified oil wastewater with PVDF/PMMA membranes. *Journal of Membrane Science*, 226(1–2), 203–211. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2003.09.004>
- Ortega, A., Bucio, E., & Burillo, G. (2007). Radiation polymerization and crosslinking of (N-isopropylacrylamide) in solution and in solid state. *Polymer Bulletin*, 58(3), 565–573. <https://doi.org/10.1007/s00289-006-0690-4>

- Padaki, M., Surya Murali, R., Abdullah, M. S., Misdan, N., Moslehyani, A., Kassim, M. A., Hilal, N., & Ismail, A. F. (2015). Membrane technology enhancement in oil-water separation. A review. *Desalination*, *357*, 197–207. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.11.023>
- Perera, D. H. N., Nataraj, S. K., Thomson, N. M., Sepe, A., Hüttner, S., Steiner, U., Qiblawey, H., & Sivaniah, E. (2014). Room-temperature development of thin film composite reverse osmosis membranes from cellulose acetate with antibacterial properties. *Journal of Membrane Science*, *453*, 212–220. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.10.062>
- Puls, J., Wilson, S. A., & Hölter, D. (2011). Degradation of Cellulose Acetate-Based Materials: A Review. *Journal of Polymers and the Environment*, *19*(1), 152–165. <https://doi.org/10.1007/s10924-010-0258-0>
- Quist-Jensen, C. A., Macedonio, F., & Drioli, E. (2015). Membrane technology for water production in agriculture: Desalination and wastewater reuse. *Desalination*, *364*, 17–32. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.03.001>
- Rafiei, S., Nourani, A., Hosein, M., Abedini, H., & Manshaei, F. (2019). *Injection rate may affect morphology of nanofibres made by electrospinning 5 TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON ADVANCES IN MECHANICAL ENGINEERING ISTANBUL 2019 , 17-19 DECEMBER 2019 INJECTION RATE MAY EFFECT MORPHOLOGY OF NANOFIBRES MADE BY. January 2020.*
- Raza, A., Ding, B., Zainab, G., El-Newehy, M., Al-Deyab, S. S., & Yu, J. (2014). In situ cross-linked superwetting nanofibrous membranes for ultrafast oil-water separation. *Journal of Materials Chemistry A*, *2*(26), 10137–10145. <https://doi.org/10.1039/c4ta00806e>
- Sawada, I., Fachrul, R., Ito, T., Ohmukai, Y., Maruyama, T., & Matsuyama, H. (2012). Development of a hydrophilic polymer membrane containing silver nanoparticles with both organic antifouling and antibacterial properties. *Journal of Membrane Science*, *387–388*(1), 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.06.020>
- Shang, Y., Si, Y., Raza, A., Yang, L., Mao, X., Ding, B., & Yu, J. (2012). An in situ polymerization approach for the synthesis of superhydrophobic and superoleophilic nanofibrous membranes for oil-water separation. *Nanoscale*, *4*(24), 7847–7854. <https://doi.org/10.1039/c2nr33063f>
- Singh, K., Ohlan, A., Saini, P., & Dhawan, S. K. (2008). composite – super paramagnetic behavior and variable range hopping 1D conduction mechanism – synthesis and characterization. *Polymers for Advanced Technologies*, *November 2007*, 229–236. <https://doi.org/10.1002/pat>
- Singh, R., & Purkait, M. K. (2016). Evaluation of mPEG effect on the hydrophilicity and antifouling nature of the PVDF-co-HFP flat sheet polymeric membranes for humic acid removal. *Journal of Water Process Engineering*, *14*, 9–18. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.10.001>
- Song, B., & Xu, Q. (2016). Highly Hydrophobic and Superoleophilic Nanofibrous Mats with Controllable Pore Sizes for Efficient Oil/Water Separation.

Langmuir, 32(39), 9960–9966. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b02500>

- Sui, X., Feng, X., Di Luca, A., Van Blitterswijk, C. A., Moroni, L., Hempenius, M. A., & Vancso, G. J. (2013). Poly(N-isopropylacrylamide)-poly(ferrocenylsilane) dual-responsive hydrogels: Synthesis, characterization and antimicrobial applications. *Polymer Chemistry*, 4(2), 337–342. <https://doi.org/10.1039/c2py20431b>
- Tang, X., Si, Y., Ge, J., Ding, B., Liu, L., Zheng, G., Luo, W., & Yu, J. (2013). In situ polymerized superhydrophobic and superoleophilic nanofibrous membranes for gravity driven oil-water separation. *Nanoscale*, 5(23), 11657–11664. <https://doi.org/10.1039/c3nr03937d>
- Tanudjaja, H. J., Hejase, C. A., Tarabara, V. V., Fane, A. G., & Chew, J. W. (2019). Membrane-based separation for oily wastewater: A practical perspective. *Water Research*, 156, 347–365. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.03.021>
- Tian, Y., Wu, M., Liu, R., Li, Y., Wang, D., Tan, J., Wu, R., & Huang, Y. (2011). Electrospun membrane of cellulose acetate for heavy metal ion adsorption in water treatment. *Carbohydrate Polymers*, 83(2), 743–748. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.08.054>
- Tomal, W., & Ortyl, J. (2020). Water-soluble photoinitiators in biomedical applications. *Polymers*, 12(5), 1–30. <https://doi.org/10.3390/POLYM12051073>
- Vihola, H., Laukkanen, A., Valtola, L., Tenhu, H., & Hirvonen, J. (2005). Cytotoxicity of thermosensitive polymers poly(N-isopropylacrylamide), poly(N-vinylcaprolactam) and amphiphilically modified poly(N-vinylcaprolactam). *Biomaterials*, 26(16), 3055–3064. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.09.008>
- Wang, X., Zhang, K., Yang, Y., Wang, L., Zhou, Z., Zhu, M., Hsiao, B. S., & Chu, B. (2010). Development of hydrophilic barrier layer on nanofibrous substrate as composite membrane via a facile route. *Journal of Membrane Science*, 356(1–2), 110–116. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.03.039>
- Wang, Y., Lai, C., Hu, H., Liu, Y., Fei, B., & Xin, J. H. (2015). Temperature-responsive nanofibers for controllable oil/water separation. *RSC Advances*, 5(63), 51078–51085. <https://doi.org/10.1039/c5ra08851h>
- Wu, J., Wei, W., Zhao, S., Sun, M., & Wang, J. (2017). Fabrication of highly underwater oleophobic textiles through poly(vinyl alcohol) crosslinking for oil/water separation: the effect of surface wettability and textile type. *Journal of Materials Science*, 52(2), 1194–1202. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0415-5>
- Yagci, Y., Jockusch, S., & Turro, N. J. (2010). Photoinitiated polymerization: Advances, challenges, and opportunities. *Macromolecules*, 43(15), 6245–6260. <https://doi.org/10.1021/ma1007545>
- Yang, S., Si, Y., Fu, Q., Hong, F., Yu, J., Al-Deyab, S. S., El-Newehy, M., & Ding, B. (2014). Superwetting hierarchical porous silica nanofibrous membranes for oil/water microemulsion separation. *Nanoscale*, 6(21), 12445–12449. <https://doi.org/10.1039/c4nr04668d>

- Yue, X., Li, Z., Zhang, T., Yang, D., & Qiu, F. (2019). Design and fabrication of superwetting fiber-based membranes for oil/water separation applications. *Chemical Engineering Journal*, 364(January), 292–309. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.149>
- Zhang, J., Pan, X., Xue, Q., He, D., Zhu, L., & Guo, Q. (2017). Antifouling hydrolyzed polyacrylonitrile/graphene oxide membrane with spindle-knotted structure for highly effective separation of oil-water emulsion. *Journal of Membrane Science*, 532(March), 38–46. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.03.004>
- Zhang, J., Xue, Q., Pan, X., Jin, Y., Lu, W., Ding, D., & Guo, Q. (2017). Graphene oxide/polyacrylonitrile fiber hierarchical-structured membrane for ultra-fast microfiltration of oil-water emulsion. *Chemical Engineering Journal*, 307, 643–649. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.124>
- Zhang, L., Menkhaus, T. J., & Fong, H. (2008). Fabrication and bioseparation studies of adsorptive membranes/felts made from electrospun cellulose acetate nanofibers. *Journal of Membrane Science*, 319(1–2), 176–184. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.03.030>
- Zhang, Y., Liu, F., Lu, Y., Zhao, L., & Song, L. (2013). Investigation of phosphorylated TiO₂-SiO₂ particles/polysulfone composite membrane for wastewater treatment. *Desalination*, 324, 118–126. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.06.007>
- Zhao, J., Wang, W., Ye, C., Li, Y., & You, J. (2018). Gravity-driven ultrafast separation of water-in-oil emulsion by hierarchically porous electrospun Poly(L-lactide) fabrics. *Journal of Membrane Science*, 563(April), 762–767. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.06.053>
- Zhou, W., He, J., Cui, S., & Gao, W. (2011). Studies of electrospun cellulose acetate nanofibrous membranes. *Open Materials Science Journal*, 5, 51–55. <https://doi.org/10.2174/1874088X01105010051>
- Zuo, K., Wang, K., DuChanois, R. M., Fang, Q., Deemer, E. M., Huang, X., Xin, R., Said, I. A., He, Z., Feng, Y., Shane Walker, W., Lou, J., Elimelech, M., Huang, X., & Li, Q. (2021). Selective membranes in water and wastewater treatment: Role of advanced materials. *Materials Today*, 50(November), 516–532. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2021.06.013>

TEŞEKKÜR

Danışmanım Prof. Dr. Güldemet BAŞAL BAYRAKTAR'a yüksek lisans öğrenimime gösterdiği katkılarından dolayı teşekkür ederim. Yönlendirmesiyle bu tez çalışmasında bulunmama ve TÜBİTAK projesinde araŐtırmacı olmama vesile olan hocam Prof. Dr. Oğuz BAYRAKTAR'a teşekkür ederim.

Bu tez çalıŐmasını 119M355 numaralı 1001 projesi ile destekleyen TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Fikirlerini nemsediğim meslektaŐım Kimya Mühendisi Mert Can HENDEKCI'ye gösterdiği manevi desteği ve bilimsel katkıları için teşekkür ederim.

Tez dönemimde kaybettiğim canım dedeciğim Yücel YILMAZ'a hayatım boyunca minnettar kalacağım. Tüm ğrenim hayatım boyunca bana hep inanıp destekleyen, uzakta olsalar da daima yanımda hissettiğim canım aileme ve arkadaŐlarıma çok teşekkür ederim.

12/05/2022

Nur ORAL

ÖZGEÇMİŞ

Nur ORAL

Adres:

E-posta:

KİŞİSEL BİLGİLER

Doğum Tarihi:

Medeni Hali:

Sürücü Belgesi: B Sınıfı

EĞİTİM BİLGİLERİ

09.2018-02.2022 Biyoteknoloji A.B.D., Ege Üniversitesi, Yüksek Lisans

09.2012-06.2017 Kimya Mühendisliği, Ege Üniversitesi, Lisans

YABANCI DİL

İngilizce: İleri seviye

BİLGİSAYAR BECERİLERİ

Microsoft Office (Word, Excel, Powerpoint)

AutoCAD

Image J.

Matlab

Minitab

Design Expert

İŞ VE STAJ DENEYİMLERİ

- 11.2019-05.2022** TÜBİTAK 1001 Bursiyeri, Ege Üniversitesi
08.2016-09.2016 Stajyer, Şişecam Oxyvit Kimyasallar Grubu, Mersin
07.2015-08.2015 Stajyer, ÇİMSA, Mersin

PROJELER/BURSLAR

- TÜBİTAK 1001 Projesi, 2019-2022, *Yağ-Su Ayrımında Kullanılmak Üzere Sıcaklık Duyarlı Akıllı Membran Geliştirilmesi*
- Sözlü Sunum, 2021, *A nanocomposite structure for oil/water separation*, V. International Ege Composite Materials Symposium, Antalya
- Sözlü Sunum, 2021, *A hydrophilic/hydrophobic composite structure for water harvesting from the air*, XVth International İzmir Textile and Apparel Symposium, İzmir
- Diploma Projesi, 2017, *Bisfenol A'nın (BPA) Sono Fenton Oksidasyonunun Parametrik İncelenmesi*

İLGİ ALANLARI

Membran Teknolojileri, Malzeme Bilimi, Biyoteknoloji, Doğal Ürün Geliştirme Teknolojileri, Elektro Lif Çekim & Elektro Püskürtme, Enkapsülasyon