



T.C.
NECMETTİN ERBAKAN NİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



FONKSİYONELLEŞTİRİLMİŞ GRAFEN
OKSİT KATKILI KOMPOZİT
MEMBRANLARIN SU ARITIMINDAKİ
PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ

Betül KARA

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Biyoteknoloji Anabilim Dalı

Haziran-2022
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Betül Kara tarafından hazırlanan “Fonksiyonelleştirilmiş Grafen Oksit Katkılı Kompozit Membranların Su Arıtımındaki Performanslarının İncelenmesi” adlı tez çalışması 26/07/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoteknoloji Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Doç.Dr. Önder ALICI

.....

Danışman

Dr.Öğr.Üyesi İlker AKIN

.....

Üye

Dr.Öğr.Üyesi Faysal SELİMOĞLU

.....

Üye

Unvanı Adı SOYADI

.....

Üye

Unvanı Adı SOYADI

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun .../.../20.. gün vesayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. İbrahim KALAYCI
FBE Müdürü

Bu tez çalışması TÜBİTAK tarafından 117Y435 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Betül KARA

Tarih:

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ FONKSİYONELLEŞTİRİLMİŞ GRAFEN OKSİT KATKILI KOMPOZİT MEMBRANLARIN SU ARITIMINDAKİ PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ

Betül KARA

**Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Biyoteknoloji Anabilim Dalı**

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi İlker AKIN

2022, 110 Sayfa

Jüri

Dr. Öğr. Üyesi İlker AKIN

Doç. Dr. Önder ALICI

Dr. Öğr. Üyesi Faysal SELİMOĞLU

Temiz su ihtiyacının sağlanması 21. yüzyılın ve Avrupa Öngörü Platformu eylem planının öncelikli konularından (Çevre Teknolojileri Yol Haritası 2020, Entegre Su Yönetimi) birisi olup su temininde ileri teknolojilerin kullanılması ve geliştirilmesi önem arz etmektedir. Membran teknolojisi su arıtımı için yüksek seçicili ve verimlilikte yaygın olarak kullanılan bir teknolojidir. Günümüzde su arıtımı için uygun ve ekonomik bir teknoloji olarak kullanılmakta ancak membran teknolojisinin etkinliğine, performans verimliliğine ve ekonomikliğine etki eden mekanik kararlılığı ve membran yüzeyinin kirlenmesi gibi önemli parametreler vardır. Bu dezavantajlarını bertaraf etmek için son yıllarda nanomalzemelerin üretimindeki gelişmeler sayesinde karbon bazlı nanomalzemelerin membran teknolojisine dahil edilmesi sağlanmıştır.

Bu proje; Çevre ve Sürdürülebilir Kalkınma Ajansının son raporunda belirttiği üzere “Ülkemizde mevcut arıtma teknolojilerinin sürdürülebilir gelişme kavramı çerçevesinde gelecekte öngörülecek deşarj limitlerini sağlamanın mümkün olmadığı görülmektedir. Mevcut arıtma teknolojileri dünyada gelinen arıtma teknoloji ve yaklaşımlarının oldukça gerisinde kaldığımızı, su kaynaklarının korunması ve atık su arıtımda mutlaka yeni teknolojiler doğrultusunda yeniden tasarlanması ve “temiz su üretim teknolojileri” kavramı dahilinde yeni teknolojik uygulamaların hayata geçirilmesi zorunludur” ifadesine yeni bir bakış açısı, kaynak ve veri sağlamaktadır. Projede grafen oksit (GO) ve farklı molekül boyutlarına sahip α -, β -, γ -Siklodekstrinler(x-SDs) ile fonksiyonlandırılmış grafen oksit elde edilerek yapısal ve morfolojik karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kompozit malzemenin farklı oranlarda polimer matrisi (PSf) içerisinde homojen bir şekilde dağıtılıp, destek malzemesi üzerine kaplanmasıyla yeni nesil kompozit membranlar oluşturulmuştur. Kompozit membran performans testlerinin; su geçirgenliği, akı geri kazanım oranı, bovin serum albümin/ovalbünin kullanarak kirlilik testleri ve arsenik giderimi Prosesstechnik GmbH pres masaüstü membran

pilot sisteminde her bir kompozit membran için karşılaştırılarak araştırılmış ve Emet-Kütahya bölgesinden temin edilen gerçek su numunesinde membranların performansı incelenmiştir. Bu projenin önemli çıktıları; polimer destek içinde grafen ve modifiye grafen temelli malzemeler (iGO/x-SDs) kullanarak performansı yüksek membran tasarlanmıştır. Bu sayede, gerçek su numunelerinin arıtma işlemlerinde; GO ve iGO/x-SDs (x: α, β, γ) katkıli kompozit membranlarla gerçekleştirilmesi, membran teknolojileri alanında bilgi birikiminin sağlanması, membran ve malzeme teknolojileri alanında bilim insanı yetiştirilmesine katkı sağlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Arsenik, Grafen, Grafen oksit, Membran, Su arıtımı, α, β, γ - Siklodekstrin

ABSTRACT

MS/Ph.D THESIS

THE PERFORMENCE OF FUNCTIONALIZED GRAPHENE OXIDE DOPED COMPOSITE MEMBRANES IN WATER TREATMENT

Betül KARA

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF NECMETTİN ERBAKAN UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE / DOCTOR OF PHILOSOPHY
IN BIOTECHNOLOGY**

Advisor: Dr. Öğr. Üyesi İlker AKIN

2022, 110 Pages

Jury

Dr. Öğr. Üyesi İlker AKIN

Doç. Dr. Önder ALICI

Dr. Öğr. Üyesi Faysal SELİMOĞLU

Providing the need for clean water is one of the primary issues of the 21st century and The European Foresight Platform action plan (Environmental Technologies Roadmap 2020, Integrated Water Management), and it is important to use and develop advanced technologies in water supply. Membrane technology is a highly selective and efficient technology for water treatment. Today, it is used as a suitable and economical technology for water treatment, but there are important parameters such as mechanical stability and contamination of the membrane surface that affect the efficiency, performance efficiency and economy of membrane technology. To overcome these disadvantages, thanks to the developments in the production of nanomaterials in recent years, carbon based nanomaterials have been included in membrane technology.

This project; As stated in the last report of the Environment and Sustainable Development Agency, “It is not possible for the existing treatment technologies in our country to meet future discharge limits within the framework of the sustainable development concept. The current treatment technologies provide a new perspective, resources and data to the expression of “New technological applications must be implemented within the concept of clean water production technologies” and the redesign of water resources and the design of water in waste water treatment. In the project, structural and morphological characterization processes were performed by obtaining graphene oxide (GO) and graphene oxide functionalized with α -, β -, γ -Cyclodextrins (x-SDs) having different molecular sizes.

A new generation of composite membranes were created by distributing the obtained composite material homogeneously in different proportions of polymer matrix (PSf) and covering it on the backing

material. Composite membrane performance tests; water permeability, flux recovery rate, pollution tests using bovine serum albumin/ovalbumin and arsenic removal were investigated by comparing them for each composite membrane in the Prozesstechnik GmbH press desktop membrane pilot system and the performance of the membranes in the real water sample obtained from the Emet-Kütahya region was investigated. The important outputs of this project are; A high performance membrane is designed using graphene and modified graphene based materials (iGO/x-SDs) in the polymer support. Thus, in the treatment processes of real water samples; It has contributed to the realization of GO and iGO/x-SDs (x: α , β , γ) with composite membranes, providing knowledge in the field of membrane technologies, and training of scientists in the field of membrane and material technologies.

Keywords: Arsenic, Membrane, Graphene, Graphene oxide, Water treatment, α -, β -, γ - Cyclodextrin

ÖNSÖZ

Bu proje, Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Fakültesi Biyoteknoloji Bölümü, Öğretim Üyesi Dr. Öğr. Üy. İlker AKIN yönetiminde hazırlanarak Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) sunulmuş ve Çevre, Atmosfer, Yer ve Deniz Bilimleri Araştırma Destek Grubu (ÇAYDAG) tarafından **117Y435** no'lu proje olarak desteklenmiştir. Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na vermiş olduğu destekten dolayı sonsuz teşekkür ederiz.

Bu çalışmada, farklı oranlarda GO, iGO/ α -SDs, iGO/ β -SDs ve iGO/ γ -SDs malzemeleri içeren PSf-GO, PSf-iGO/ α -SDs, PSf-iGO/ β -SDs ve PSf-iGO/ γ -SDs kompozit membranlar hazırlanmış ve bunların gözenekli destek tabaka malzeme üzerine kaplanması ile mekanik kararlı yüksek geçirgenli ve kirlenmeye karşı membran aktif tabakası minimize edilen nanomalzeme destekli membranlar geliştirilmiştir. Nanomalzeme destekli membranların hazırlanması sırasında GO, iGO/ α -SDs, iGO/ β -SDs ve iGO/ γ -SDs'in polisülfon karışım matrisi içerisindeki oranı ve dağılımı optimize edilerek, kompozit membranının performansı ve yapısal kararlılıkları ayrı ayrı optimize edilmiştir. Optimize edilen membranların yeraltı su arıtımı için test edilmiştir.

Bu proje çalışmasının bir kısmı Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Fakültesi Biyoteknoloji Bölümünde Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoteknoloji Anabilim Dalında, Yasemin NADAS tarafından Yüksek Lisans Tezi olarak yapılmaya devam edilmektedir.

Ayrıca, çalışmaların gerçekleştirildiği Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Fakültesi ve Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne de verdiği alt yapı desteğinden dolayı teşekkürü bir borç biliriz.

Betül KARA
KONYA-2022

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	iii
ÖNSÖZ	v
TABLolar LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	viii
KISALTMALAR.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
1.2. Membran Tipleri	3
1.2.1 Nanomalzeme Destekli Membranlar	5
1.2.2 Karbon Nanomalzemeler	6
2. KAYNAKAR AŞTIRMASI.....	8
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	19
3.1 Kullanılan Gereçler	19
3.2 Grafen oksit (GO) ve fonksiyonelleştirilmiş grafen oksit malzeme (GO/x-SDs; x: α -, β -, γ -) sentezi ve karakterizasyonu	21
3.2.1 GO sentezi ve karakterizasyonu	21
3.2.2 Fonksiyonelleştirilmiş grafen oksit malzeme (GO/x-SDs; x: α -, β -, γ -) sentezi ve karakterizasyonu	24
3.3 GO ve iGO/x-SDs (x: α -, β -, γ -) katkılı polisulfon(PSf) kompozit membran hazırlanması ve karakterizasyonu	26
3.3.1 GO ve GO/x-SDs (x: α -, β - ve γ -) katkılı polisulfon(PSf) kompozit membran hazırlanması	26
3.3.2 Hazırlanan kompozit membranların karakterizasyonu	27
3.3.3 Membran Performans Çalışmaları.....	27
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	30
4.1 GO karakterizasyonu.....	30
4.2 Fonksiyonelleştirilmiş grafen oksit malzeme (GO/x-SDs; x: α -, β -, γ) karakterizasyonu	33
4.3 PSf-GO ve PSf-iGO/x-SDs(x: α -, β -, γ) kompozit membranların karakterizasyonları.	37
4.4 Membran Performans Çalışmaları Sonuçları	57
4.4.1 Kirlilik Direnci Testleri.....	58
4.4.2 Tuz Reddetme Çalışması	75
4.4.3 Gerçek Su Numunesi Denemeleri.....	80
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	85
KAYNAKLAR.....	88

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2. 1. Sulu çözeltilerde pH'a bağlı olarak bulunan arsenat/arsenit türlerinin gösterimi	9
Tablo 3. 1. Kullanılan cihazlar ve kullanım amaçları	19
Tablo 3. 2. Kullanılan kimyasal maddeler ve kullanım amaçları.....	20
Tablo 4. 1. GO için XPS ile ölçülen elementel bileşim oranları	33
Tablo 4. 2. iGO/x-SD (x: α , β ve γ) XPS ile ölçülen elementel bileşimi	36
Tablo 4. 3. Farklı oranlardaki (%w/w: 0.1, 0.3, 0.5 ve 1)PSf-GO, PSf-iGO/ α -SDs, PSf-iGO/ β -SDs ve PSf-iGO/ γ -SDs kompozit membranlarının Guerout–Elford–Ferry denklemine göre farklı sürelerdeki saf suya karşı gözenek boyutu değerleri	39
Tablo 4. 4. Farklı oranlardaki PSf-GO, PSf-iGO/ α -SDs, PSf-iGO/ β -SDs ve PSf-iGO/ γ -SDs kompozit membranların yüzey temas açısı ölçüm değerleri(θ)	50
Tablo 4. 5. Farklı oranlardaki PSf-GO, PSf-iGO/ α -SDs, PSf-iGO/ β -SDs ve PSf-iGO/ γ -SDs kompozit membranların roughness (pürüzlülük) değerleri.....	56
Tablo 4. 6. Farklı oranlardaki (%w/w: 0.1, 0.3, 0.5 ve 1) iGO/x-SDs kompozit katılmış kompozit membranların su tutma kapasite değerleri.....	57
Tablo 4. 7. Farklı miktarlarda sırasıyla % 0.1, 0.3, 0.5 ve 1 oranlarında GO, iGO/ α -SDs, iGO/ β -SDs ve iGO/ γ -SDs kompozit malzeme içeren PSf-GO, PSf-iGO/ α -SDs, PSf-iGO/ β -SDs ve PSf-iGO/ γ -SDs kompozit membranların süre ile BSA reddetme değerleri(%).	60
Tablo 4. 8. Farklı miktarlarda sırasıyla % 0.1, 0.3, 0.5 ve 1 oranlarında GO, iGO/ α -SDs, iGO/ β -SDs ve iGO/ γ -SDs kompozit malzeme içeren PSf-GO, PSf-iGO/ α -SDs, PSf-iGO/ β -SDs ve PSf-iGO/ γ -SDs kompozit membranların süre ile Ovalbumin reddetme değerleri(%).	64
Tablo 4. 9. Farklı miktarlarda sırasıyla % 0.1, 0.3, 0.5 ve 1 oranlarında GO içeren PSf-GO kompozit membranların süre ile BSA kirlilik dirençlerinin değerleri değişimi	66
Tablo 4. 10. Farklı miktarlarda sırasıyla % 0.1, 0.3, 0.5 ve 1 oranlarında iGO/ α -SDs içeren PSf-iGO/ α -SDs kompozit membranların süre ile BSA kirlilik dirençlerinin değerleri değişimi.	67
Tablo 4.11. Farklı miktarlarda sırasıyla % 0.1, 0.3, 0.5 ve 1 oranlarında iGO/ β -SDs içeren PSf-iGO/ β -SDs kompozit membranların süre ile BSA kirlilik dirençlerinin değerleri değişimi.	68
Tablo 4. 12. Farklı miktarlarda sırasıyla % 0.1, 0.3, 0.5 ve 1 oranlarında iGO/ γ -SDs içeren PSf-iGO/ γ -SDs kompozit membranların süre ile BSA kirlilik dirençlerinin değerleri değişimi.....	69
Tablo 4. 13. Farklı miktarlarda sırasıyla % 0.1, 0.3, 0.5 ve 1 oranlarında GO içeren PSf-GO kompozit membranların süre ile Ovalbumin kirlilik dirençlerinin değerleri değişimi	71
Tablo 4. 14. Farklı miktarlarda sırasıyla % 0.1, 0.3, 0.5 ve 1 oranlarında iGO/ α -SDs içeren PSf-iGO/ α -SDs kompozit membranların süre ile Ovalbumin kirlilik dirençlerinin değerleri değişimi	72
Tablo 4. 15. Farklı miktarlarda sırasıyla % 0.1, 0.3, 0.5 ve 1 oranlarında iGO/ β -SDs içeren PSf-iGO/ β -SDs kompozit membranların süre ile Ovalbumin kirlilik dirençlerinin değerleri değişimi	73
Tablo 4. 16. Farklı miktarlarda sırasıyla % 0.1, 0.3, 0.5 ve 1 oranlarında iGO/ γ -SDs içeren PSf-iGO/ γ -SDs kompozit membranların süre ile Ovalbumin kirlilik dirençlerinin değerleri değişimi.....	74
Tablo 4. 17. Farklı miktarlarda sırasıyla % 0.1, 0.3, 0.5 ve 1 oranlarında GO, iGO/ α -SDs, iGO/ β -SDs ve iGO/ γ -SDs kompozit malzeme içeren PSf-GO, PSf-iGO/ α -SDs, PSf-iGO/ β -SDs ve PSf-iGO/ γ -SDs kompozit membranların 4 bar basınçtaki tuz reddetme oranı değerleri(%)	79
Tablo 4. 18. Doğal su numunesi kompozisyonu (Emet/Kütahya)(pH:7,6).....	80
Tablo 4. 19. %1 GO, iGO/ α -SDs, iGO/ β -SDs ve iGO/ γ -SDs içeren kompozit membranların farklı basınçlarda arsenik giderimi(%) üzerine etkisinin incelenmesi.....	81
Tablo 4. 20. %1 GO, iGO/ α -SDs, iGO/ β -SDs ve iGO/ γ -SDs içeren kompozit membranların farklı pH değerlerinde arsenik giderimi(%) üzerine etkisi	83
Tablo 4. 21. Gerçek su numunesinde arsenik giderim değerleri	84

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1. 1. Membranların genel şematik bir gösterimi.....	3
Şekil 1. 2. Membran çeşitleri ve ayırma yöntemleri.....	4
Şekil 1. 3. Bazı karbon nanomalzemelerin şematik yapısı	6
Şekil 2. 1. Membran yapısında kullanılan karbon tabanlı malzemeler.....	11
Şekil 2. 2. GO ilavesiyle membran oluşumunun şematik olarak gösterimi.....	12
Şekil 2. 3. uGNM'nin (a) Dijital görüntüsü, (b) İşlem görmemiş GO şematik görünümü, (c) Tabakalar arasındakı gözeneklerden su moleküllerinin geçişinin şematik gösterimi	13
Şekil 2. 4. uGNM 'nin farklı iyon türlerini içeren tuzları reddetme performansı.....	13
Şekil 2. 5. % 1-GO içeren PES/GO kompozit membranın dijital görüntüsü.....	14
Şekil 2. 6. PES-GO membranın oluşumunun şematik gösterimi.....	14
Şekil 2. 7. GO'in AFM (A,B), SEM (C,D) and TEM (E,F)görüntüleri	15
Şekil 2. 8. PSf-rGO/PANI Kompozit membran hazırlamanın şematik gösterimi	16
Şekil 2. 9. α -, β - ve γ - siklodekstrinlerin moleküler boyutları	17
Şekil 3. 1. Grafen oksit yapısının sentez şemasının şematik gösterimi	21
Şekil 3. 2. GO sentezi. A) Ön oksitleme basamağı, B) Oksitleme aşaması C) Saflaştırma basamağı D) Kurutma basamağı.....	23
Şekil 3. 3. İndirgenmiş grafen oksit/siklodekstrin (iGO/x-SD; x: α , β , γ) yapılarının sentez şemasının şematik gösterimi	24
Şekil 3. 4. İndirgenmiş grafen oksit/siklodekstrin (iGO/x-SD; x: α , β , γ) eldesine ait hazırlama basamakları. Grafen oksit dispersiyonu ve x-SD (x: α , β , γ) çözeltilerinin hazırlanması (A), Reaksiyonun ortamı ve şartlarının ayarlanması (B), Vakum altında süzme (C)	25
Şekil 3. 5. GO ve iGO/x-SDs; x: α , β , γ katkılı polisulfon(PSf) kompozit membran hazırlanmasının şematik gösterimi	26
Şekil 3. 6. Prozesstechnik GmbH pres masaüstü membran pilot sisteminin genel görünümü	28
Şekil 3. 7. Membran performans çalışmaları şematik gösterimi	29
Şekil 4. 1. GO A) dispersiyonun fotoğrafı B) UV-Vis spektrumu	30
Şekil 4. 2. GO'ya ait TGA eğrisi.....	31
Şekil 4. 3. GO'ya ait FT-IR spektrumu	31
Şekil 4. 4. GO'ya ait Raman spektrumu.....	32
Şekil 4. 5. GO'ya ait tam aralık XPS spektrum.....	32
Şekil 4. 6. GO'ya ait A) TEM, B) SEM ve C) AFM görüntüleri.....	33
Şekil 4. 7. iGO/x-SD (x= α , β , γ)'ya ait A) Çözelti fotoğrafları B)UV-Vis spektrumları	34
Şekil 4. 8. iGO/x-SD (x: α , β ve γ) (A) ve α , β ve γ -SD'e (B) ait FT-IR spektrumları	34
Şekil 4. 9. iGO/x-SD (x: α , β ve γ) ait Raman spektrumları (A), iGO/x-SD (x= α , β , γ)'ye ait TGA eğrileri (B)	35
Şekil 4. 10. iGO/x-SD (x: α , β , γ)'ye ait tam aralık XPS spektrumları	36
Şekil 4. 11. iGO/ α -CD, iGO/ β -CD ve iGO/ γ -CD'ya ait A) TEM B) SEM ve C) AFM görüntüleri	37
Şekil 4. 12. Farklı oranlardaki PSf-GO, PSf-iGO/ α -SDs, PSf-iGO/ β -SDs ve PSf-iGO/ γ -SDs kompozit membranların porozite değerleri	38
Şekil 4. 13. PSf-GO, PSf-iGO/ α -SDs, PSf-iGO/ β -SDs ve PSf-iGO/ γ -SDs kompozit membranlarının Guerout–Elford–Ferry denklemine göre farklı sürelerdeki saf su ya karşı gözenek boyutu değişim değerleri.....	38
Şekil 4. 14. % 0.1 GO katkılı PSf-GO kompozit membran SEM görüntüleri; a-b : membran yüzey görüntüleri, c-d : membran kesit görüntüleri.....	41
Şekil 4. 15. % 0.3 GO katkılı PSf-GO kompozit membran SEM görüntüleri; a-b : membran yüzey görüntüleri, c-d : membran kesit görüntüleri.....	41
Şekil 4. 16. % 0.5 GO katkılı PSf-GO kompozit membran SEM görüntüleri; a-b: membran yüzey görüntüleri, c-d: membran kesit görüntüleri.....	42

Şekil 4. 17. % 1 GO katkılı PSf-GO kompozit membran SEM görüntüleri; a-b: membran yüzey görüntüleri, c-d: membran kesit görüntüleri.....	42
Şekil 4. 18. % 0.1 iGO/ α -SDs katkılı PSf-iGO/ α -SDs kompozit membran SEM görüntüleri; a- b: membran yüzey görüntüleri, c-d: membran kesit görüntüleri	43
Şekil 4. 19. % 0.3 iGO/ α -SDs katkılı PSf-iGO/ α -SDs kompozit membran SEM görüntüleri; a- b: membran yüzey görüntüleri, c-d: membran kesit görüntüleri	43
Şekil 4. 20. % 0.5 iGO/ α -SDs katkılı PSf-iGO/ α -SDs kompozit membran SEM görüntüleri; a- b: membran yüzey görüntüleri, c-d: membran kesit görüntüleri	44
Şekil 4. 21. % 1 iGO/ α -SDs katkılı PSf-iGO/ α -SDs kompozit membran SEM görüntüleri; a-b: membran yüzey görüntüleri, c-d: membran kesit görüntüleri.....	44
Şekil 4. 22. % 0.1 iGO/ β -SDs katkılı PSf-iGO/ β -SDs kompozit membran SEM görüntüleri; a- b: membran yüzey görüntüleri, c-d: membran kesit görüntüleri	45
Şekil 4. 23. % 0.3 iGO/ β -SDs katkılı PSf-iGO/ β -SDs kompozit membran SEM görüntüleri; a- b: membran yüzey görüntüleri, c-d: membran kesit görüntüleri	46
Şekil 4. 24. % 0.5 iGO/ β -SDs katkılı PSf-iGO/ β -SDs kompozit membran SEM görüntüleri; a- b: membran yüzey görüntüleri, c-d: membran kesit görüntüleri	46
Şekil 4. 25. % 1 iGO/ β -SDs katkılı PSf-iGO/ β -SDs kompozit membran SEM görüntüleri; a-b: membran yüzey görüntüleri, c-d: membran kesit görüntüleri.....	47
Şekil 4. 26. % 0.1 iGO/ γ -SDs katkılı PSf-iGO/ γ -SDs kompozit membran SEM görüntüleri; a- b: membran yüzey görüntüleri, c-d: membran kesit görüntüleri.....	48
Şekil 4. 27. % 0.3 iGO/ γ -SDs katkılı PSf-iGO/ γ -SDs kompozit membran SEM görüntüleri; a- b: membran yüzey görüntüleri, c-d: membran kesit görüntüleri	48
Şekil 4. 28. % 0.5 iGO/ γ -SDs katkılı PSf-iGO/ γ -SDs kompozit membran SEM görüntüleri; a- b: membran yüzey görüntüleri, c-d: membran kesit görüntüleri.....	49
Şekil 4. 29. % 1 iGO/ γ -SDs katkılı PSf-iGO/ γ -SDs kompozit membran SEM görüntüleri; a-b: membran yüzey görüntüleri, c-d: membran kesit görüntüleri.....	49
Şekil 4. 30. A)PSf-GO, B)PSf-iGO/ α -SDs, C)PSf-iGO/ β -SDs ve D)PSf-iGO/ γ -SDs kompozit membranların yüzey temas açısı ölçüm görüntüleri; a,b,c,d, sırasıyla % 0.1, 0.3, 0.5, 1 oranlarında GO, iGO/ α -SDs, iGO/ β -SDs ve iGO/ γ -SDs kompozit malzeme miktarları	51
Şekil 4. 31. PSf-GO kompozit membranların 2D ve 3D AFM görüntüleri; a, b, c ve d sırasıyla %0.1,%0,3, %0.5 ve % 1 PSf-GO	52
Şekil 4. 32. PSf-iGO/ α -SDs kompozit membranların 2D ve 3D AFM görüntüleri; a, b, c ve d sırasıyla %0.1,%0,3, %0.5 ve % 1 PSf-iGO/ α -SDs	53
Şekil 4. 33. PSf-iGO/ β -SDs kompozit membran AFM görüntüleri; a, b, c ve d sırasıyla %0.1,%0,3, %0.5 ve % 1 PSf-iGO/ β -SDs	54
Şekil 4. 34. PSf-iGO/ γ -SDs kompozit membran AFM görüntüleri; a, b, c ve d sırasıyla %0.1,%0,3, %0.5 ve % 1 PSf-iGO/ β -SDs	55
Şekil 4. 35. PSf-GO, PSf-iGO/ α -SDs, PSf-iGO/ β -SDs ve PSf-iGO/ γ -SDs kompozit membranların süre ile saf su akı değerleri değişimi	58
Şekil 4. 36. Farklı miktarlarda sırasıyla % 0.1, 0.3, 0.5 ve 1 oranlarında GO, iGO/ α -SDs, iGO/ β -SDs ve iGO/ γ -SDs kompozit malzeme içeren PSf-GO, PSf-iGO/ α -SDs, PSf-iGO/ β -SDs ve PSf-iGO/ γ -SDs kompozit membranların süre ile BSA reddetme akı değerleri değişim	60
Şekil 4. 37. % 0.1oranında GO, iGO/ α -SDs, iGO/ β -SDs ve iGO/ γ -SDs kompozit malzeme içeren PSf-GO, PSf-iGO/ α -SDs, PSf-iGO/ β -SDs ve PSf-iGO/ γ -SDs kompozit membranların süre ile BSA reddetme değerleri değişimi	61
Şekil 4. 38. % 0.3 oranında GO, iGO/ α -SDs, iGO/ β -SDs ve iGO/ γ -SDs kompozit malzeme içeren PSf-GO, PSf-iGO/ α -SDs, PSf-iGO/ β -SDs ve PSf-iGO/ γ -SDs kompozit membranların süre ile BSA reddetme değerleri değişimi	61
Şekil 4. 39. % 0.5 oranında GO, iGO/ α -SDs, iGO/ β -SDs ve iGO/ γ -SDs kompozit malzeme içeren PSf-GO, PSf-iGO/ α -SDs, PSf-iGO/ β -SDs ve PSf-iGO/ γ -SDs kompozit membranların süre ile BSA reddetme değerleri değişimi	61
Şekil 4. 40. % 1 oranında GO, iGO/ α -SDs, iGO/ β -SDs ve iGO/ γ -SDs kompozit malzeme içeren PSf-GO, PSf-iGO/ α -SDs, PSf-iGO/ β -SDs ve PSf-iGO/ γ -SDs kompozit membranların süre ile BSA reddetme değerleri değişimi	62

Şekil 4. 41. Farklı miktarlarda sırasıyla; % 0.1, 0.3, 0.5 ve 1 oranlarında GO, iGO/ α -SDs, iGO/ β -SDs ve iGO/ γ -SDs kompozit malzeme içeren PSf-GO, PSf-iGO/ α -SDs, PSf-iGO/ β -SDs ve PSf-iGO/ γ -SDs kompozit membranların süre ile Ovalbumin reddetme akı değerleri değişimi.....	62
Şekil 4. 42. % 0.1 oranında GO, iGO/ α -SDs, iGO/ β -SDs ve iGO/ γ -SDs kompozit malzeme içeren PSf-GO, PSf-iGO/ α -SDs, PSf-iGO/ β -SDs ve PSf-iGO/ γ -SDs kompozit membranların süre ile Ovalbumin reddetme değerleri değişimi	63
Şekil 4. 43. % 0.3 oranında GO, iGO/ α -SDs, iGO/ β -SDs ve iGO/ γ -SDs kompozit malzeme içeren PSf-GO, PSf-iGO/ α -SDs, PSf-iGO/ β -SDs ve PSf-iGO/ γ -SDs kompozit membranların süre ile Ovalbumin reddetme değerleri değişimi	63
Şekil 4. 44. % 0.5 oranında GO, iGO/ α -SDs, iGO/ β -SDs ve iGO/ γ -SDs kompozit malzeme içeren PSf-GO, PSf-iGO/ α -SDs, PSf-iGO/ β -SDs ve PSf-iGO/ γ -SDs kompozit membranların süre ile Ovalbumin reddetme değerleri değişimi	63
Şekil 4. 45. % 1 oranında GO, iGO/ α -SDs, iGO/ β -SDs ve iGO/ γ -SDs kompozit malzeme içeren PSf-GO, PSf-iGO/ α -SDs, PSf-iGO/ β -SDs ve PSf-iGO/ γ -SDs kompozit membranların süre ile Ovalbumin reddetme değerleri değişimi	64
Şekil 4. 46. Farklı oranlarda GO içeren PSf-GO kompozit membranların kirlilik direnç değerleri değişimi(BSA için).....	66
Şekil 4. 47. Farklı oranlarda iGO/ α -SDs içeren PSf-iGO/ α -SDs kompozit membranların kirlilik direnç değerleri değişimi(BSA için).....	67
Şekil 4. 48. Farklı oranlarda iGO/ β -SDs içeren PSf-iGO/ β -SDs kompozit membranların kirlilik direnç değerleri değişimi(BSA için).....	68
Şekil 4. 49. Farklı oranlarda iGO/ γ -SDs içeren PSf-iGO/ γ -SDs kompozit membranların kirlilik direnç değerleri değişimi(BSA için).....	69
Şekil 4. 50. Farklı oranlarda GO içeren PSf-GO kompozit membranların kirlilik direnç değerleri değişimi(Ovalbumin için).....	71
Şekil 4. 51. Farklı oranlarda iGO/ α -SDs içeren PSf-iGO/ α -SDs kompozit membranların kirlilik direnç değerleri değişimi(Ovalbumin için).....	72
Şekil 4. 52. Farklı oranlarda iGO/ β -SDs içeren PSf-iGO/ β -SDs kompozit membranların kirlilik direnç değerleri değişimi(Ovalbumin için).....	73
Şekil 4. 53. Farklı oranlarda iGO/ γ -SDs içeren PSf-iGO/ γ -SDs kompozit membranların kirlilik direnç değerleri değişimi(Ovalbumin için).....	74
Şekil 4. 54. Farklı oranlarda GO içeren PSf-GO kompozit membranların farklı basınçlarda tuz reddetme oranlarının değişimi (Basınç: 4-10-15-20 30-40 bar; Tuz çözelti konsantrasyonları: 1000 mg/L).....	76
Şekil 4. 55. Farklı oranlarda iGO/ α -SDs içeren PSf-iGO/ α -SDs kompozit membranların farklı basınçlarda tuz reddetme oranlarının değişimi (Basınç: 4-10-15-20-30-40 bar; Tuz çözelti konsantrasyonları: 1000 mg/L).....	77
Şekil 4. 56. Farklı oranlarda iGO/ β -SDs içeren PSf-iGO/ β -SDs kompozit membranların farklı basınçlarda tuz reddetme oranlarının değişimi (Basınç: 4-10-15-20-30-40 bar; Tuz çözelti konsantrasyonları:1000 mg/L).....	77
Şekil 4. 57. Farklı oranlarda iGO/ γ -SDs içeren PSf-iGO/ γ -SDs kompozit membranların farklı basınçlarda tuz reddetme oranlarının değişimi (Basınç: 4-10-15-20-30-40 bar; Tuz çözelti konsantrasyonları: 1000 mg/L).....	78
Şekil 4. 58. %1 GO, iGO/ α -SDs, iGO/ β -SDs ve iGO/ γ -SDs içeren kompozit membranların gerçek su numunesindeki akı değişiminin incelenmesi	80
Şekil 4. 59. %1 GO, iGO/ α -SDs, iGO/ β -SDs ve iGO/ γ -SDs içeren kompozit membranlarında besleme çözeltilisinin konsantrasyon değişiminin etkisinin incelenmesi	81
Şekil 4. 60. %1 GO, iGO/ α -SDs, iGO/ β -SDs ve iGO/ γ -SDs içeren kompozit membranlarında basınç etkisinin arsenik giderimine etkisinin incelenmesi	82
Şekil 4. 61. %1 GO, iGO/ α -SDs, iGO/ β -SDs ve iGO/ γ -SDs içeren kompozit membranlarında pH etkisinin arsenik giderimine etkisinin incelenmesi	83

KISALTMALAR

CNT	Karbon nanotüp
PES	Polietersülfon
PSF	Polisülfon
PAN	Poliakrilonitril
SA	Selüloz asetat
PA	Poliamid
PVDF	Polivinildenflorür
MWCNT	Çok duvarlı karbon nanotüp
GO	Grafen Oksit
rGO	İndirgenmiş Grafen Oksit
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
İZSU	İzmir Su ve Kanalizasyon İdaresi Genel Müdürlüğü
LIX 63	5,8-dietil-7-hidroksi-6-dodesan oksim
LIX 860-I	5- dodesilsalisilaldoksim
LIX 84-I	2-hidroksi-5-nonilasetofenon oksim
TBP	tri-n-butil fosfat
TOPO	tri-n-oktil fosfin oksit
DBBP	dibütil bütül fosfanat
uGNM	Ultra ince grafen nanofiltrasyon membran
DR 81	Organik boya
SPES	Sülfonlanmış polietersülfon
IEMs	İyon değişim membranları
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
UV-Vis	Ultraviyole Görünür Bölge Spektrofotometre
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
SD	Siklodekstrin
TGA	Termal Gravimetrik Analiz
XPS	X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi
DMF	Dimetilformamid
FT-IR	Fourier dönüşümlü infrared spektroskop

1. GİRİŞ

Son yıllarda ve yakın gelecekte en çok konuşulacak konuların su sorunu ve enerji olacağı bilinmektedir. Dünya nüfusunun hızlı bir şekilde artması, ülkelerin gelişim çabaları, enerji tüketimini ve doğal kaynaklarının tüketimini çok hızlı bir şekilde artırmaktadır. Enerji kaynaklarına alternatif çözümler üretilebilmektedir ancak artan nüfus ile birlikte dünyadaki temiz su kaynakları azalmakta, endüstriyellemenin artmasıyla da sınırlı sayıdaki kaynaklar kirlenmektedir ve suya olan talep de günden güne artmaktadır. Hem tüketimin hem de kirliliğin artması sebebiyle, bu kaynakların geri kazanımı ve çevresel kirliliklerin tespit edilip temizlenmesi gelecek yılların en önemli sorunu olarak görülmekte ve bu sorunun daha ciddi boyutlara ulaşmadan çözümünün araştırılması gerekmektedir. Bu amaçla yapılan çalışmalar;

(i) temiz su kaynaklarının kullanılabilirliğinin artırılması ve (ii) atık suların tekrar kullanıma sunulması üzerinde konvansiyonel arıtım yöntemleri yetersiz kalmıştır. Bu sorunların çözümü için yapılan çalışmalarda membran teknolojisi yaygın olarak kullanılmaktadır. Membran teknolojisi günümüzde; yüksek seçicilik, verimlilik, az sarf kimyasal kullanımı, diğer ayırma ve saflaştırma yöntemleriyle birlikte kullanılabilmesi, yerinde temizlik göstermesi, düşük enerji tüketimi ve modüler esnek tasarımı kolaylığı gibi avantajları sayesinde birçok ayırma ve saflaştırma proseslerin de sürekli gelişen bir teknoloji olarak tercih edilmektedir. Membran uygulamalarında en önemli problem membranın mekanik kararlılığı, akış, seçicilik ve kirlenmenin neden olduğu membran gözenek tıkanmasıdır. Membranların bu dezavantajlarını ortadan kaldırmak, membran performansını ve verimliliğini artırmak amacı ile membranların geliştirilmesi gerekmektedir. Bu nedenle membranlara farklı özellikte kompozit, inorganik ve/veya organik malzemeler katılmak son yıllarda yaygın bir yöntem olmuştur (Akın, 2015). Özellikle, inorganik katkı maddelerinin(nanopartiküller) nano ölçekte seçilmesi ve nanokompozit hibrit malzemelerin membran yapısında kullanımı membran teknolojisine yeni bir boyut kazandırmıştır (Saleh ve Gupta, 2016). Nanopartiküller ve kompozit yapılar; yüksek kararlılık, kimyasal ve biyolojik dayanımları, eşsiz fizikokimyasal özellikleri, geniş pH aralığında çalışma imkanı, kolay fonksiyonelleştirilebilme özelliği, antibakteriyel, kirlilik önleme vb. özelliklerinden faydalanmak ve özellikle membranın hidrofobik polimer yapısından dolayı ortaya çıkan dezavantajı ortadan kaldırmak için membran yapısına nanopartikül ve kompozit bazı malzemeler eklenmektedir. Evsel ve endüstriyel su arıtımı için gerekli ihtiyaçları karşılamak amacıyla yeni nesil nanomalzeme destekli membranların üretimi ve geliştirilmesi önemli öncelikli konularından birisi haline gelmiştir.

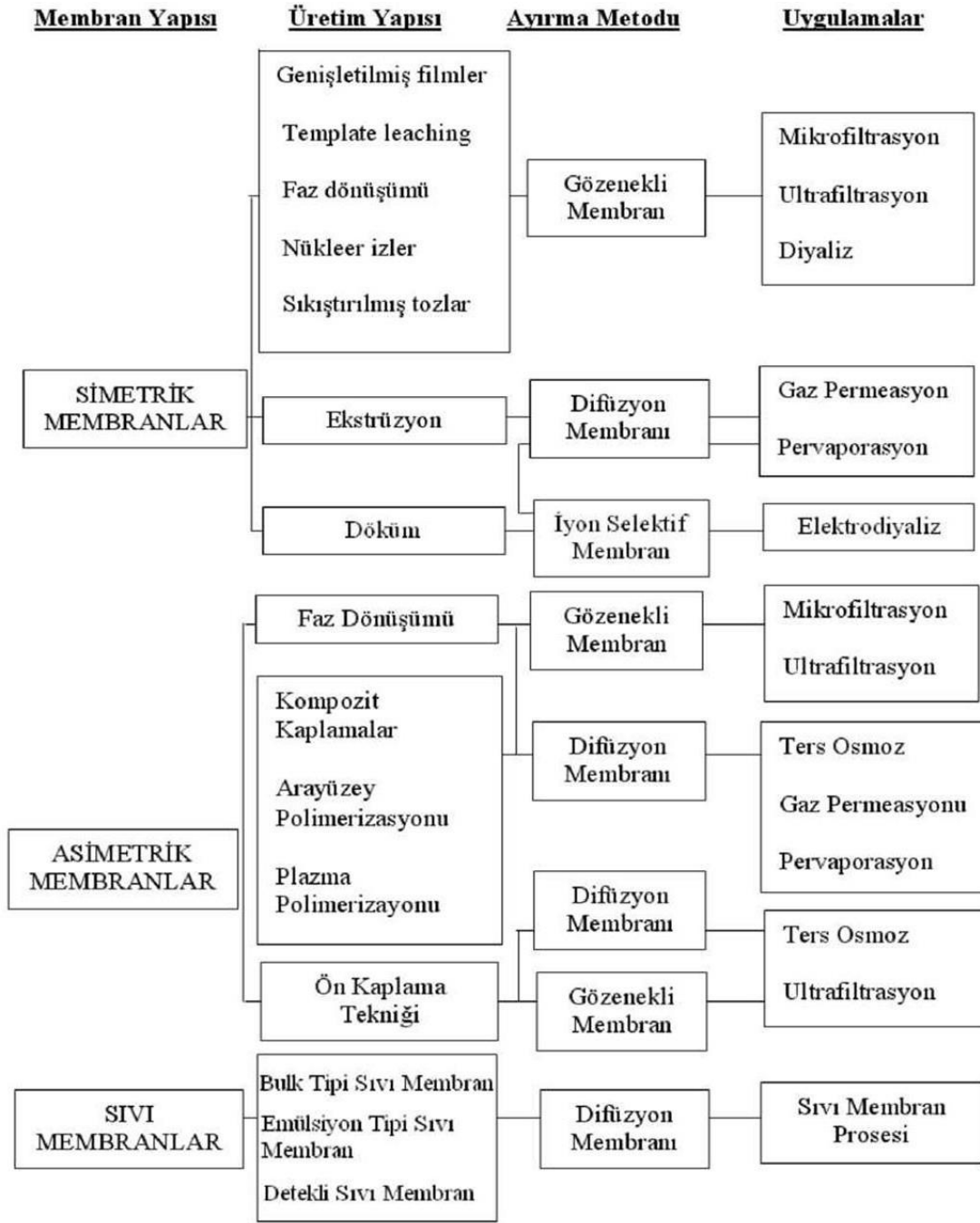
Son yıllarda nanomalzemelerin üretimindeki gelişmeler sayesinde karbon nanotüp (CNT), fulleren ve grafen gibi karbon bazlı nanomalzemelerin membran teknolojisine dahil edilmesini sağlanmıştır. Fulleren; küre, silindir veya elipsoit şekillerinde bulunabilir ve

membran uygulamaları oldukça sınırlı olduğu görülmüştür. Genellikle yakıt hücresi membranı olarak kullanılmıştır (Tasaki ve ark., 2007). Karbon nanotüpler ise lifsi geometriye sahip olmasından dolayı ve tek veya çok katmanlı tüpler halinde bulunabilmektedir ve çeşitli modifikasyonlar yapılarak membran uygulamalarında kullanımı grafene göre daha yaygındır. Ancak, karbon nanotüpün polimer matriksi içerisinde düşük dağılıbilirlik göstermesi ve üretim maliyetlerinden dolayı kullanımı kısıtlı kalmıştır. Grafen, geniş yüzey alanı, eşsiz fizikokimyasal özellikleri, kolay eldesi ve fonksiyonelleştirilebilirlik özelliği, yüksek mekanik mukavemet ve oldukça yüksek termal iletkenlik gibi özelliklerinden dolayı fizik, kimya, biyoloji, biyoteknoloji, mühendislik, tıp, çevre ve özellikle nanoteknoloji alanlarında önemli bir yer tutmaya başlamıştır. Bu eşsiz özellikleriyle mükemmel bir destekleyici materyal olarak düşünülmekte ve hem akademik hem de endüstriyel alanda büyük ilgi çekmektedir. Grafen, son bir kaç yılda membran uygulamalarında kullanılmaya başlanmıştır (Jin ve ark., 2013; Han ve ark., 2013; Zinadini ve ark., 2014; Akın ve ark., 2014). Grafen ve fonksiyonelleştirilmiş grafen yapıların olağanüstü özellikleri nedeni ile membran geliştirmede katkı maddesi olarak kullanımı ve yeni uygulama alanları için yapılan araştırmalar sonucunda, bu teknolojinin ileri seviyede geliştirilmesi için yeni fırsatlar sunmuştur. Literatürde de yeni yeni yer edinen ve hala eksikliği görülen, özellikle fonksiyonelleştirilmiş grafen yapıların yeni nesil su arıtım teknolojileri için oldukça cazip ve uygun yaklaşımlar olarak yenilikçi yöntemlerin kullanımına imkan sunacağı görülerek; projemizde su arıtım teknolojilerine yeni bir boyut kazandıracak, performans çalışmalarında pilot sistem kullanılarak su arıtımda birden fazla uygulama alanına hitap eden, yüksek akı, seçicilik ve kirlenmenin neden olduğu membran gözenek tıkanmasını minimize eden farklı molekül boyutlarına(kavite) sahip alfa, beta ve gama siklodekstrinler ile fonksiyonelleştirilmiş grafen oksit malzeme katkılı polimerik kompozit membranların hazırlanması gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın belirgin ve ölçülebilir niteliği yüksek geçirgenliğe sahip, kirlenmeye karşı minimize edilen mekanik kararlı nanokompozit membranların geliştirilmesi, geliştirilmiş nanokompozit membranların membran performansı ve yapısal kararlılığı, gözenek boyutu, porozite, akış hızı, yüzey kirlilik direnci vb parametreleri ayrı ayrı optimize edilmesi ve yeraltı su arıtımı(Arsenik giderimi) için kullanılması araştırılmıştır.

11. Membran Teknolojisi

Membran genel anlamda; iki faz arasındaki seçici bariyer olarak tanımlanmaktadır. Seçici terimi membran veya membran prosesine ait bir terimdir (Mulder, 1996). En genel anlamıyla membran iki faz arasındaki devamsızlık rejimi veya yığın hareketine karşı bariyer gibi davranan fakat bir veya daha fazla türün kısıtlı veya düzenli geçişine izin veren fazdır.



Şekil 1. 2. Membran çeşitleri ve ayırma yöntemleri (Sürücü, 2008)

➤ Membran teknolojisinin diğer ayırma işlemlerine göre üstünlükleri:

- Enerji tasarrufu sağlamak,
- Geleneksel ayırma araçlarıyla birlikte hibrid prosesler oluşturabilmek,
- Ayırma işleminde süreklilik sağlamak,
- Maliyetinin zamanla düşmesi,
- İşletim kolaylığı olarak ana hatlarıyla sıralanabilir.

Ancak bazı durumlarda membran teknolojisinin dezavantajları da olabilmektedir.

Bunlar;

- Membran yüzeyinde birikim olması,
- Membranların kısa ömürlü olmaları,
- Düşük seçicilik göstermesi olarak sıralanabilir (Kaya, 2007)

1.2.1 Nanomalzeme Destekli Membranlar

Membran üretimi için malzeme seçimi temel olarak ayırma oranı, istenilen membran morfolojisi ve işletme koşulları gibi parametrelere bağlıdır. Ayrıca bunların yanında maliyet, kimyasal dayanım ve mekanik kuvvet, dikkate alınan diğer önemli parametrelerdir (Saleh ve Gupta, 2016). Tüm membran ayırma proseslerinde, en önemli kısım membran filtrenin kendisidir. Bu sebeple değişik yapı ve fonksiyonellikte çok çeşitli malzemelerden membranlar üretilmiştir.

Membran üretiminde kullanılan malzemeler genellikle üç sınıfa ayrılmaktadır:

- 1) Sentetik ürünler: Pek çok polimer ve elastomerler
- 2) Modifiye doğal ürünler: Selüloz bazlı malzemeler
- 3) İnorganikler: Seramik ve metaller

Bu malzemelerin membran üretiminde kullanımına göre membranlar üç sınıfa ayrılmaktadır:

- 1) Organik: Sentetik ve modifiye doğal ürünler kullanılır
- 2) İnorganik: İnorganik malzemeler kullanılır
- 3) Kompozit: Organik-organik, organik-inorganik, inorganik-inorganik karışımlar

Membran üretiminde kullanılan bir malzemenin etkili bir ayırma prosesi sağlayabilmesi için: Yüksek kimyasal dayanım, Yüksek mekanik dayanım, Yüksek termal dayanım, Yüksek geçirgenlik, Yüksek seçicilik veya tutma oranı, Uygun maliyet özelliklerinin içermesi gerekmektedir.

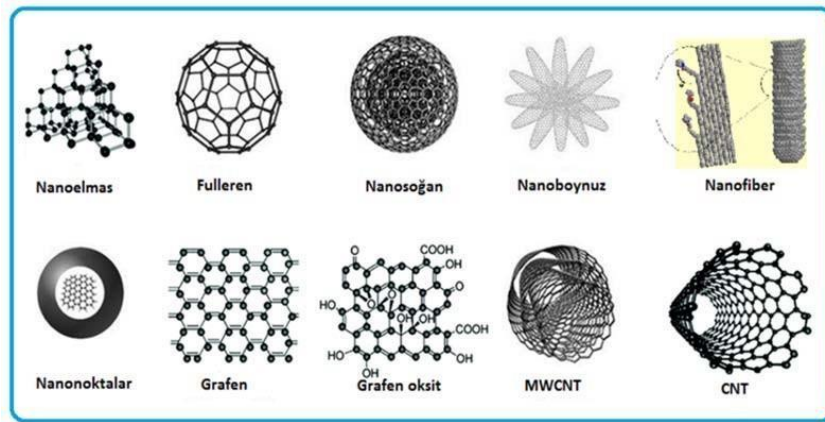
Organik membranlar polietersülfon (PES), polisülfon (PSf), poliakrilonitril (PAN), selüloz asetat (SA), poliamid (PA) ve polivinildenflorür (PVDF) ve benzeri çeşitli polimerlerden üretilirken, işlenebilirlik açısından kolaylık sağladığı için su ve atıksu arıtımında en çok polimerik membranların kullanımı tercih edilmektedir. Ancak polimerik membranların çeşitli proseslerde pH, sıcaklık, serbest klor kaynaklı kullanım limitleri söz konusudur. Son yıllarda bu tarz yüksek sıcaklık ve yüksek pH içeren proseslerde inorganik (seramik ve metal) membranların kullanımı tercih edilmeye başlanmıştır. Seramik ve metal esaslı membranların kullanım ömürleri polimerik membranlara göre daha uzundur.

İnorganik membranların üretiminde alüminyum oksitler (γ - Al_2O_3 , α - Al_2O_3), zirkonyum dioksit (ZrO_2), titanyum dioksit (TiO_2), seryum dioksit (CeO_2), silisyum dioksit (cam) (SiO_2) gibi seramik malzemeler ve sinterlenmiş çelik fiberler ve tozlar gibi metal malzemeler kullanılmaktadır.

Son yıllarda kompozit membranların üretiminde nanoteknolojik yöntemler kullanılmaktadır. Bu çalışmalar özellikle nanokompozit membran üretimi alanında yaygınlaşmaktadır. Nanokompozit membranlar organik-organik, organik-inorganik ve inorganik-inorganik karışımı olabilmektedirler. Nanokompozit membranlara verilebilecek en yaygın örnek polimerik malzeme içerisine nano yapıda gümüş, TiO_2 , zeolit ve karbon temelli malzemeler (CNT, grafen ve türevleri) gibi malzemelerin katılarak membran üretilmesidir.

1.2.2 Karbon Nanomalzemeler

Karbon, hayatın başlangıcından itibaren vazgeçilmez elementlerden biri olup, hemen hemen bütün ürünler karbon içerir (Evans, 2008). Karbon içeren malzemelerin çeşitli kimyasal işlem görmesiyle yeni fiziksel ve kimyasal özellikli malzemeler ortaya çıkar. (Wang ve ark., 2012). Karbonizasyona maruz kalan malzemelerden uçucu bileşiklerin yapıdan uzaklaşması ile bir karbon iskeleti meydana gelmektedir. Elde edilen malzemedeki karbon konsantrasyonunun artmasıyla; yeni atom dizilimli (geometrik kristal veya amorf) yapılar meydana gelir bu yapılar, yeni fiziksel ve kimyasal özellikler kazanır. Şekil 1.3.' de bazı karbon nanomalzemeler verilmiştir.



Şekil 1. 3. Bazı karbon nanomalzemelerin şematik yapısı

Karbon eskiden beri bilinen bir atom olmasına hatta polimerlerin üretimine rağmen günümüz teknolojisine uyarlanması 1985 yılında fullerenlerin (C-60) keşfiyle başlar (Kroto ve ark., 1985). Richard Feynman'dan yıllar sonra elektron mikroskobunun ve prop mikroskoplarının gelişmesiyle birlikte modern nanoteknolojinin ilk adımları atılmış, 1991 yılında elektrik ark yöntemi kullanılarak çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT)

sentezlenmiştir. Bundan yola çıkarak Bethun ve ark. (1993) tek duvarlı karbon nanotüpleri keşfetmiştir. Isıl işleme yeni formlara dönüştürülen karbon malzemeler, istenilen birçok yeni özellikler kazandığı için pek çok yeni araştırmalara öncülük etmektedir. Bu malzemelerin ekonomik olması, iletkenliği, inertliği gibi birçok fiziksel ve kimyasal özellikleri istenilen şekilde değiştirilebilmesi önemini artırmaktadır (Denaro ve ark., 2009). Nanoboyutta sentezlenen veya modifiye edilen karbon malzemeler, sensör, membran, katalizör, elektronik, enerji ve sağlık uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır (Krasnovyd ve ark., 2015; Flexer ve ark., 2010; Namchot ve ark., 2014; Zhou ve ark., 2014; Ren ve ark., 2014 ve Liang ve ark., 1999). Geim ve Novoselov (2007) grafeni keşfetmesiyle karbon malzemelerin yaygın olarak kullanımı başlamıştır. Texas Üniversitesi'nden Ruoff ve ark., (2006, 2007), Rice Üniversitesi'nden Kosynkin ve ark., (2009) ve Lomeda ve ark., (2008) grafen ve türevlerinin geliştirilmesine önemli katkılarda bulunmuştur.

Grafen, geniş yüzey alanı, eşsiz fizikokimyasal özellikleri, kolay eldesi ve fonksiyonelleştirilebilme özelliği, yüksek mekanik mukavemet ve oldukça yüksek termal iletkenlik gibi özelliklerinden dolayı fizik, kimya, biyoloji, biyoteknoloji, mühendislik, tıp, çevre ve özellikle nanoteknoloji alanlarında önemli bir yer tutmaya başlamıştır. Bu eşsiz özellikleriyle mükemmel bir destekleyici materyal olarak düşünülmekte ve hem akademik hem de endüstriyel alanda büyük ilgi çekmektedir. Grafen materyali, grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) türevlerine göre kimyasal olarak daha inert bir yapıya sahiptir. Bunun nedeni, GO ve rGO'nun yüzeylerinde oksijen içeren (hidroksil, epoksi, karboksil grupları) grupların bulunması ve bu grupların grafen yüzeyinde sp^2 deformasyonuna yol açmasıdır. Grafenin ve türevlerinin kimyasal olarak fonksiyonlandırılması genel anlamda kovalent ve kovalent olmayan fonksiyonlandırma olmak üzere iki başlık altında incelenmektedir. Grafen yüzeyindeki kimyasal fonksiyonlandırmalar, genellikle grafen yüzeyi ile güçlü $\pi-\pi$ etkileşimi gösterebilecek aromatik halka içeren bileşiklerle ve elektrostatik etkileşim gösterebilecek yapılarla kovalent olmayan fonksiyonlandırmalar sonucunda elde edilmektedirler (Chen ve ark., 2012). Diğer taraftan, kovalent fonksiyonlandırmalarda çoğunlukla GO ve rGO türevlerinden çıkılmakta ve oksijen gurupları içeren hidrofilik yüzeylerinden veya kenarlarından kovalent olarak kolay bir şekilde fonksiyonlandırılabilirler. Sonuç olarak, her iki yöntemle fonksiyonlandırılmış grafen tabakaları elde edilmiş olmaktadır. Yüzeyden ya da kenarlardan kovalent bağlanma ya da kovalent olmayan etkileşimlerle fonksiyonlandırılması ile malzeme biliminin yeni parlayan yıldızı olan grafen, eşsiz özelliklerine yeni özellikler katarak birçok uygulama alanında kullanılabilme olanağı sağlayabilmektedir. Grafen, son bir kaç yılda membran uygulamalarında kullanılmaya başlanmıştır (Jin ve ark., 2013; Han ve ark., 2013; Zinadini ve ark., 2014; Akın ve ark., 2014).

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Su insanoğlunun yaşamını sürdürmesi, zirai ve endüstriyel aktivitelerin devam ettirilebilmesi için en önemli maddedir. Ancak yeryüzünde oldukça büyük bir alan su kıtlığı çekmekte ve gelecekte de bu alanların artmasından endişe duyulmaktadır. Temiz suya duyulan ihtiyaç dünya nüfusunun hızla artmasından dolayı artmakta, ancak maalesef temiz ve içilebilir su kaynakları iklimsel değişiklikler ve küresel ısınma nedeni ile giderek azalmaktadır. Bugün itibari ile dünya da 780 milyon insan, temiz içme suyu kaynaklarına erişimden yoksundur. Mevcut su kaynaklarında karşılaşılan en büyük sorunlardan birisi de Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) belirlemiş olduğu limit değerlerinin üstünde ağır metal içeriğidir. Özellikle son zamanlarda dünyada ve ülkemizde zaman zaman gündemden hiç düşmeyen arsenik kirliliğidir. Dünyada birçok ülkede doğal olarak oluşan yeraltı suyu arsenik kirliliği nedeniyle 100 milyonun üzerinde kişi arsenik zehirlenmesi riski ile karşı karşıya kalmıştır. İçme sularında yüksek miktarda arsenik olduğu rapor edilen yerler arasında Bengal Deltası (Hindistan ve Bangladeş) (Farias ve ark., 2003; Wickramasinghe ve ark., 2004; Harvey ve ark., 2006; Sancha, 2006; Mondal ve ark., 2006), Amerika (Han ve ark., 2002; Steinmaus, ve ark., 2005; Wang ve Mulligan, 2006), Çin (Yuan ve ark., 2003) ve Yeni Zelanda (Gregor, 2001) yer almaktadır. Dünyada pek çok ülkede içme sularının arsenikle kirlenmesi ve bunun neden olduğu sağlık etkilerinin önüne geçilebilmesi amacıyla Amerika Çevre Koruma Ajansı tarafından içme sularında arsenik için kabul edilen maksimum kirletici seviyesi 10 µg/L'ye düşürülmüştür (Lee ve ark., 2003). Dünya Sağlık Örgütü tarafından da bu değer 1993 yılında 10 µg/L'ye indirilmiştir. Bu gelişmelerin ardından ülkemizde de bu değer 2005 yılında yayımlanan ve 2008 yılında yürürlüğe giren İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmeliği ile düşürülmüştür. Bu değer düşürülmesinin 15 sene sonra yapılması düşündürücüdür. Standartlardaki bu düşüş sonucu dünyada ve ülkemizde bazı bölgelerde mevcut arıtma tesislerine yeni arıtma proseslerinin eklenmesi veya değişiklikler yapılması ihtiyacı doğmuştur. Birleşmiş Milletler Kalkınma Programı tarafından hazırlanan "İnsani Gelişme Raporu 2006 Kıtlığın Eşiğinde: Güç, Yoksulluk ve Küresel Su Krizi" adlı raporda da Türkiye arsenik kirlenmesi olasılığı bulunan ülkeler arasında gösterilmiştir. Kimyasal özellikleri nedeniyle sulara As(III) ve As(V) yükseltgenme basamağında bulunmakta ve uzaklaştırılması oldukça kompleks bir işlem gerektirmektedir. Gerek As(III) ve gerekse As(V) iyonları oksijenle sağlam kovalent bağ verdiklerinden sulu ortamda AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} anyonları ve bu anyonların hidrojenli bileşikleri (H_3AsO_3 , $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$, H_3AsO_4 , $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$) halinde bulunur. Arseniğin hangi türünün ortamda baskın halde olduğu; ortamın pH' sına ve arsenikle birlikte bulunan yükseltgen ve indirgen türlere bağlı olarak değişmektedir (Kartinen ve Martin, 1995; Akın, 2010). Sulu çözeltide pH'a bağlı olarak bulunan arsenat/arsenit türleri Tablo 2.1.'de gösterilmiştir.

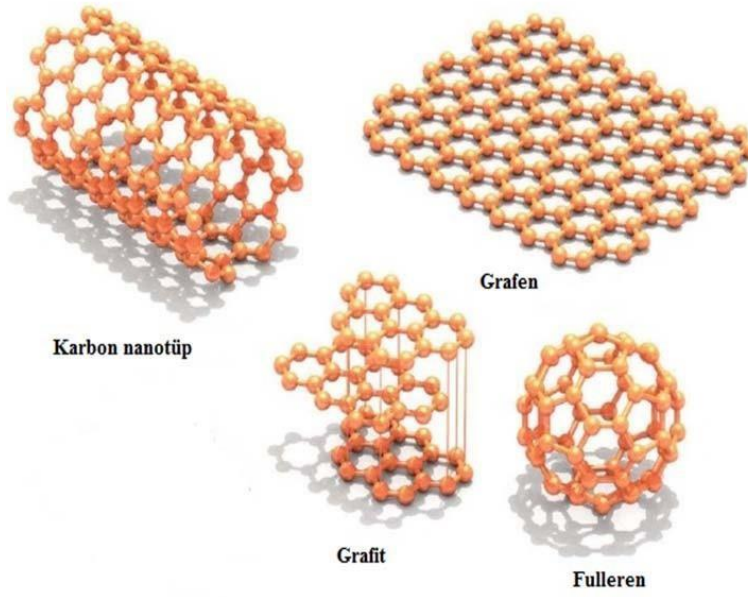
Tablo 2. 1. Sulu çözeltide pH'a bağlı olarak bulunan arsenat/arsenit türlerinin gösterimi (Kartinen ve Martin, 1995; Akın, 2010)

Ph	Arsenat	Ph	Arsenit
< 2	H ₃ AsO ₄	7 – 8	H ₃ AsO ₃
3 – 6	H ₂ AsO ₄ ⁻	10 – 11	H ₂ AsO ₃ ⁻
8 – 10	HAsO ₄ ²⁻	12 – 13	HAsO ₃ ²⁻
> 12	AsO ₄ ³⁻		AsO ₃ ³⁻

Son yıllarda Türkiye’de özellikle batı bölgelerde maksimum kirletici seviyesinden daha yüksek miktarda arsenik içeren içme suyu kaynakları ölçülmüştür. Örneğin; son yıllarda gündemden bir süre hiç düşmeyen, İzmir’e su sağlayan kuyularda arsenik oranının Dünya Sağlık Örgütü, Çevre Koruma Ajansı ve ülkemizde yayımlanan yönetmeliklerin belirlediği rakamların üzerinde çıkması sonucu 29 kuyu kapatılmıştır. İzmir Su ve Kanalizasyon İdaresi Genel Müdürlüğü (İZSU) tarafından yapılan ve birçok basın organında açıklanan sonuçlara göre Göksu’da 59 µg/L, Sarıkız’da 32 µg/L, Menemen’de 10 µg/L ve Halkapınar’da ise 13 µg/L arsenik konsantrasyonu ölçülmüştür. Acil bir önlem olarak da sözü geçen kuyulardan gelen su Tahtalı İçme Suyu Arıtma Sisteminden çıkan su ile birleştirilerek arsenik konsantrasyonu seyreltilmekte ve bu şekilde Karşıyaka ve Bornova ilçelerine verilmesi gibi geçici çözümler üretilmiştir (Başkan ve Pala, 2009). Türkiye’de özellikle batı bölgemizde maksimum kirletici seviyesinden daha yüksek konsantrasyonda arsenik içeren bazı su kaynakları Kütahya’da Emet ve Hisarcık’ta içme suyu kaynağı olarak kullanılan kaynak ve yeraltı sularında maksimum kirletici seviyesinden daha yüksek seviyede arsenik bulunmuştur (Çolak ve ark., 2003). Bundan başka Bursa ve çevresinde, Balıkesir ve Uşak’ta da yüksek miktarda arsenik belirlenmiştir (Erdol ve Ceylan, 1997; Gemici ve ark., 2008; Çamtepe, 2006). Temiz su ihtiyacının sağlanması 21. yüzyılın en önemli öncelikli konularından birisi olup, su temininde ileri teknolojilerin kullanılması ve geliştirilmesi önem arz etmektedir. Dünyada içme ve kullanım suyunda ağır metallerin bulunma limitlerinden dolayı, özellikle insan sağlığı için oldukça tehlikeli olan ve bilim dünyasında popülaritesini hiç kaybetmeyen arseniğin belirlenen standart değerlerinin altına indirilmesi için yoğun bilimsel araştırmalar ve yeni prosesler denenmektedir (Gholamia ve ark., 2006). İçme suyu üretilirken, arseniğin uzaklaştırılmasında, uygulanan proseslerin daha iyi anlaşılması, kullanımının yaygınlaştırılması için daha ileri düzeyde ve detaylı araştırma yapılması zorunludur. Arseniğin içme suyundan uzaklaştırılması için adsorpsiyon, çöktürme, koagülasyon, iyon değiştirme, membran ve hibrit prosesler uygulanmaktadır. Bu prosesler karşılaştırıldığı zaman, arseniğin uzaklaştırılması için etkin ve çevre dostu olarak membran teknolojisinin uygun nitelikte olduğu ve en yaygın olarak kullanıldığı bilinmektedir.

Membran teknolojisindeki gelişmeler son zamanlarda oldukça hızlı ilerlemiş ve günlük yaşantımızda kullanımı gün geçtikçe yaygınlaşmıştır. Diğer ayırma işlemleriyle

kıyaslandıklarında, ayırmalarda oldukça fazla uygulama alanı bulmakta, ekonomikliği ve uygulama kolaylığıyla tercih edilmektedir. Son yıllarda, ekonomik avantajlarının ve verimlerinin yüksek olması, değerli metallerin kazanımı, toksik ürünlerin (metaller ve organik moleküller gibi) ayrılması gibi bilim, sanayi ve teknolojiye önemli olan alanlarda getirdiği avantajlar membran sistemlerinin kullanımını artırmıştır. Geçmişten günümüze uygulanan membran sistemlerinde maksimum kararlılıkta ve seçicilikte membranlar elde edilmek istenmiştir. Membran üretiminde kullanılan malzemeleri polimer çeşitleri (PVDF, PSf, PVC vb.) ve sonradan katılan malzemeler (taşıyıcı veya aktif grup içerikli malzemeler) olarak iki guruba ayırabiliriz. Membran yapısına katılan malzemeler; fonksiyonel gruplarına göre asidik (5,8-dietil-7-hidroksi-6-dodesan oksim (LIX 63), 5-dodesilsalisilaldoksim (LIX 860-I), 2- hidroksi-5-nonilasetofenon oksim (LIX 84-I),benzolaseton (β -diketonlar) vb., bazik (Alamin 336, tri-n-oktilamin vb.), nötral (tri-n-butil fosfat (TBP), tri-n-oktil fosfin oksit (TOPO), dibütül bütül fosfanat (DBBP) vb., makrosiklik ve makromoleküler (krown eterler, kaliksarenler ve siklodekstrinler (Saf, 2010; Vögtle, 1993) ve nanopartiküller vb. (kompozit yapılar) taşıyıcılar olmak üzere beş sınıfta incelenebilir. Nanopartiküller ve kompozit yapılar; yüksek kararlılık, kimyasal ve biyolojik dayanımları, eşsiz fizikokimyasal özellikleri, geniş pH aralığında çalışma imkanı, kolay fonksiyonelleştirilebilme özelliği, bazı malzemeler için fotokatalitik, antibakteriyel, kirlilik önleme vb. özelliklerinden faydalanmak ve özellikle membranın hidrofobik polimer yapısından dolayı ortaya çıkan dezavantajı ortan kaldırmak için membran yapısına nanopartikül ve kompozit bazı malzemeler eklenmektedir. Literatürde bulunan membran yapısına katılan bazı nanopartiküllere örnek verecek olursak; Pt, Pd, Au, Ag (Sun ve ark., 2004), Ag₂S (Rollins ve ark., 2000), CdS (Smotkin ve ark.,1990), FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄ (Jian ve ark., 2006), TiO₂ (Liu ve ark., 2002), SiO₂, ZrO₂ (Jalani ve ark., 2005), Al₂O₃ (Yan ve ark., 2005), ZnO (Shen ve ark., 2012) ve fonksiyonelleştirilmiş nanopartiküller görülmektedir (Kim ve Van der Bruggen, 2010). Bu nanopartiküllerin membran yapısına katılması ile geçirgenliği, seçicilik, mekanik mukavemeti, ısıl direnci ve akıları gibi membran özelliklerinde önemli değişikliklere neden olduğu görülmüştür. Ayrıca son yıllarda nanomalzemelerin üretimindeki gelişmeler sayesinde Şekil 2.1.'de görüldüğü gibi karbon nanotüp, fulleren ve grafen gibi karbon bazlı nanopartiküllerin membran teknolojisine dahil edilmesini sağlamıştır.



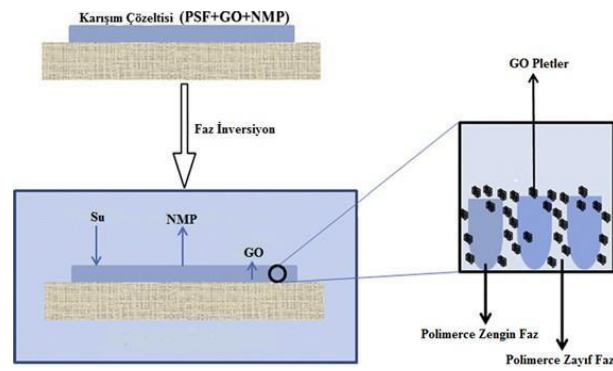
Şekil 2. 1. Membran yapısında kullanılan karbon tabanlı malzemeler

Fulleren, küre, silindir veya elipsoit şekillerinde bulunabilir ve kapalı kafes yapısından dolayı membran uygulamaları oldukça sınırlıdır. Genellikle yakıt hücresi membranı olarak kullanılmıştır (Tasaki ve ark., 2007). Karbon nanotüpler ise lifsi geometriye sahip olmasından dolayı ve tek veya çok katmanlı tüpler halinde bulunabilmektedir ve çeşitli modifikasyonlar yapılarak membran uygulamalarında kullanımı grafene göre daha yaygındır. Ancak karbon nanotüpün polimer matriksi içerisinde düşük dağılıbilirlik göstermesi ve üretim maliyetlerinden dolayı kullanımı kısıtlı kalmıştır. Grafen, geniş yüzey alanı, eşsiz fizikokimyasal özellikleri, kolay eldesi ve fonksiyonelleştirilebilme özelliği, yüksek mekanik mukavemet ve oldukça yüksek termal iletkenlik gibi özelliklerinden dolayı fizik, kimya, biyoloji, biyoteknoloji, mühendislik, tıp, çevre ve özellikle nanoteknoloji alanlarında önemli bir yer tutmaya başlamıştır. Bu eşsiz özellikleriyle mükemmel bir destekleyici materyal olarak düşünülmekte ve hem akademik hem de endüstriyel alanda büyük ilgi çekmektedir. Grafen materyali, grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) türevlerine göre kimyasal olarak daha inert bir yapıya sahiptir.

Bunun nedeni, GO ve rGO'nun yüzeylerinde oksijen içeren (hidroksil, epoksi, karboksil grupları) grupların bulunması ve bu grupların grafen yüzeyinde sp^2 deformasyonuna yol açmasıdır. Grafenin ve türevlerinin kimyasal olarak fonksiyonlandırılması genel anlamda kovalent ve kovalent olmayan fonksiyonlandırma olmak üzere iki başlık altında incelenmektedir. Grafen yüzeyindeki kimyasal fonksiyonlandırmalar, genellikle grafen yüzeyi ile güçlü π - π etkileşimi gösterebilecek aromatik halka içeren bileşiklerle ve elektrostatik etkileşim gösterebilecek yapılarla kovalent olmayan fonksiyonlandırmalar sonucunda elde edilmektedirler (Chen ve ark., 2012). Diğer taraftan, kovalent fonksiyonlandırmalarda çoğunlukla GO ve rGO türevlerinden çıkılmakta ve oksijen grupları içeren hidrofilik yüzeylerinden veya kenarlarından kovalent olarak kolay bir şekilde

fonksiyonlandırılabilirler. Sonuç olarak, her iki yöntemle fonksiyonlandırılmış grafen tabakaları elde edilmiş olmaktadır. Yüzeyden ya da kenarlardan kovalent bağlanma ya da kovalent olmayan etkileşimlerle fonksiyonlandırılması ile malzeme biliminin yeni parlayan yıldızı olan grafen, eşsiz özelliklerine yeni özellikler katarak birçok uygulama alanında kullanılabilme olanağı sağlayabilmektedir. Grafen, son bir kaç yılda membran uygulamalarında kullanılmaya başlanmıştır (Jin ve ark., 2013; Han ve ark., 2013; Zinadini ve ark., 2014; Akın ve ark., 2014). Grafen ve fonksiyonlaştırılmış grafen yapıların olağanüstü özellikleri nedeni ile membran geliştirmede katkı maddesi olarak kullanımı ve yeni uygulama alanları için yapılan araştırmalar sonucunda, bu teknolojinin ileri seviyede geliştirilmesi için yeni fırsatlar sunmaktadır. Literatürde de yeni yeni yer edinen ve hala eksikliği görülen, özellikle fonksiyonlaştırılmış grafen yapıların yeni nesil su arıtım teknolojileri için oldukça cazip ve uygun yaklaşımlar olarak yenilikçi yöntemlerin kullanımına ihtiyaç bulunmaktadır. Literatürde bulunan bazı çalışmaları inceleyecek olursak;

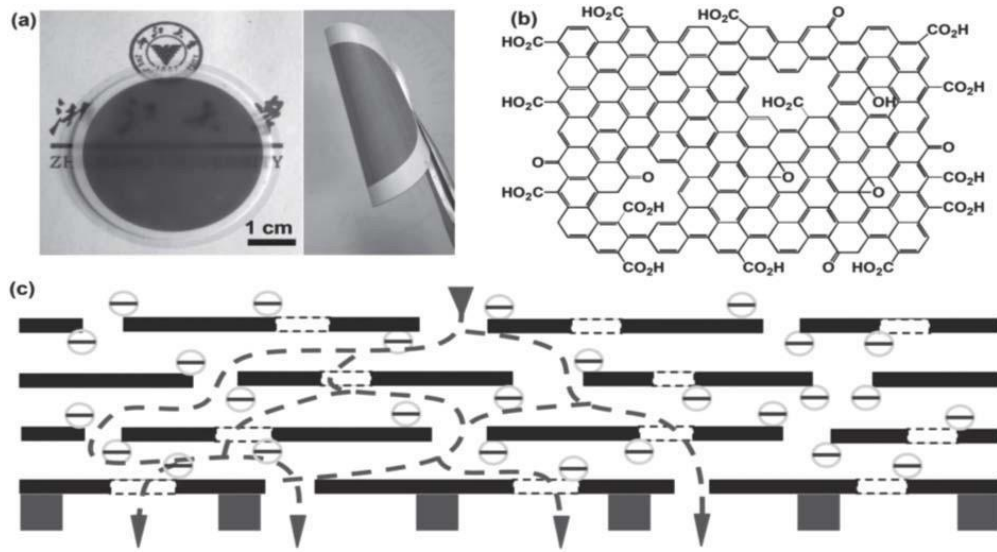
Ganesh ve ark., (2013) PSf polimer çözeltisi içerisinde grafen oksiti (GO) dağıtarak faz inversiyon yöntemi ile kompozit membran elde etmişlerdir (Şekil 2.2.). Elde ettikleri membranın şişme kapasitelerini ve yüzeyin ıslanabilirlik çalışmalarını yapmışlardır. Membran performansını ölçmek için saf su akısına ve tuz reddetme oranına bakmışlardır. GO ilavesinden sonra tuz reddetme oranında aşırı bir artış gözlenmiştir. %0.2 GO ilavesiyle elde ettikleri PSf/GO membranı ile 4 bar uygulama basıncında %72 Na₂SO₄ reddetmesini bulmuşlardır. Ortamın pH'sına göre tuz reddetme oranının değişimini incelemişlerdir ve sonuçlara göre ortamın pH'sı arttıkça tuz reddetme oranı artmaktadır.



Şekil 2. 2. GO ilavesiyle membran oluşumunun şematik olarak gösterimi (Ganesh ve ark., 2013)

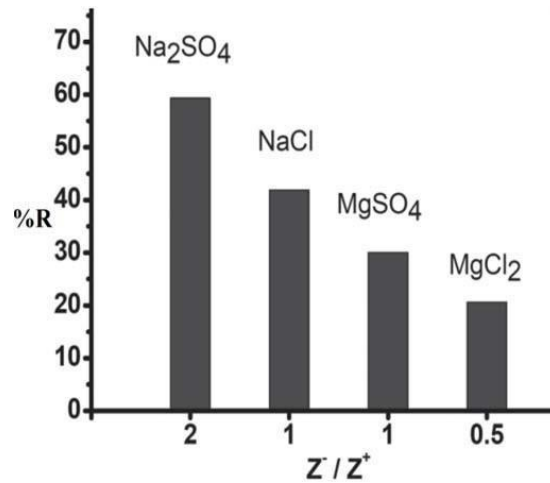
Ultra ince grafen nanofiltrasyon membran (uGNM); yüksek performansı, basit ve kolay üretimi ve düşük maliyeti ile su arıtım sistemlerinde pratikte büyük bir potansiyele sahip olduğunu söylemişlerdir (Han ve ark., 2013). Şekil 2. 3.'de tabakalar arasından su

moleküllerinin geçiş mekanizmasını göstermiştir ve geçişlerin gelişi güzel olduğu görülmüştür.



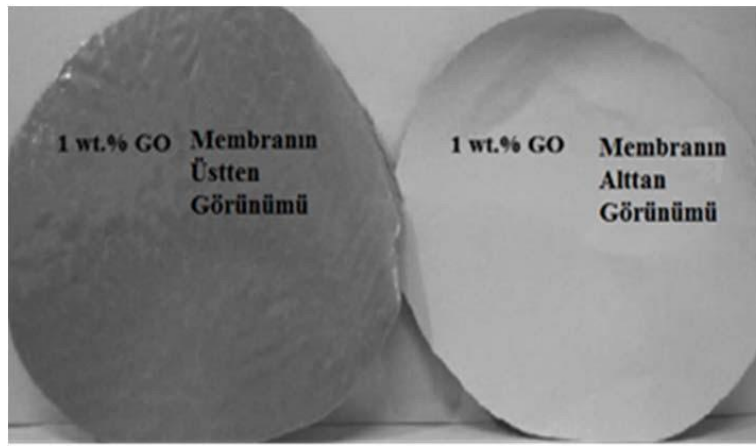
Şekil 2. 3. uGNM'nın (a) Dijital görüntüsü, (b) İşlem görmemiş GO şematik görünümü, (c) Tabakalar arasındanki gözeneklerden su moleküllerinin geçişinin şematik gösterimi (Han ve ark., 2013).

Han ve ark., (2013) grafen kullanarak kimyasal dönüşümler ile 22-53 nm kalınlığında mikro gözenek yapısına sahip uGNM üretmişlerdir. Membranın performansını ölçmek için saf su akısına ve reddetme oranlarına bakmışlardır. Saf suyun akısını $21.8 \text{ L/m}^2\text{hbar}$ olarak bulmuşlardır. Reddetme kapasitesi için iyonik tuzları ve organik bir boyayı kullanmışlardır. Organik boya (DR 81) reddetme oranını %99 olarak tespit etmişlerdir. Ancak Şekil 2. 4.'de görüldüğü gibi tuz reddetme kapasitesi %20-60 aralığında kalmıştır.



Şekil 2. 4. uGNM'nin farklı iyon türlerini içeren tuzları reddetme performansı Han ve ark., (2013)

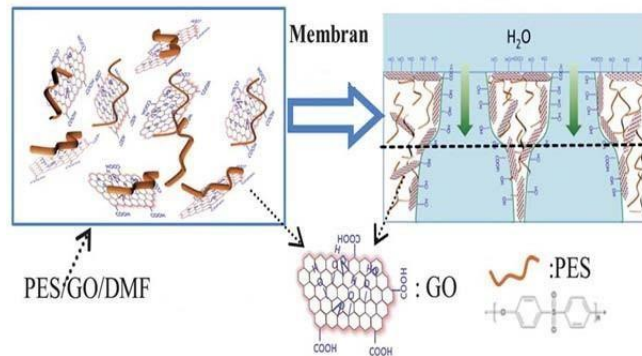
Zinadini ve ark., (2014) faz inversiyon metodu ile GO nanoplakalar içeren yeni bir PES nanofiltrasyon membran üretmişlerdir. Şekil 2.5.'de görüldüğü gibi elde edilen membranın performansını ölçmek için saf su akışı, boya uzaklaştırma ve kirlenme direnci çalışmaları yapmışlardır. Hazırlanan membranın akısında GO nanoplakaları eklendikten sonra önemli artış gözlenmiştir. Diğer bir performans çalışmasında boya (Red16) reddetme oranında kompozit membranın daha iyi sonuçlar verdiği tespit edilmiştir. Kirlenme direncinin belirlenmesinde süt tozu kullanılarak farklı miktarlarda GO içeren membranlar karşılaştırılmıştır. Hazırlanan GO nano kompozit membranın çalışmalar sırasında tekrar tekrar kullanılabilirliğini bildirmişlerdir.



Şekil 2. 5. %1-GO içeren PES/GO kompozit membranın dijital görüntüsü (Zinadini ve ark., 2014)

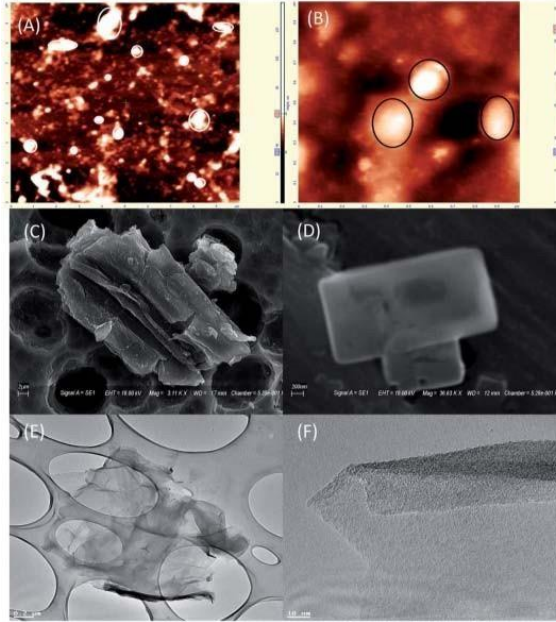
Jin ve ark., (2013) yüksek performanslı iyi bir akış hızına sahip, kirlilik önceyici ve yüksek hidrofilik özellikte polimer tabanlı bir ultrafiltrasyon membran geliştirmek için grafen oksiti nanotabakalar halinde nano dolgu malzemesi olarak kullanmışlardır. Faz inversiyon metoduna göre hazırladıkları PES-GO membranlarına ait şematik gösterim Şekil 2. 6.'da verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre yüksek akış hızının olduğunu, membran yapısının bozunmadığını ve BSA'nın bir kısmının membran tarafından absorbe edilerek %100 reddinin sağlandığı görmüşlerdir.

Şekil 2. 6. PES-GO membranının oluşumunun şematik gösterimi (Jin ve ark., 2013)



Wu ve ark., (2014) PSf tabanlı SiO₂-GO nanokompozit malzeme ilave ederek hibrid membran geliştirmişlerdir. Bu hibrid membranın yüksek su geçirgenliğine sahip olduğunu ve %98 oranında yumurta albüminini reddettiğini bildirmişlerdir. Ayrıca hazırlanmış oldukları SiO₂/PSf, GO/PSf ve SiO₂-GO/PSf hibrid membranın su geçirgenlik, protein reddetme ve kirlenme kabiliyetleri gibi özelliklerini karşılaştırdıklarında SiO₂-GO/PSf hibrid membranın yüksek hidrofilikliği ve kolay, homojen dağılabilmesi yönünden diğerlerine göre daha üstün olduğunu görmüşlerdir.

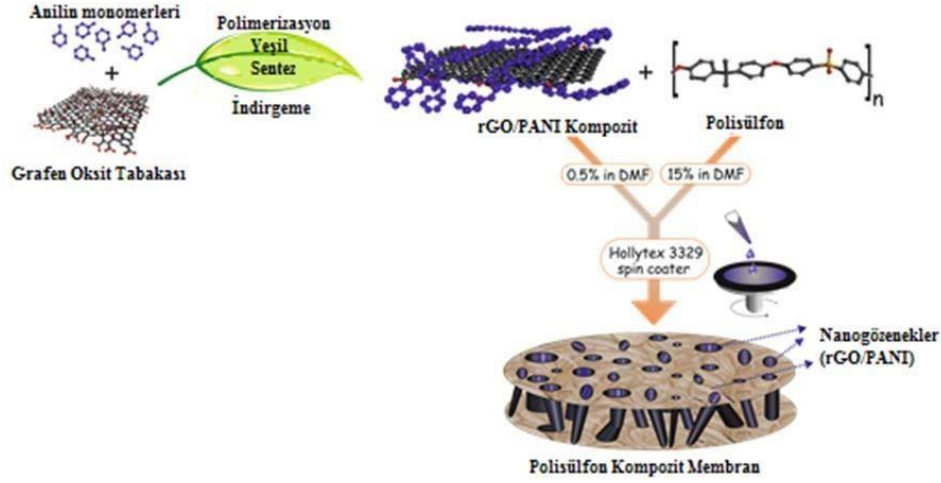
Gahlot ve ark. (2014); Grafen oksit (GO) ve sülfonlanmış polietersülfon (SPES) 'den oluşan kalınlığı 180 µm olan nano-kompozit iyon değişim membranları (IEMs) gelişmiş elektrokimyasal özellikleri ile hazırlanmıştır. Şekil 2. 7.'de farklı büyütme oranlarındaki nano- kompozit iyon değişim membranların Atomik Kuvvet Mikroskobu(AFM), Taramalı Elektron Mikroskobu(SEM) ve Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) görüntüleri almışlardır. Özellikle SPES geçirgenlik özelliği GO ilave ile değişmektedir. Farklı oranlarda GO içeren kompozit membran hazırlayarak performanslarını değerlendirmek için iyonik akı, güç tüketimi ve tuz reddetmesi boyunca akım verimini araştırmışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre kompozit membranların daha iyi performans ve daha yüksek stabilite gösterdikleri için direkt metanol yakıt hücresi ve elektrodializ çalışmaları gibi pratik uygulamalarda kullanılabileceğini belirtmişlerdir.



Şekil 2. 7. GO'in AFM (A,B), SEM (C,D) and TEM (E,F)görüntüleri (Gahlot ve ark., 2014)

Akın ve ark. (2014), Şekil 2. 8.'de de görüldüğü gibi çevre dostu bir yöntem kullanılarak grafen-polimer kompoziti elde edilip membran yapısına katkılanmış olarak elde edilen kompozit membranların performansını, saf su akısına ve uygulanan farklı basınçlarda tuz

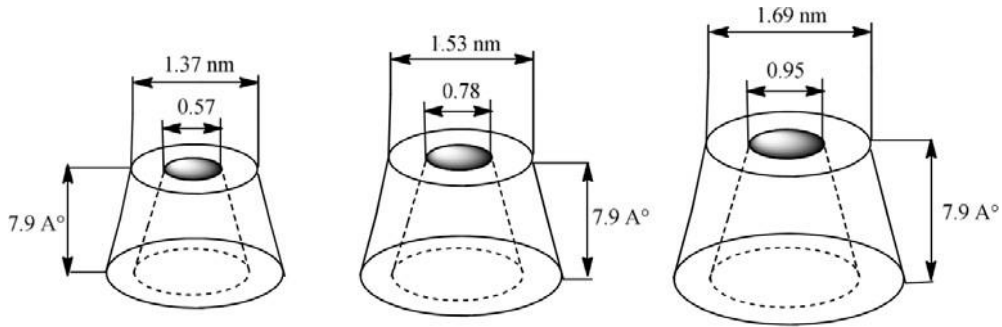
reddetmesi araştırılmıştır. Tuz reddetme oranı PSf-rGO kompozit membrana göre PSf- rGO/PANI kompozit membranın daha yüksek olduğu görülmüştür. 10 bar basınç altında maksimum % 82 NaCl reddi gözlenmiştir.



Şekil 2. 8. PSf-rGO/PANI Kompozit membran hazırlamanın şematik gösterimi (Akin ve ark., 2014)

Yapılan çalışmalar incelendiğinde grafen ve grafen tabanlı polimerik kompozit membranların performanslarının değerlendirilmesinde saf su akısı, kirlilik testleri ve tuz reddetme oranı gibi parametrelerin incelendiği görülmektedir. Araştırmada bu parametreler de yüksek performans gösteren ve bunlara ek olarak GO'in makromoleküller ile modifikasyonu sonucu seçicilik ve ağır metal giderimi(As) özelliklerini geliştirip elde edeceğimiz kompozit membranların performansı araştırılmıştır. Araştırma da GO'in fonksiyonelleştirilmesinde kullanılan siklodekstrinin; 1942 yılında Freudenburg ve Cramer X- ray kristolografisini kullanarak α - ve β - yapılarını aydınlatmış ve bu sırada γ -siklodekstrini keşfetmişlerdir. Daha sonra siklodekstrinlerin konuk-konak kompleksleri oluşturabileceği bulunmuştur. Bununla birlikte siklodekstrinlerin endüstriyel üretimleri hızlı bir şekilde artmış ve birçok makale, patent ve toksikolojik çalışmalar yapılmıştır. 1970'lerin başlarında siklodekstrinlerin bulunmasının zor olması, pahalı olması ve toksik olduğu düşünüldüğünden dolayı çok az kullanılmıştır ancak 1980'li yıllarda bazı şirketler endüstri alanında siklodekstrinleri kullanarak bu bileşiklerin önerildiği gibi kullanıldığında toksik bir etkisinin olmadığını bildirmişlerdir (Szejtli, 1998). 1990'ların ortalarında binlerce ton siklodekstrin uygun fiyatlarla potansiyel kullanıcılara sunulmuştur. Son 15 yılda ise Almanya, Macaristan, Fransa, Amerika Birleşik Devletleri ve Japonya'da siklodekstrin fabrikaları kurulmuştur (Van der veen ve ark., 2000; Min, 2005). Siklodekstrinler, nişastanın glikoziltransferaz enzimi katalizliğinde parçalanıp halkalı molekül ortaya çıkmasıyla oluşur. Gerçekleşen bu enzimatik reaksiyon sonucu birbirlerine bağlanmış glikopiranoz ünitelerinden oluşan halkalı yapılar meydana gelmektedir. Siklodekstrinler en az altı glikopiranoz ünitesinden oluşur. Sterik

engelden dolayı altıdan az glikopiranoz ünitesi içeren siklodekstrinler oluşmaz. Altı adet glikopiranoz birimi içerenler alfa (α), yedi adet içerenler beta (β), sekiz adet içerenler gama (γ) siklodekstrin (SD) olarak adlandırılmaktadır. Siklodekstrinlerin molekül yapısına bakıldığında içi boş kesik koni şeklinde moleküller olduğu görülür. Siklodekstrinler çok sayıda hidrojen alıcısı ve vericisine sahip moleküllerdir. Halkanın içi yeri değiştirilemeyen hidrojen atomları ve çoğu glikozidik oksijen atomları tarafından sağlanan elektronca zengin ortamın bir sonucu olarak hidrofobiktir. Hidroksil grupları halkanın dış tarafında yer aldığından dış yüzey hidrofilik özelliktedir. Siklodekstrinler bu özel yapıları sayesinde sıvı veya katı haldeki, siklodekstrin boşluğuna sığabilecek büyüklükteki hidrofobik molekülleri veya amfifilik moleküllerin apolar kısımlarını hidrofobik iç boşluklarında hapsederek, bu moleküllerle konuk- konak kompleksi oluşturabilirler. Bu kompleksle konuk moleküllerin fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri değişerek, istenmeyen yan etkilerinin giderilip, yeni önemli özelliklerinin oluşmasına neden olurlar. Siklodekstrinlerin konuk-konak türü kompleks oluşturabilme yetenekleri doğrudan siklodekstrinlerin boşluk çaplarıyla ilgilidir. α -SD en küçük çapa (5 \AA) sahiptir, dolayısıyla kompleks oluşturmak için çok uygun değildir. β -SD'in çapı 6 \AA , γ -SD'in çapı ise 8 \AA olup pek çok molekül ile kompleks oluşturabilmektedirler (Şekil 2. 9.).



Şekil 2. 9. α -, β - ve γ - siklodekstrinlerin moleküler boyutları

Siklodekstrinlerin özelliklerini değiştirmek, kompleks oluşum kapasitelerini artırmak, yeni farklı özellikler kazandırmak amacıyla kimyasal olarak modifiye edilmektedirler. Elde edilen fonksiyonlandırılmış siklodekstrinler, doğal siklodekstrinlerden farklı, hatta daha iyi özelliklere sahip olabilmektedirler. Siklodekstrinler, çok fazla sayıda fonksiyonel gruplara sahiptirler. Modifikasyonların çıkış noktası olan bu fonksiyonel gruplar α -SD'de 18, β -SD'de 21 ve γ -SD'de bulunan 24 adet hidroksil gruplarıdır. Bu kadar çok sayıda hidroksil grubu olması, siklodekstrinlere çok fazla kimyasal modifikasyon imkanı sağlar. Siklodekstrinlerin hidroksil gruplarının dikkate alınmasında başlıca iki faktör vardır. Bunlar;

- 1- Hidroksil gruplarının nükleofilik gücü
- 2- Kullanılan reaktiflerin SD'lerle kompleks oluşturma yetenekleri

Siklodekstrinlerin en önemli özelliği çok çeşitli katı, sıvı ve gaz molekülleri ile konuk- konak türü kompleks oluşturma yeteneğidir. Bu komplekslerde siklodekstrinlerin yapısındaki boşluğa, konuk moleküller alınarak kompleksleşme yapılır. Bu tür komplekslere ‘içerik kompleksleri’ de denir. İçerik kompleksinin oluşabilmesi için konak molekülün yani siklodekstrin moleküllerinin boyutlarına uygun konuk moleküllerin ortamda bulunması gerekir. Siklodekstrin boşluğuna girebilecek konuk moleküllerin çeşidini belirlemede, geometrik faktörler, kimyasal faktörlerden daha baskındır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Kullanılan Gereçler

Proje süresince kullanılan cihazlar ve kullanım amaçları Tablo 3.1.'de verilmiştir.

Tablo 3. 1. Kullanılan cihazlar ve kullanım amaçları

Adı/Marka	Kullanım Amacı
Alevli atomik Absorpsiyon Spektrometresi (Contra AA 300) / Analytic Jena	Metallerin tayin edilmesi amacıyla kullanılmıştır.
Manyetik karıştırıcı/IKA	Malzemelerin eldesinde, çözelti hazırlama ve pH ayarlama sırasında karıştırma amaçlı kullanılmıştır.
pH metre / Thermo Orion 420A+	Deneylerde kullanılan çözeltinin pH ölçümleri için kullanılmıştır.
Deiyonize ultra-saf su cihazı / Elga	Saf su elde etmek için kullanılmıştır.
Analitik terazi / Shimadzu	Tartımlar 0,0001 g duyarlıktaki analitik terazide yapılmıştır.
Mikropipet / Brand	Çözelti hazırlama ve aktarma işlemlerinde kullanılmıştır.
Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) / Nanosurf Easy Scan ve Veeco diCaliber	AFM ile membranların yüzey yapıları ve GO yapıları görüntülenmiştir.
Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)/ ZEISS EVO-LS10 (ZEISS)	Elde edilen kompozit malzemelerin ve kompozit membranların karakterizasyon işleminde kullanılmıştır.
Infread Spektroskopi / Perkin Elmer 100 FT- IR, ATR	Elde edilen kompozit malzemelerin karakterizasyon işleminde kullanılmıştır.
Raman Spektroskopisi/Renishaw	Elde edilen kompozit malzemelerin karakterizasyon işleminde kullanılmıştır.
Yüzey temas açısı / CAM200(KSV Instrument)	Membranların hidrofilik bir yüzeye sahip olup olmadıkları su ile temas açılarının ölçülmesi ile tespit edilecektir.
Termal Gravimetrik Analiz(TGA)/ Setaram – Labsys Evo	Elde edilen kompozit malzemelerin karakterizasyon işleminde kullanılmıştır.
Masaüstü membran pilot sistem/ Prozesstechnik GmbH	Membranların geçirgenlik testleri, düz- çerçeve modülünün kullanılması
X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)/ Thermo Scientific	Elde edilen kompozit malzemelerin karakterizasyon işleminde kullanılmıştır.

Geçirimli Elektron Mikroskobu(TEM)/ Bruker	Elde edilen kompozit malzemelerin karakterizasyon işleminde kullanılmıştır.
Etüv/NÜVE	Grafen yapıların kurutulmasında kullanılmıştır.
Döner kaplama cihazı (Spin Coater)/ Laurell Technologies Corp	Kompozit membranların eldesinde; destek malzeme üzerine polimer karışım çözeltisinin kaplanmasında kullanılmıştır.
Ultraviyole Görünür Bölge Spektrofotometre (Uv-Vis) /Shimadzu UV-160	GO karakterizasyonunda ve kirlilik direnci tetlerinde kullanılmıştır.

Grafen oksit (GO) ve fonksiyonelleştirilmiş grafen oksit malzeme (GO/x-SDs; x: α -, β -, γ -) sentezi ve membran hazırlamada kullanılan kimyasal maddeler ve kullanım amaçları Tablo 3.2.'de verilmiştir.

Tablo 3. 2. Kullanılan kimyasal maddeler ve kullanım amaçları

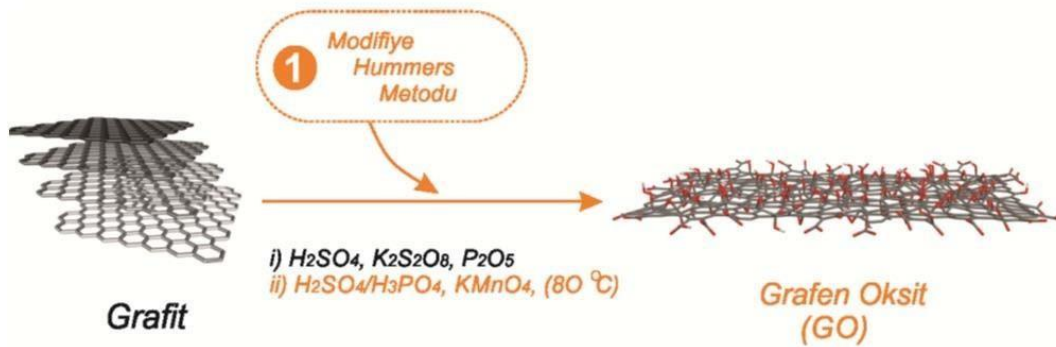
Kimyasal Adı	Kullanım Amacı
Grafit toz	GO sentezinde kullanılmıştır.
P ₂ O ₅	GO sentezinde kullanılmıştır.
H ₂ SO ₄	GO sentezinde kullanılmıştır.
K ₂ S ₂ O ₈	GO sentezinde kullanılmıştır.
H ₃ PO ₄	GO sentezinde kullanılmıştır.
KMnO ₄	GO sentezinde kullanılmıştır.
H ₂ O ₂	GO sentezinde kullanılmıştır.
N ₂ H ₄ .H ₂ O	iGO/x-SDs sentezinde kullanılmıştır.
NH ₄ OH	iGO/x-SDs sentezinde kullanılmıştır.
x-SD (x: α , β , γ)	iGO/x-SDs sentezinde kullanılmıştır.
Polisülfon	Kompozit membran eldesinde polimer matriksi olarak kullanılmıştır.
DMF	Kompozit membran eldesinde kullanılmıştır.
NaCl	Tuz reddetme testlerinde kullanılmıştır.
Na ₂ SO ₄	Tuz reddetme testlerinde kullanılmıştır.
MgSO ₄	Tuz reddetme testlerinde kullanılmıştır.
MgCl ₂	Tuz reddetme testlerinde kullanılmıştır.
Bovine serum albumin(BSA)	Kirlilik direnci testlerinde kullanılmıştır.
Ovalbumin	Kirlilik direnci testlerinde kullanılmıştır.

H_2AsO_4	Gerçek su kompozisyonu taramasında ve sentetik numunelerin hazırlanmasında denemelerde kullanılmıştır.
H_3BO_3	Gerçek su kompozisyonu taramasında kullanılmıştır.
$Al(NO_3)_3$	Gerçek su kompozisyonu taramasında kullanılmıştır.
$Fe(NO_3)_3$	Gerçek su kompozisyonu taramasında kullanılmıştır.

3.2 Grafen oksit (GO) ve fonksiyonelleştirilmiş grafen oksit malzeme (GO/x-SDs; x: α -, β -, γ -) sentezi ve karakterizasyonu

3.2.1 GO sentezi ve karakterizasyonu

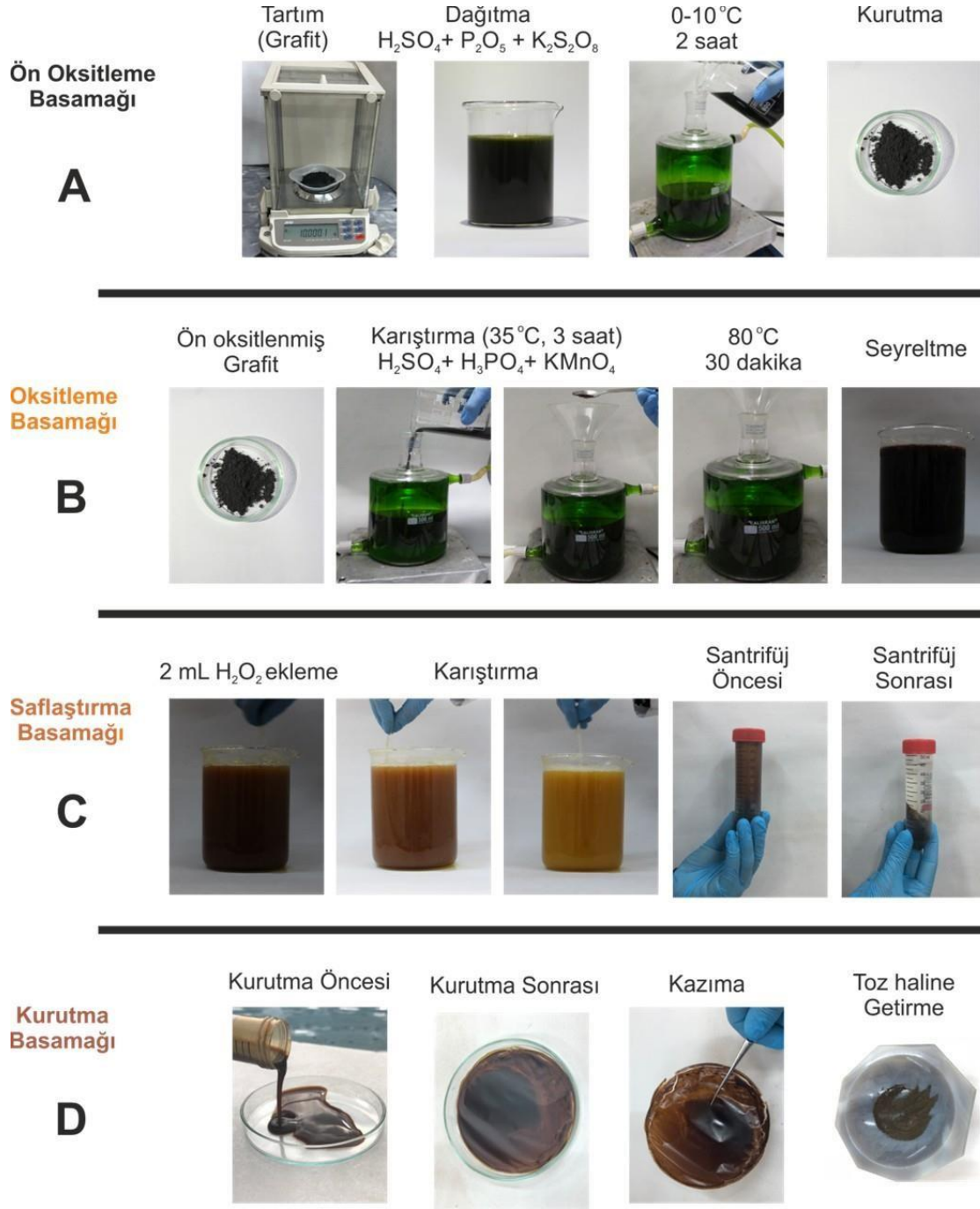
GO sentezi, daha önceki çalışmalarımızda da (Akin ve ark., 2014; Zor ve ark., 2014a, 2014b, 2014c, 2014d) başarılı bir şekilde uygulanan modifiye edilmiş Hummers metodu (Marcano ve ark., 2010) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 3. 1.'de şematik olarak gösterilen bu işlem için ön oksitleme basamağında, 10,0 g grafit tozu ve 5,0 g P_2O_5 , 60 mL H_2SO_4 içerisine ilave edilerek manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Daha sonra, soğuk su banyosu içerisinde (0-10 °C) bu karışım üzerine dikkatlice 5,0 g $K_2S_2O_8$ ilave edilmiştir. Elde edilen karışımın sıcaklığı 80 °C çıkarılarak 2 saat bu sıcaklıkta karıştırılmıştır. Bu sürenin sonunda karışımın oda sıcaklığına gelmesi beklenilmiş ve 1 gün boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Daha sonra karışım saf su ile seyreltilmiştir. Elde edilen ön oksitlenmiş grafit tozu vakum altında 0,45 μ m'lik membran ile süzülüp, pH'ı nötr olana kadar yaklaşık 3 L saf su ile yıkanmış ve 24 saat etüvde kurutulmuştur. Sentez basamağının ilk adımını içeren bu ön oksitleme aşaması Şekil 3. 2. A'da gösterilmiştir.



Şekil 3. 1. Grafen oksit yapısının sentez şemasının şematik gösterimi

Bir sonraki basamakta, elde edilen ön oksitlenmiş grafen oksitten 3 g alınmış ve geliştirilmiş Hummers metodunu uygulamak için derişik H_2SO_4 ve H_3PO_4 (90:10 mL) karışımı

üzerine yavaşça ilave edilmiştir. Bu karışım üzerine 18 g KMnO_4 yavaşça ilave edilmiş ve 3 saat boyunca 35 °C'de karıştırılmıştır. Sonra reaksiyon ortamına 150 mL saf su eklenip, sıcaklık 80 °C'ye getirilmiş ve 30 dakika 80 °C'de karıştırılmıştır. Şekil 3. 2. B'de gösterildiği gibi, bu işlem sonunda kahverengi çamurumsu bir karışım oluşmuştur. Son olarak, reaksiyon ortamına 350 mL saf su ilave edilerek, 2 mL % 50 lik H_2O_2 eklenmiştir. Bu işlemler sonunda da, Şekil 3. 2. C'de gösterildiği gibi turuncu renkte bir karışım elde edilmiştir. Daha sonra bu karışım 10000 rpm'de 10 dakika santrifüjleme işlemine tabi tutulmuştur. Santrifüjleme işlemi 5 defa tekrar edilmiştir. Şekil 3. 2. D'de gösterildiği gibi, dipte kalan jel kıvamında ve koyu kahve renkli ürün petri kaplarına alınmıştır. Petri kaplarındaki GO 50 °C'de vakumlu etüvde kurutulmuştur. Film şeklinde kuruyan grafit oksit petri kaplarından kazınarak toz haline getirilmiştir.

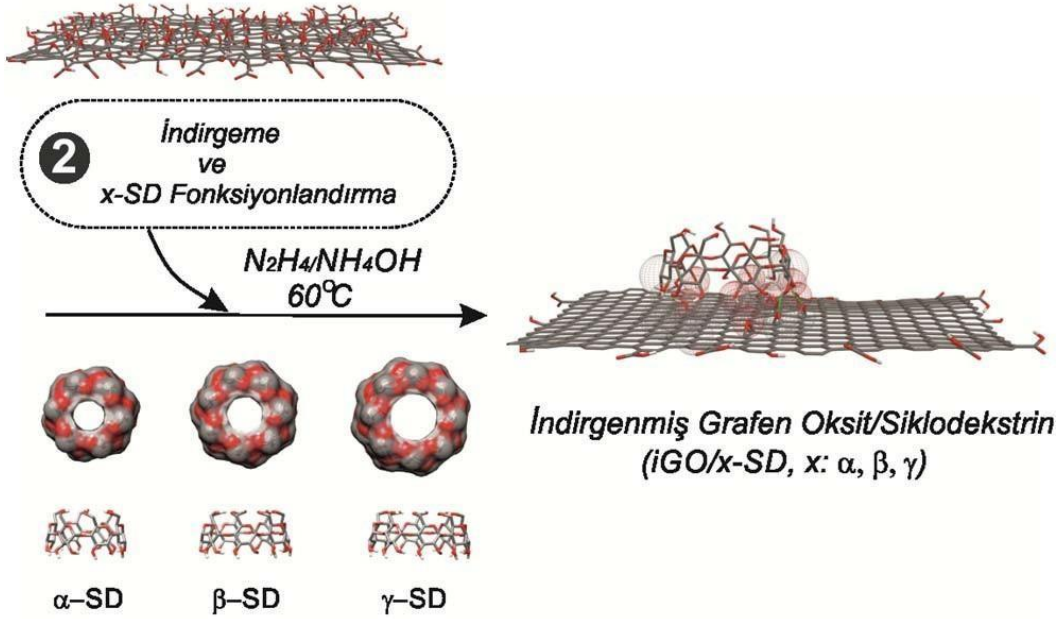


Şekil 3. 2. GO sentezi. **A)** Ön oksitleme basamağı, **B)** Oksitleme aşaması **C)** Saflaştırma basamağı **D)** Kurutma basamağı

Saflaştırma işleminin ardından elde edilen *GO*'nun yapısal karakterizasyonu ultraviyole görünür bölge spektroskopisi (UV-Vis), Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FT-IR), Raman spektroskopisi, termal gravimetrik analiz (TGA), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), ve morfolojik karakterizasyonu atomik kuvvet mikroskobu (AFM), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

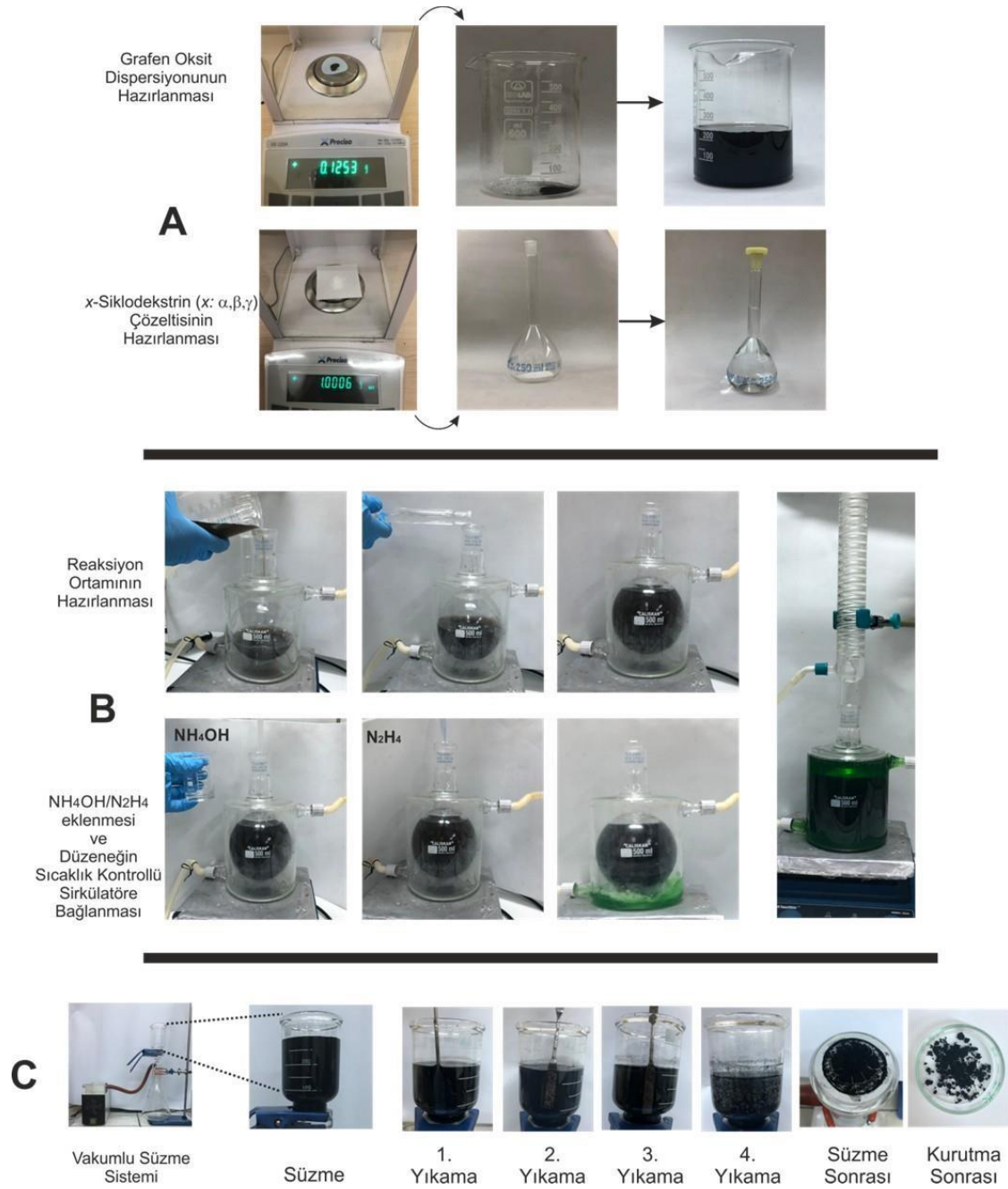
3.2.2 Fonksiyonelleştirilmiş grafen oksit malzeme (GO/x-SDs; x: α -, β -, γ -) sentezi ve karakterizasyonu

Siklodekstrin türevleri (α , β , γ) ile fonksiyonlandırılmış grafen oksitin eldesi için şematik olarak Şekil 3. 3.' te gösterilen Guo ve ark.'nın (Guo ve ark., 2010) geliştirdiği yöntem kullanılmıştır.



Şekil 3. 3. İndirgenmiş grafen oksit/siklodekstrin (iGO/x-SD; x: α , β , γ) yapılarının sentez şemasının şematik gösterimi

İndirgenmiş grafen oksit/siklodekstrin (iGO/x-SD; x: α , β , γ) yapılarının sentezi için bir önceki basamakta elde edilen kurutulmuş toz halindeki grafit oksit katısından 125 mg GO tartılmış ve 250 mL su içerisine konularak homojen dağılımın ve tabakaların ayrılması için 30 dakika sonikasyon işlemi gerçekleştirildi. Bir balon joje içerisinde 1g x-SD (x: α , β , γ) 250 mL suda çözülerek GO ve x-SD reaksiyon balonunda karıştırılmıştır (Şekil 3. 4. A). Daha sonra üzerine 3,75 mL NH_4OH ve 250 μL hidrazin hidrat ($N_2H_4.H_2O$) eklenip karışım sıcaklık ayarlı sirkülatör yardımıyla 3,5 saat 60 °C'de karıştırılmıştır (Şekil 3. 4. B). Elde edilen ürün 0,45 μm 'lik membran kullanılarak vakum ile süzülmüştür. Süzme işlemi her defasında saf su ile yıkanarak 4 defa daha gerçekleştirilmiş ve ürün 50 °C'de vakumlu etüvde kurutulmuştur (Şekil 3. 4. C).

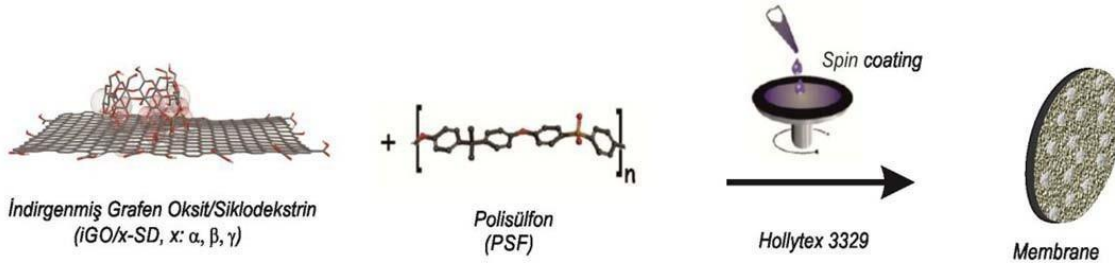


Şekil 3. 4. İndirgenmiş grafen oksit/siklodekstrin (iGO/x-SD; x: α, β, γ) eldesine ait hazırlama basamakları. Grafen oksit dispersiyonu ve x-SD (x: α, β, γ) çözeltilerinin hazırlanması (A), Reaksiyonun ortamı ve şartlarının ayarlanması (B), Vakum altında süzme (C)

Elde edilen indirgenmiş grafen oksit/siklodekstrin (iGO/x-SD; x: α, β, γ) malzemelerinin yapısal ve morfolojik karakterizasyonu ultraviyole görünür bölge spektroskopisi (UV-Vis), Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FT-IR), Raman spektroskopisi, termal gravimetrik analiz (TGA), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), taramalı elektron mikroskobu (SEM), geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.3 GO ve iGO/x-SDs (x: α -, β -, γ -) katkı polisülfon(Psf) kompozit membran hazırlanması ve karakterizasyonu

Elde edilen grafen oksit (GO) ve fonksiyonelleştirilmiş grafen oksit malzeme (GO/x- SDs; x: α , β , γ) katkı polisülfon(Psf) kompozit membran hazırlama işlemlerinin de uygulanan adımlar şematik olarak Şekil 3. 5.'de gösterilmiştir.



Şekil 3. 5. GO ve iGO/x-SDs; x: α , β , γ katkı polisülfon(Psf) kompozit membran hazırlanmasının şematik gösterimi

3.3.1 GO ve GO/x-SDs (x: α -, β - ve γ -) katkı polisülfon(Psf) kompozit membran hazırlanması

Daha önce membran hazırlama çalışmalarımızda (Arslan ve ark., 2009; Akın ve ark., 2014) başarılı bir şekilde uygulanan, su ile çöktürme tekniği kullanılarak kompozit membranlar hazırlanmıştır. Kompozit membranların hazırlanışında; sentezlenmiş olan GO ve iGO/x-SDs; x: α , β , γ yapıların, farklı oranlarda (%w/w) polisülfon çözeltisine katkılanmasıyla, destek maddesi (hollytex 3329) üzerine döner kaplama cihazı (spin coater) yardımıyla kaplaması gerçekleştirilmiş ve su ile çöktürme(polimerleşme) tekniği kullanılarak kompozit membranlar elde edilmiştir.

Kompozit membran hazırlanmasında aşağıdaki aşamalar takip edilmiştir:

- ✓ %15(w/w) olacak şekilde homojen bir polisülfon çözeltisi, dimetilformamid(DMF) içerisinde 12 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Bu polimer çözeltisine farklı oranlarda (0.1, 0.3, 0.5 ve 1) (w/w)% GO ve iGO/x-SDs; x: α , β , γ yapılarını içerecek şekilde 5 mL DMF içerisinde karıştırıp homojenezatör kullanılarak homojen bir şekilde dağıtılması sağlanarak polimer çözeltisine ilave edilip 30 dk karıştırılmıştır.
- ✓ Karışım çözeltisi dokuma olmayan kumaş destek maddesi (Hollytex 3329) üzerine döner kaplama cihazı (spin coater) yardımı ile kaplanmıştır. Spin coater ile kaplama yapılırken; karışım çözeltisinin miktarı, kaplama hızı ve süresi için daha önceki çalışmalarımızda (Arslan ve ark., 2009; Akın ve ark., 2014) kullanılan optimum parametrelerde (5 mL karışım çözeltisi, 300 rpm ve 30 sn boyunca kaplama işlemi) işlem gerçekleştirilmiştir.

- ✓ Son olarak destek üzerine kaplanan membranların polimerizasyonunun başlatmak için oda sıcaklığında soğuk su banyosuna daldırılarak 5 dakika bekletilmiştir. (Paez- Hernandez ve ark., 2009).

3.3.2 Hazırlanan kompozit membranların karakterizasyonu

Hazırlanan *GO* ve *iGO/x-SDs*; x : α, β, γ katkılı polisülfon kompozit membranların gözenek boyutu, porozitesi, yüzey pürüzlülüğü, hidrofilitesi, membranların yüzey ve içyapısının morfolojik özellikleri AFM, SEM ve yüzey temas ölçüm teknikleri kullanarak karakterize edilmiştir. Elde edilen membranların porozitesi(gözeneklilik) (ϵ) aşağıda da belirtildiği gibi gravimetrik metot kullanılarak (Vatanpour ve ark., 2012), gözenek boyutu (rm) ise; Guerout–Elford–Ferry denklemine göre saf su akısı ve gözeneklilik verileri kullanılarak hesaplanmıştır.

$$s=(m_1-m_2)/A \times l \times dw \quad (1)$$

Gravimetrik metot ile gözeneklilik (ϵ) hesaplama denkleminde;

[ω_1 : Islak membranın ağırlığı; ω_2 : Kuru membranın ağırlığı; A : Etkin membran alanı (m^2); dw : Suyun yoğunluğu (998 kg m^{-3}); l : Membran kalınlığı (m)]

Bunlara ilave olarak membranın gözenek boyutu (rm),

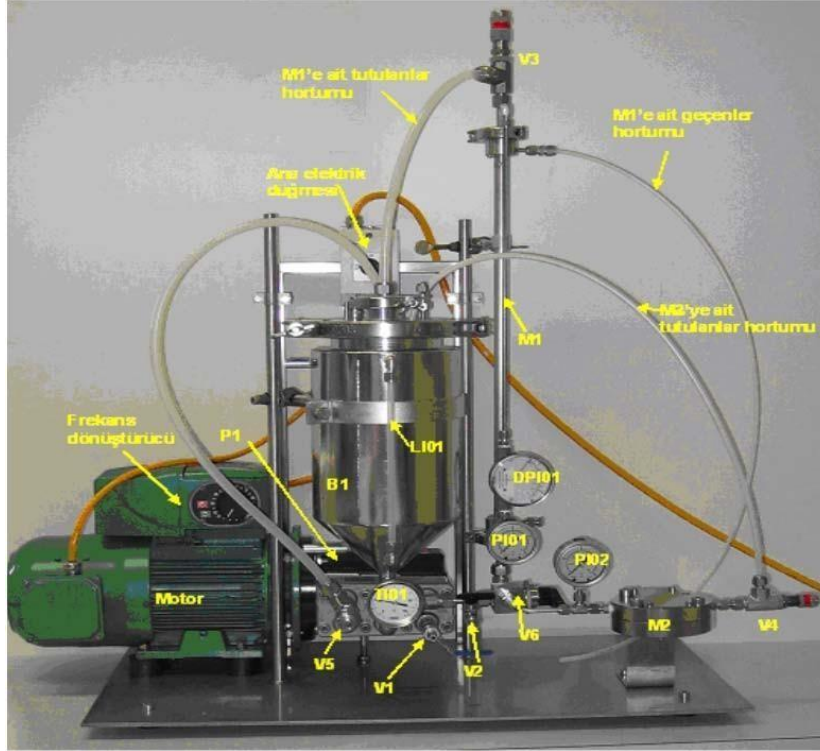
$$r_N = f \left[\frac{(2.9 - 1.75s)851Q}{(s \times A \times \Delta P)} \right] \quad (2)$$

Guerout–Elford–Ferry denkleminde; [rm : Gözenek boyutu; η : Suyun viskozitesi ($8.9 \times 10^{-4} \text{ Pa s}$); Q : Akış hızı ($m^3 s^{-1}$); ΔP : Uygulanan basınç (1 MPa)'dır (Vatanpour ve ark., 2012; Hamid ve ark., 2011).

3.3.3 Membran Performans Çalışmaları

Hazırlanan membranların geçirgenlik çalışmalarında Şekil 3. 6.'daki Prozesstechnik GmbH pres masaüstü membran pilot sistemi kullanılmıştır. Geçirgenlik çalışmalarında saf su akısı, tuz reddetme oranı ($NaCl$, Na_2SO_4 , $MgSO_4$ ve $MgCl_2$) ve kirlilik testleri (BSA ve ovalbumin) gerçekleştirilmiştir. Membran performans denemeleri oda sıcaklığında, besleme çözeltisinin konsantrasyonunu sabit tutmak için hem konsantre (retentate) hem de süzüntü (permeate) besleme tankına geri döndürülmüş şekilde, işlem her membran için 1-6 saat arasında sürdürülerek, farklı konsantrasyon, farklı basınç aralıklarında (4-40 bar) gerçekleştirilmiştir. Şekil 3. 6.'daki M2 modülü için 2,5 L uygulama hacmine sahip olan

besleme tankına 2 L besleme çözeltisi kullanılacaktır. Membranlar 7,5 cm çapında dairesel olarak hazırlanarak M2 modülüne yerleştirilecek ve birer saat arayla hem süzütüden hem de beslemeden numune alınarak pilot sistem çalışmaları sürdürülmüştür. Tuz reddetme oranının belirlenmesinde farklı konsantrasyonlar ve basınç parametreleri ayrı ayrı her bir membran için araştırılıp, Na konsantrasyonu ContrAA 300 cihazı ile, kirlilik (BSA ve ovalbumin) denemeleri ise UV spektrofotometre ile tespiti yapılmıştır.



Şekil 3. 6. Prozesstechnik GmbH pres masaüstü membran pilot sisteminin genel görünümü

- M2:* Düz tabaka membran diskler Ø75mm; 28 cm² için membran muhafazası
- B1:* Isıtma/soğutma ceketi ile besleme tankı, 5L kapasite
- P1:* Frekans dönüştürücü ile kontrol edilen diyafram pompası. Akış aralığı: 1,8-12 L/dk(= 15 – 100% ayarlama düğmesi üzerinde). Basınç aralığı: max. 40 bar
- V1:* Boşaltma valfi, pompa girişi
- V2:* Boşaltma valfi, pompa çıkışı
- V3:* M1 modülü için basınç ayarlama valfi
- V4:* Basınç ayarlama valfi
- V5:* Yaylı valf. Burada güvenlik valfi olarak düzenlenmiştir, belli bir basınç değeri aşıldığı zaman açılır. Gönderimden önce 40 bar basınca ayarlanmıştır
- V6:* Hangi membran muhafazasının kullanılacağını seçmek için üç yollu valf
- PI01 PI02:* Basınç ölçer, 0 – 40 bar, gliserin ile doldurulmuş
- LI01:* Besleme tankı seviye göstergesi
- TI01:* Sıcaklık göstergesi 0 – 100°C

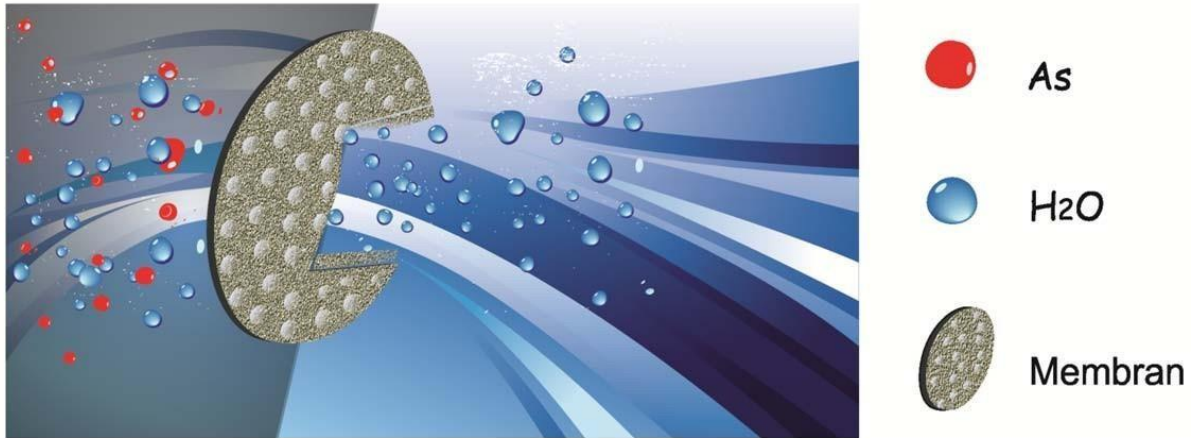
Elde edilen kompozit membranlar ile ağır metal (arseniğin) uzaklaştırılmasında ise besleme çözeltisinin konsantrasyon etkisi (gerçek su numunesinin içeriğine göre aralık belirlenmiştir), besleme çözeltisinin pH'sının etkisi ve basınç etkisi(4-40 bar aralığında) her bir membran için optimum şartlar belirlenmiştir ve optimum şartlarda herbir membran için Kütahya- Emet bölgesinden temin edilen gerçek su numunesine uygulanmıştır. İlk önce

alınan gerçek su numunesinin kompozisyonu; ICP-MS ve ContrAA 300 (Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi) hidrür sistemi kullanılarak belirlenmiştir daha sonra membran sisteminde çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Kütahya-Emet bölgesinde yeraltı sularında bulunan ve Arseniğin oluşumuna etkisi olduğu düşünülen bor, demir ve alüminyum gibi metallerinde etkisi araştırılmıştır.

Membran proseslerinde yüksek oranda As giderilmesi için yükseltgenme işleminin yapılması, operasyon şartlarının optimizasyonu ve suyun karakteristik özelliklerinin belirlenmesi gerekmektedir. As(III)'ün As(V)'e yükseltgenmesi arsenik giderilme verimini artıracaktır. Yükseltgen madde olarak, permanganat, ozon, askorbik asit-potasyum iyodür gibi maddeler kullanılabilir. Yükseltgen reaktifin membran yapısına zarar verme riski nedeniyle membran materyali ve yükseltgen seçimi önemlidir (Kartinen ve Martin 1995). Alınan gerçek su numunesinde toksitesi daha fazla olan As(III)'ün As(V)'e askorbik asit- potasyum iyodür kullanarak su banyosunda 60°C 'de yükseltgeme işlemi yapılarak tüm ölçümler gerçekleştirilmiştir (Akin ve ark., 2011). Membran performans çalışmalarının şematik gösterimi Şekil 3.7.' de gösterilmiştir. Tüm parametrelerin etkisi için hesaplayacağımız % Reddetme (Rejection) katsayısı (% R) aşağıdaki eşitlik (3) ile hesaplanmıştır.

$$\%R = \left[1 - \frac{C_p}{C_f} \right] \times 100 \quad (3)$$

Bu eşitlikde; [%R: % Reddetme (Rejection); Cp: Süzüntüdeki (permeate) madde konsantrasyonu; Cf: Beslemedeki (feed) madde konsantrasyonunu ifade etmektedir].

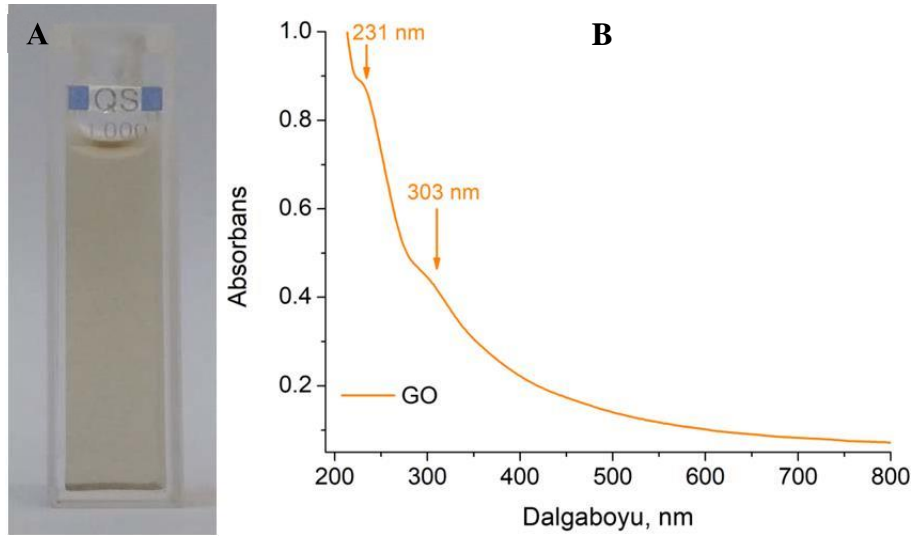


Şekil 3. 7. Membran performans çalışmaları şematik gösterimi

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

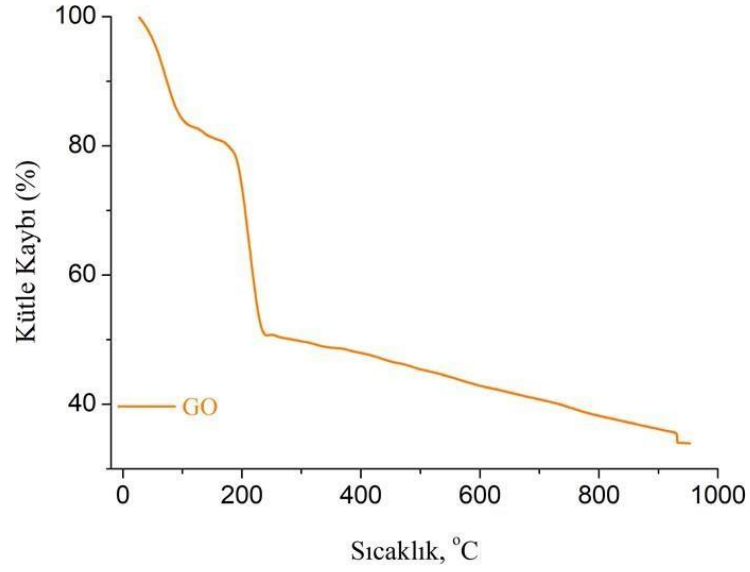
4.1 GO karakterizasyonu

Elde edilen *GO*'nun yapısal karakterizasyonu ultraviyole görünür bölge spektroskopisi (UV- Vis), Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FT-IR), Raman spektroskopisi, termal gravimetrik analiz (TGA), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), ve morfolojik karakterizasyonu atomik kuvvet mikroskobu (AFM), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 4. 1.A turuncu/kahverengi tondaki seyreltik *GO* dispersiyonuna göstermektedir. Şekil 4. 1.B *GO*'ya ait UV-Vis spektrumu göstermektedir. Literatür ile uyum gösteren UV-Vis spektrumundaki 231 nm'de görülen pik yapıdaki C=C bağından kaynaklanan $\pi-\pi^*$ geçişini ve 303 nm'deki omuz şeklindeki karakteristik pik C=O gruplarına ait $n-\pi^*$ geçişine atfedilmiştir (Chen ve ark., 2011).



Şekil 4. 1. GO A) dispersiyonun fotoğrafı B) UV-Vis spektrumu

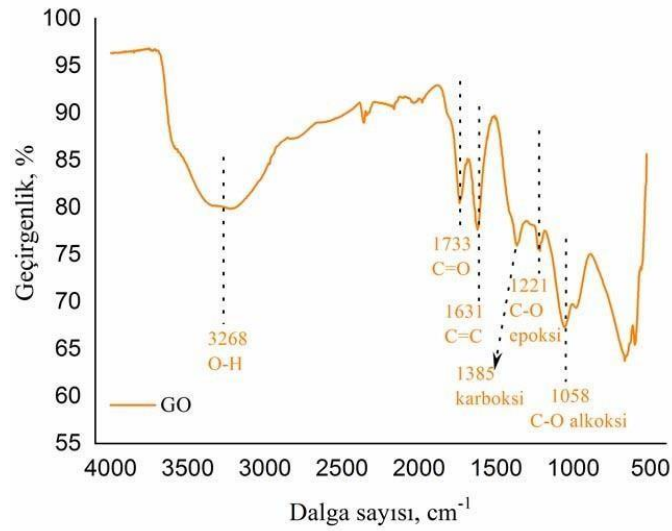
GO'ya ait TGA eğrisi Şekil 4. 2.' de gösterilmiştir. Literatürde de belirtildiği (Eigler ve ark., 2012) ve bu eğriden de görüldüğü gibi *GO*, 150 °C'ye kadar özellikle tutulan su ve sentez esnasında eklenen asit kalıntılarının buharlaşması sonucunda ortaya çıkan ağırlıkça % 15,1'lik bir kütle kaybına uğramıştır. Bunun yanı sıra, 150-220 °C aralığında bazı oksijen içerikli –OH, –O– ve –COOH gibi fonksiyonel grupların bozunarak karbon monoksit, karbondioksit ve su buharı oluşturmasıyla %31,7'lik büyük bir kütle kaybı gözlemlenmiştir (Feng ve ark., 2013; Kumar ve ark., 2012). *GO* için 220 °C'de başlayan ve yapıda kalan oksijen içeren grupların pirolizi ve halka karbonunun dönüşümünden kaynaklanan kütle kaybına atfedilen diğer bir karakteristik % 10 civarında kütle kaybı görülmüştür (Mao ve ark., 2012; Zor ve ark., 2017).



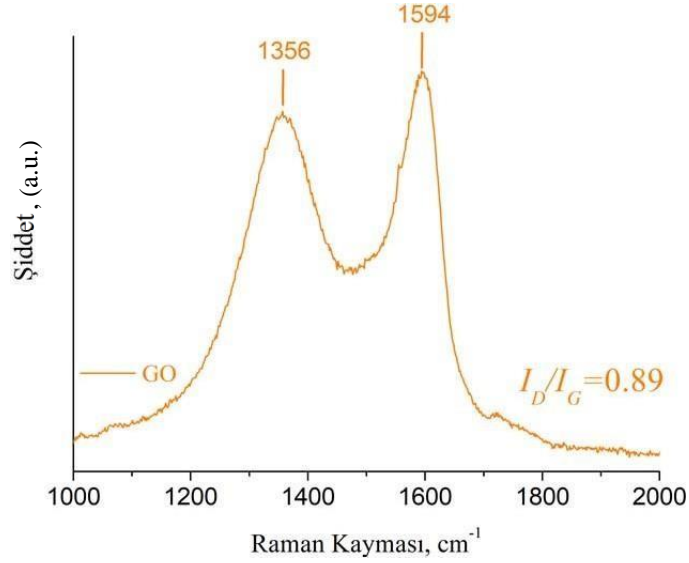
Şekil 4. 2. GO'ya ait TGA eğrisi

Şekil 4.3. ile gösterilen GO'ya ait FT-IR spektrumunda GO'ya ait karakteristik pikler elde edilmiştir. Bu spektrum incelendiğinde, literatürdekine benzer olarak $-OH$ gruplarına ait 3268 cm^{-1} civarı geniş ve kuvvetli bant, 1733 cm^{-1} 'de karbonil ($C=O$) gruplarına ait kuvvetli pik ve aromatik karbon ($C=C$) gruplarına atfedilen 1631 cm^{-1} 'deki kuvvetli pik elde edilmiştir. Bu piklerin yanı sıra $1385-1221-1058\text{ cm}^{-1}$ 'deki GO'ya ait karakteristik pikler de yapıdaki diğer oksijen içerikli karboksi, epoksi ve alkoksi grupların varlığını işaret etmektedir (Kumar ve ark., 2012; Travlou ve ark., 2013).

Şekil 4. 3. GO'ya ait FT-IR spektrumu

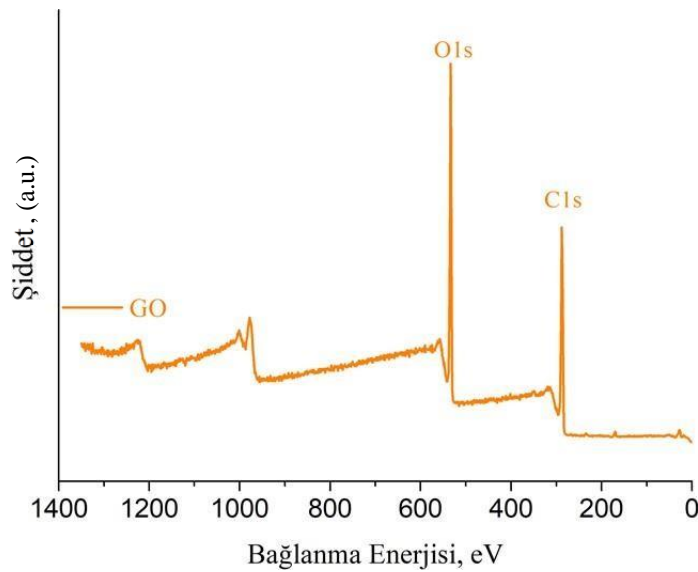


Şekil 4. 4.' de görüldüğü üzere *GO*'nun Raman analizinden de görüldüğü gibi 1356 ve 1594 cm^{-1} değerlerinde *D* ve *G* bantlarına ait iki tane karakteristik kuvvetli Raman pikleri elde edilmiştir (Stankovich ve ark., 2007). Bu piklerden *D* bandı, yüzeydeki bozulmalardan kaynaklı sp^3 ve *G* bandı ise yapıdaki sp^2 bağlanmalarına atfedilmiştir. Bu piklerin şiddeti kullanılarak I_D/I_G oranı da literatürle uyumlu bir biçimde 0,89 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4. 4. *GO*'ya ait Raman spektrumu

Şekil 4. 5. *GO*'ya ait XPS spektrumunu incelendiğinde sırasıyla 285 ve 530 eV civarında kuvvetli *C1s* ve *O1s* pikleri elde edilmiştir. Tablo 4. 1. XPS analizinde yapıdaki C ve O'ne ait yüzdeleri göstermektedir. Bu değerler C ve O için sırasıyla %66,13 ve %33,87 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen C/O oranının yaklaşık olarak 2:1 olması ideal bir *GO* yapısının elde edildiğini göstermektedir (Dreyer ve ark., 2010).

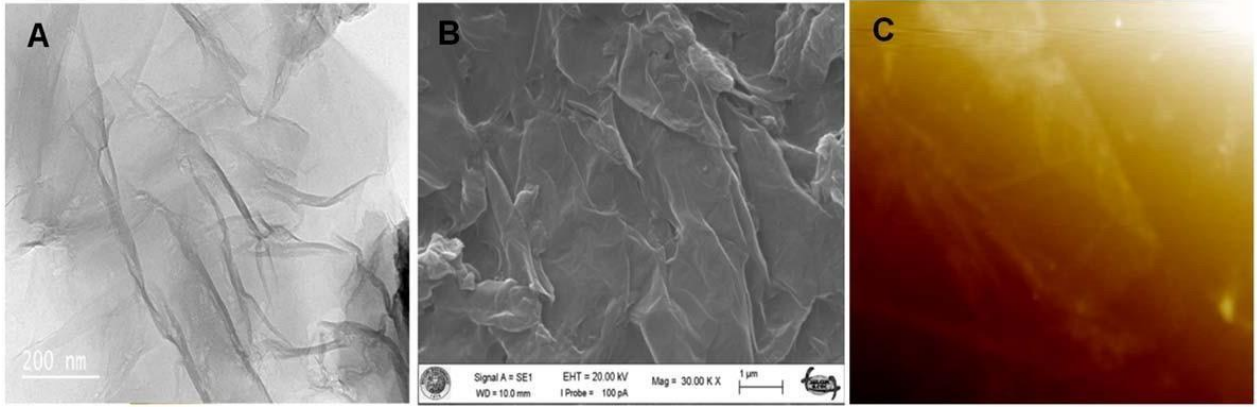


Şekil 4. 5. *GO*'ya ait tam aralık XPS spektrum

Tablo 4. 1. GO için XPS ile ölçülen elementel bileşim oranları

Numune	% C	% O	% N	C/O oranı
GO	66,13	33,87	-	1,95

GO'nun morfolojik karakterizasyonu AFM, SEM ve TEM teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 4. 6.A ve B sırasıyla GO'nun TEM ve SEM görüntüsünü göstermektedir. Görüldüğü gibi grafen oksit tabakaları yüzey üzerinde tabakalar halinde yayılmıştır (Ma ve ark., 2012). GO suda iyi dağılılabilen bir malzeme olduğundan TEM görüntüsünde görüldüğü gibi grid (ızgara) üzerinde geniş film tabakaları oluşturabilmektedir (Zor ve ark., 2017). GO'ya ait TEM ve SEM görüntüleri ile uyumlu olarak, AFM görüntüsünde de (Şekil 4. 6.C) görüldüğü gibi grafen oksit tabakaları yüzey üzerinde homojen ve birbirleri ile iç içe geçmiş şekilde katlanmış bir çarşaf formunda yayıldığı görülmüştür (Robinson ve ark., 2008).



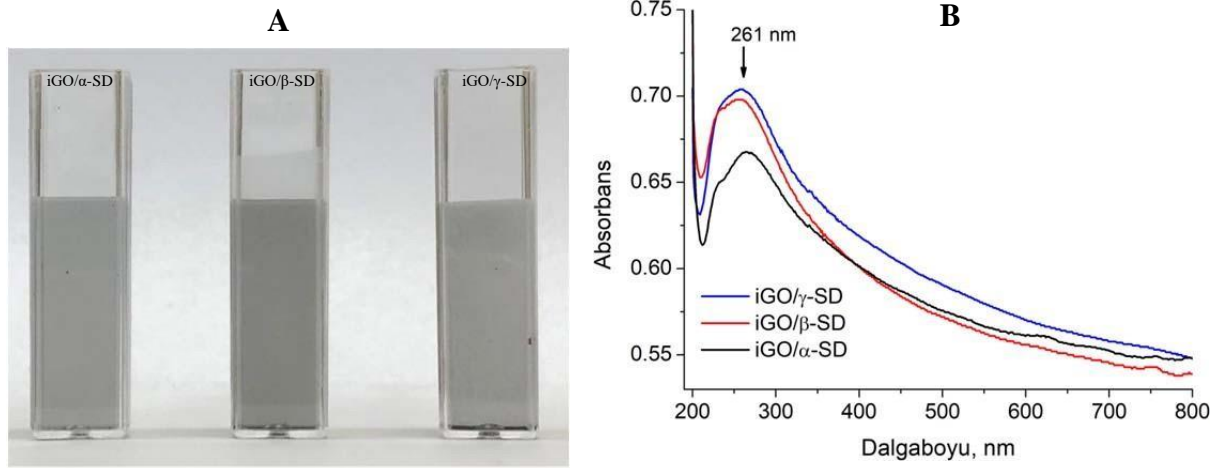
Şekil 4. 6. GO'ya ait A) TEM, B) SEM ve C) AFM görüntüleri

Literatür ile uyumlu olarak elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, gerçekleştirilen yapısal ve morfolojik karakterizasyonlar GO yapısının başarılı bir şekilde elde edildiğini göstermektedir.

4.2 Fonksiyonelleştirilmiş grafen oksit malzeme (GO/x-SDs; x:α,β,γ) karakterizasyonu

Şekil 4. 7. A gri tondaki seyreltik iGO/x-SD (x:α,β,γ) dispersiyonlarına ait fotoğrafları göstermektedir. Rengin GO dispersiyonunun turuncu/kahverengi renginden farklı olması indirgenme işleminin başarıyla gerçekleştiğini göstermektedir. Şekil 4. 7. B'de iGO/x-SD (x:α,β,γ)'ya ait UV-Vis spektrumları göstermektedir. Literatür ile uyum gösteren absorpsiyon spektrumlarındaki 261 nm'de görülen pik yapıdaki C=C bağından kaynaklanan $\pi-\pi^*$ geçişini atfedilmiştir (Guo ve ark., 2010). GO spektrumundakine kıyasla, literatürle uyumlu bir şekilde

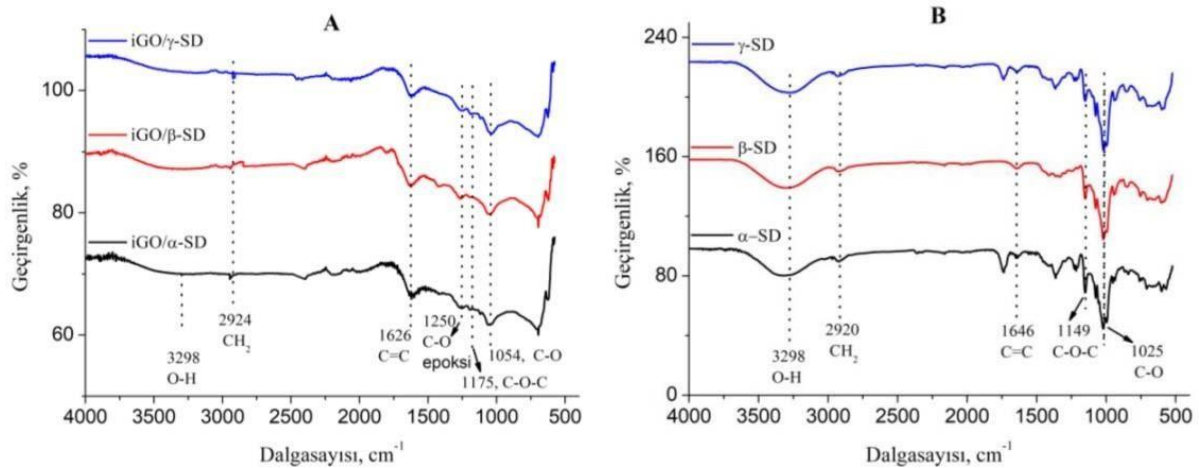
indirgemenen dolayı iGO/x-SD (x: α -, β -, γ -)'ya ait karakteristik C=C bağından kaynaklanan bu pik 30 nm civarında kayma göstermiştir.



Şekil 4. 7. iGO/x-SD (x= α , β , γ)'ya ait A) Çözelti fotoğrafları B) UV-Vis spektrumları

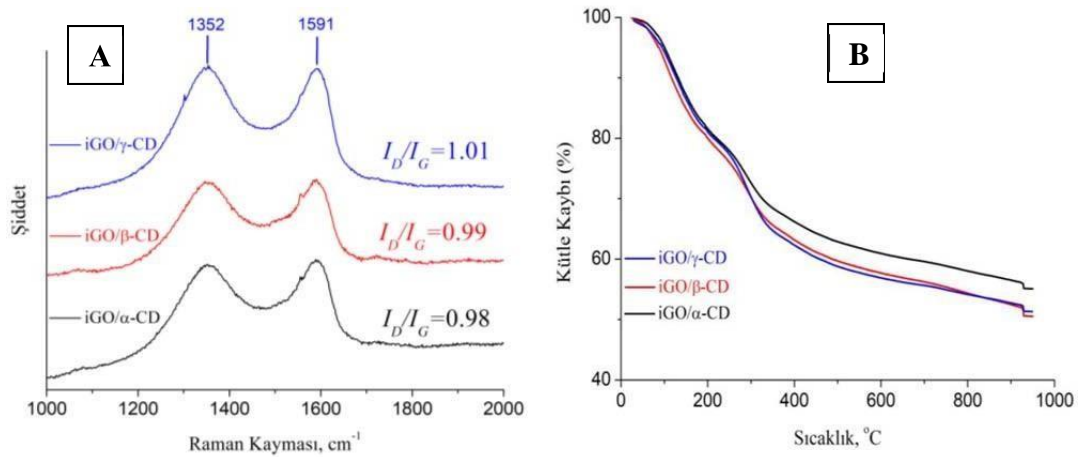
Elde edilen indirgenmiş grafen oksit/siklodekstrin (iGO/x-SD; x: α , β , γ) malzemelerine ait bir sonraki yapısal karakterizasyon FT-IR spektroskopisi tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Şekil

4. 8. A'daki FT-IR spektrumları incelendiğinde, GO spektrumundaki oksijen içeren fonksiyonel gruplara ait pik şiddetlerinde azalma görülmüştür. Bu azalma iGO/x-SD malzemelerinin oluşumu esnasında GO yapısının iGO yapısına indirgenmiş olduğunu ve oksijen içeren grupların yüzeyden uzaklaştırıldığını göstermektedir. Bunun yanı sıra Şekil 4. 8. B yalın α , β , γ ' ye ait FT-IR spektrumlarını göstermektedir. iGO/x-SD' a ait spektrumlarında bulunan 1640, 1150 ve 1025 cm^{-1} civarındaki absorpsiyon piklerinin ve 3300 cm^{-1} 'deki geniş absorpsiyon bandının yalın α , β , γ ' ye ait bantlarla örtüşmesi, rGO tabakası üzerindeki siklodekstrin türevlerinin varlığını da doğrulamaktadır (Guo ve ark., 2010).



Şekil 4. 8. iGO/x-SD (x: α , β ve γ) (A) ve α , β ve γ -SD'e (B) ait FT-IR spektrumları

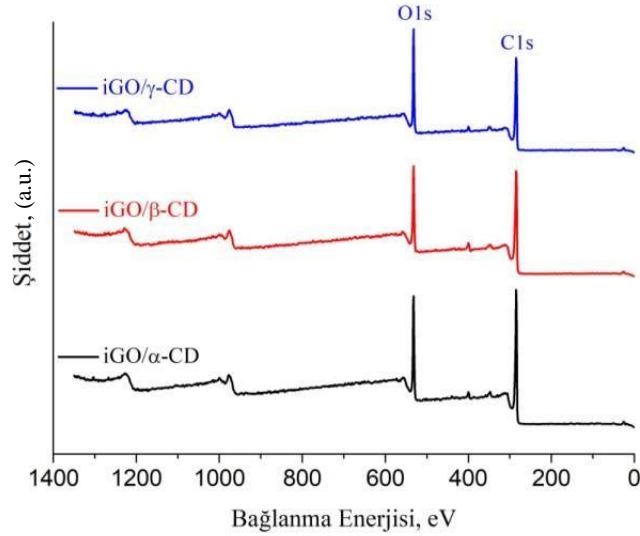
Şekil 4. 9.A iGO/x-SD ($x: \alpha, \beta, \gamma$)'ya ait Raman spektrumlarını göstermektedir. Raman spektrumlarında GO'ya ait Raman piklerini benzer olarak 1352 ve 1591 cm^{-1} civarlarında elde edilen D ve G piklerinin varlığı grafen tabakasının varlığını doğrulamaktadır. Ayrıca, elde edilen pik şiddetleri oranları da (I_D/I_G) iGO/x-SD; $x: \alpha, \beta, \gamma$ için sırasıyla 0,98, 0,99 ve 1,01 olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlar GO yapısındaki oksijen içeren grupların uzaklaştırıldığı ve malzemenin rGO'ya indirgenerek rGO/x-CD yapılarının oluştuğunu ortaya koymaktadır. iGO/x-SD ($x= \alpha, \beta, \gamma$)'ye ait TGA eğrileri Şekil 4. 9.B'de gösterilmiştir. Elde edilen kompozit yapıların TGA eğrileri incelendiğinde 150 °C'ye kadar özellikle tutulan suyun buharlaşması sonucunda ortaya çıkan ağırlıkça % 5,3'lik bir kütle kaybına uğramıştır. Bunun yanı sıra, 150-200 °C aralığında bazı oksijen içerikli -OH, -O- ve -COOH gibi fonksiyonel grupların bozunarak karbon monoksit, karbondioksit ve su buharı oluşturmasıyla %14,9'luk bir kütle kaybı gözlemlenmiştir. Burada gözlenen kütle kaybı GO için gözlenen de daha az miktardadır, çünkü iGO yapısı içeren iGO/x-SD, GO'ya göre daha kararlı bir yapı sergilemektedir. Benzer TGA eğrilerine sahip olan iGO/x-SD yapıları, kalan oksijen içeren fonksiyonel grupların ayrılmasına ve rGO'ya üzerine fonksiyonlandırılmış x-SD'nin ($x= \alpha, \beta, \gamma$) bozunmasına atfedilebilecek 200-450 °C arasında önemli bir kütle kaybı (ağırlıkça% 35.2) sergilemektedir (Guo ve ark., 2010).



Şekil 4. 9. iGO/x-SD ($x: \alpha, \beta$ ve γ) ait Raman spektrumları (A), iGO/x-SD ($x= \alpha, \beta, \gamma$)'ye ait TGA eğrileri (B)

iGO/x-SD ($x: \alpha, \beta, \gamma$)'nin C/O oranındaki değişimi analiz etmek için, XPS tekniği kullanılmıştır ve tam aralık XPS spektrumları Şekil 4.10.'da gösterilmektedir. Tüm spektrumlarda 285 eV, 530 eV ve 400 eV civarında sırasıyla C1s, O1s ve N1s'e atfedilen pikler gözlenmiştir. Burada GO'dan farklı olarak gözlenen N1s piki sentez esnasında kullanılan reaktanlardan (amonyak ve hidrazin hidrat) kaynaklandığı literatürde bilinmektedir. iGO/ α -SD, iGO/ β -SD ve iGO/ γ -SD için hesaplanan C/O oranları Tablo 4.2.' de de verildiği gibi sırasıyla 3,71, 3,47, 2,81 olarak hesaplanmıştır. Tüm yapılar için GO'ya kıyasla C/O oranının artması iskelet yapı üzerindeki oksijen içeren fonksiyonel grupların

uzaklaştırılmasına atfedilmiştir (Dreyer ve ark., 2010). Bu C/O değerlerinin iGO/ α -SD, iGO/ β -SD ve iGO/ γ -SD için farklı olması siklodekstrinin GO yüzeyindeki oksijen içeren fonksiyonel gruplar ile daha fazla sayıda etkileşim göstermesine atfedilmektedir (Liu ve ark., 2011). Diğer bir ifadeyle, γ -SD yapısı GO iskeleti ile daha fazla sayıda fonksiyonel grup ile etkileşim gösterdiğinden sentez sonrasında daha fazla oksijen içeren grup ihtiva etmektedir ve C/O oranı daha düşük çıkmaktadır.



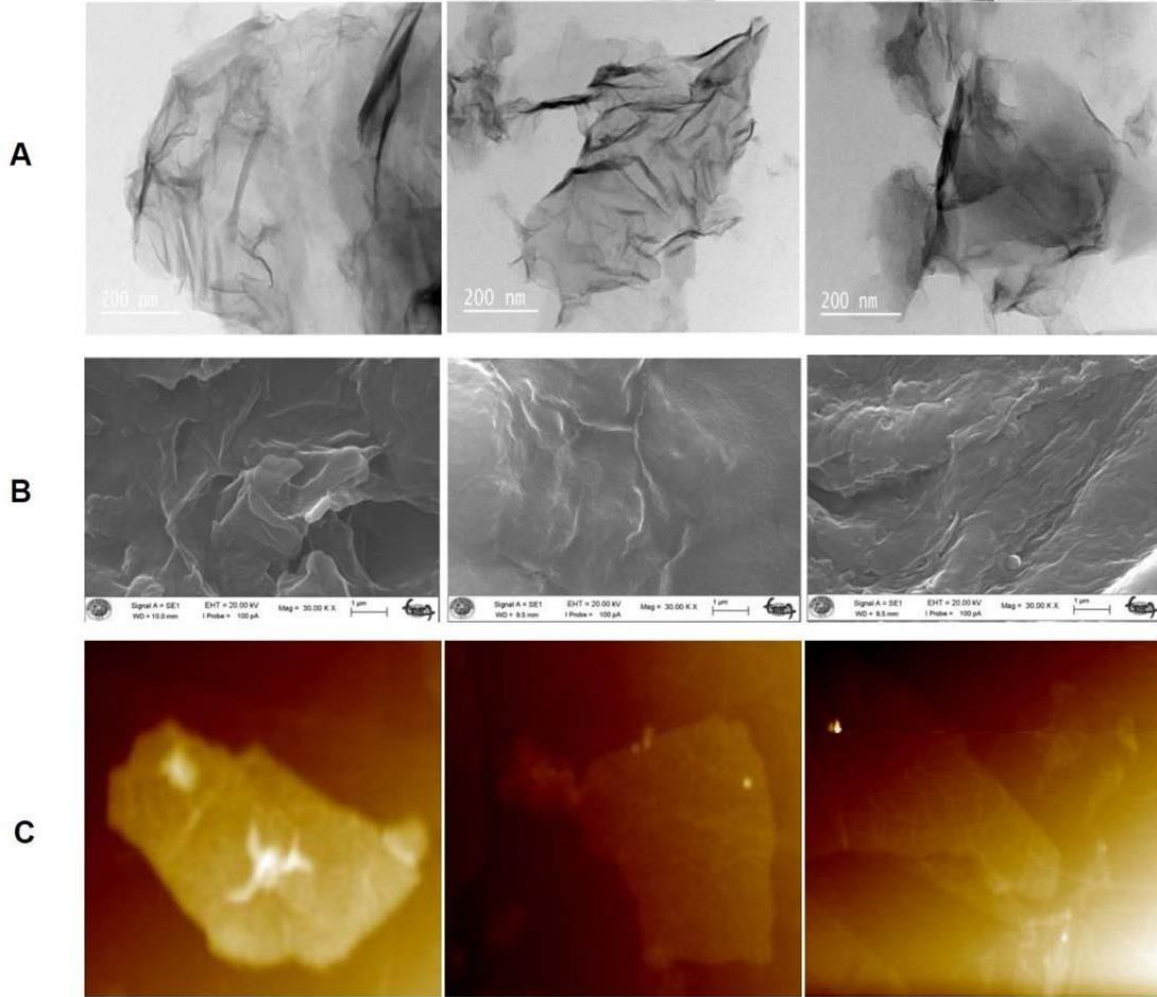
Şekil 4. 10. iGO/x-SD (x: α, β, γ)'ye ait tam aralık XPS spektrumları

Tablo 4. 2. iGO/x-SD (x: α, β ve γ) XPS ile ölçülen elementel bileşimi

Numune	% C	% O	% N	C/O oranı
iGO/ α -CD	77,49	20,91	1,60	3,71
iGO/ β -CD	76,34	22,02	1,64	3,47
iGO/ γ -CD	72,76	25,92	1,32	2,81

iGO/x-SD (x: α, β, γ)'nin morfolojik karakterizasyonu taramalı elektron mikroskobu (SEM), geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 4. 11.A ve B sırasıyla iGO/x-SD (x: α, β, γ)'nin geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntülerini göstermektedir. Bu görüntülerde görüldüğü üzere iGO/x-SD malzemeleri GO'ya benzer karakter sergilemekte olup çarşaf (tabaka) formunda dağıldığı gözlemlenmiştir (Ates ve ark., 2017; Guo ve ark., 2010; Zor ve ark., 2017). Şekil 4. 11.C iGO/x-SD malzemelerine ait atomik kuvvet mikroskobu (AFM) görüntülerini göstermektedir. Tüm materyallere ait AFM görüntülerinden de görüldüğü gibi grafen tabakaları SEM ve TEM görüntüleri ile uyum içinde olup yüzeyde homojen olarak yayıldığı görülmüştür.

Literatür ile uyumlu olarak elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, gerçekleştirilen yapısal ve morfolojik karakterizasyonlar membran üretiminde kullanılacak olan *GO* ve *iGO/x-SD* ($x:\alpha,\beta,\gamma$) yapılarının başarılı bir şekilde elde edildiğini görülmüştür.

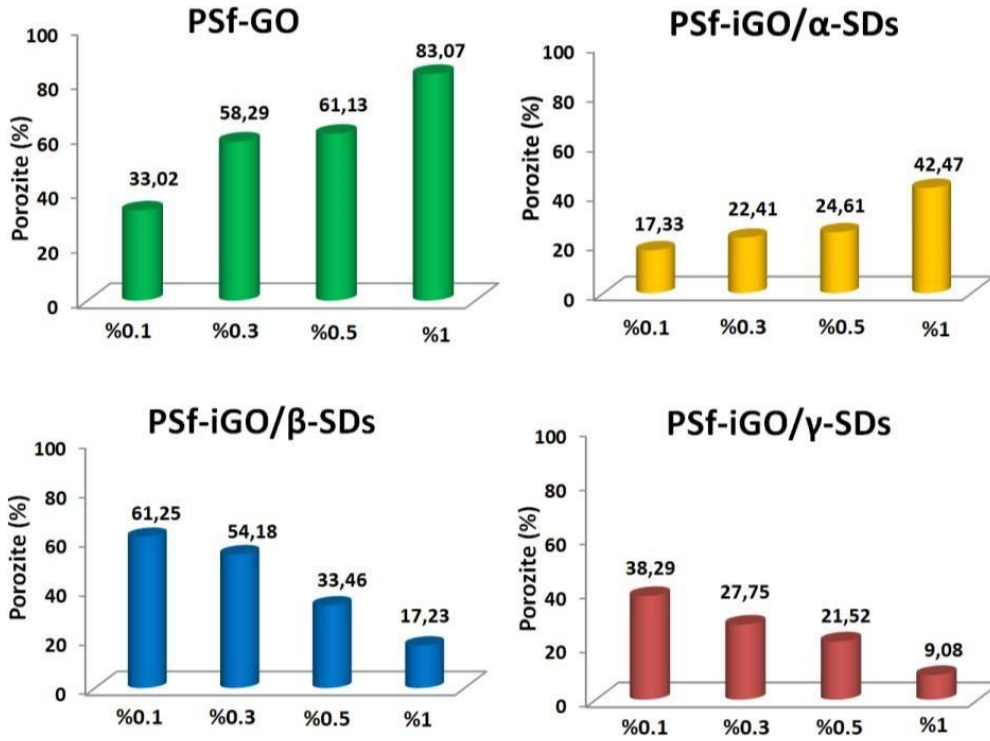


Şekil 4. 11. *iGO/α-CD*, *iGO/β-CD* ve *iGO/γ-CD*'ya ait A) TEM B) SEM ve C) AFM görüntüleri

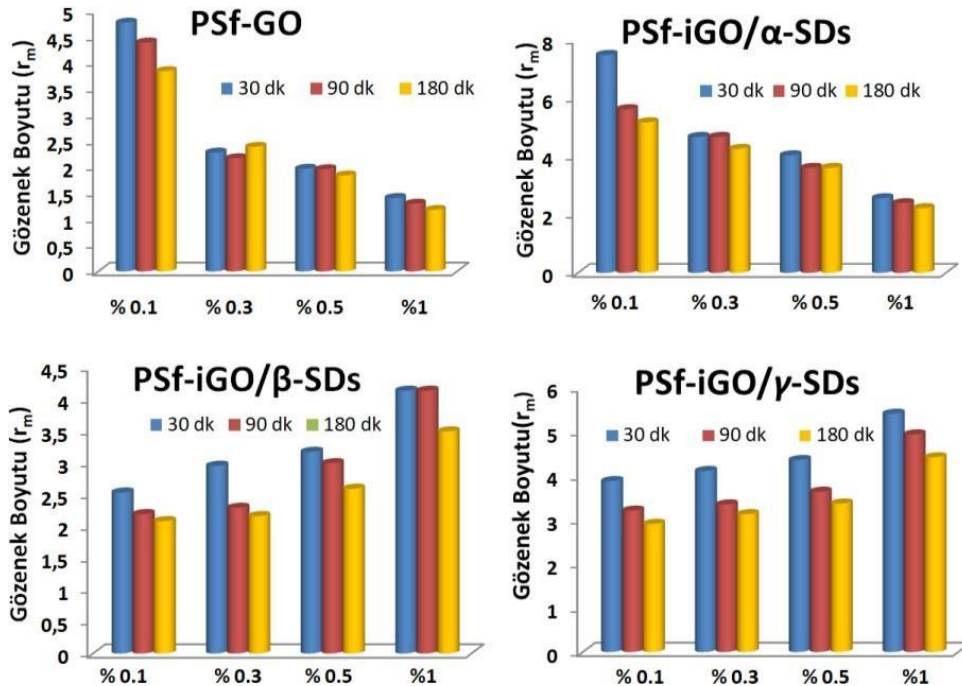
4.3 PSf-GO ve PSf-*iGO/x-SDs*($x: \alpha, \beta, \gamma$) kompozit membranların karakterizasyonları

Şekil 4.12.'de görüldüğü gibi PSf-GO ve PSf-*iGO/α-SDs* kompozit membranlarda porozite değerlerinde artış gözlenirken PSf-*iGO/β-SDs* ve PSf-*iGO/γ-SDs* kompozit membranlarda madde oranındaki artış doğrultusunda azalma gözlenmiştir. PSf-GO ve PSf- *iGO/α-SDs* kompozit membranların gözenekliliklerindeki artış Şekil 4.14. ile Şekil 4.17.(a) SEM görüntülerinde de açıkça görülmektedir. Bununla birlikte gözenek boyutunda da azalma meydana gelmektedir. PSf-*iGO/β-SDs* ve PSf-*iGO/γ-SDs* kompozit membranlarda gözenek boyutunda ise artan madde oranıyla birlikte artmaktadır. Yapılan saf su akı çalışmasının değerleriyle elde edilen gözenek boyutu artması, paralellik göstermektedir. Yüzeyle meydana gelen bozulma ve kesit görüntülerinden de görüldüğü gibi ağ örgü yapının

plakalaşması hem gözenek boyutunun büyümesine hem de akı değerinin artmasına neden olmuştur.



Şekil 4. 12. Farklı oranlardaki PSf-GO, PSf-iGO/α-SDs, PSf-iGO/β-SDs ve PSf-iGO/γ-SDs kompozit membranların porozite değerleri



Şekil 4. 13. PSf-GO, PSf-iGO/α-SDs, PSf-iGO/β-SDs ve PSf-iGO/γ-SDs kompozit membranlarının Guerout-Elford-Ferry denkleminde farklı sürelerdeki saf suya karşı gözenek boyutu değişim değerleri

Elde edilen herbir kompozit membranın farklı oranlarda ve farklı sürelerde sabit basınç altında (10 bar) elde edilen gözenek boyutu değişimleri incelenmiş Şekil 4. 13.' de ve aşağıda Tablo 4.3.' de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar gözeneklilikte ki artış ile gözenek boyutu ters orantılı olarak değişkenlik sergilediğini göstermektedir.

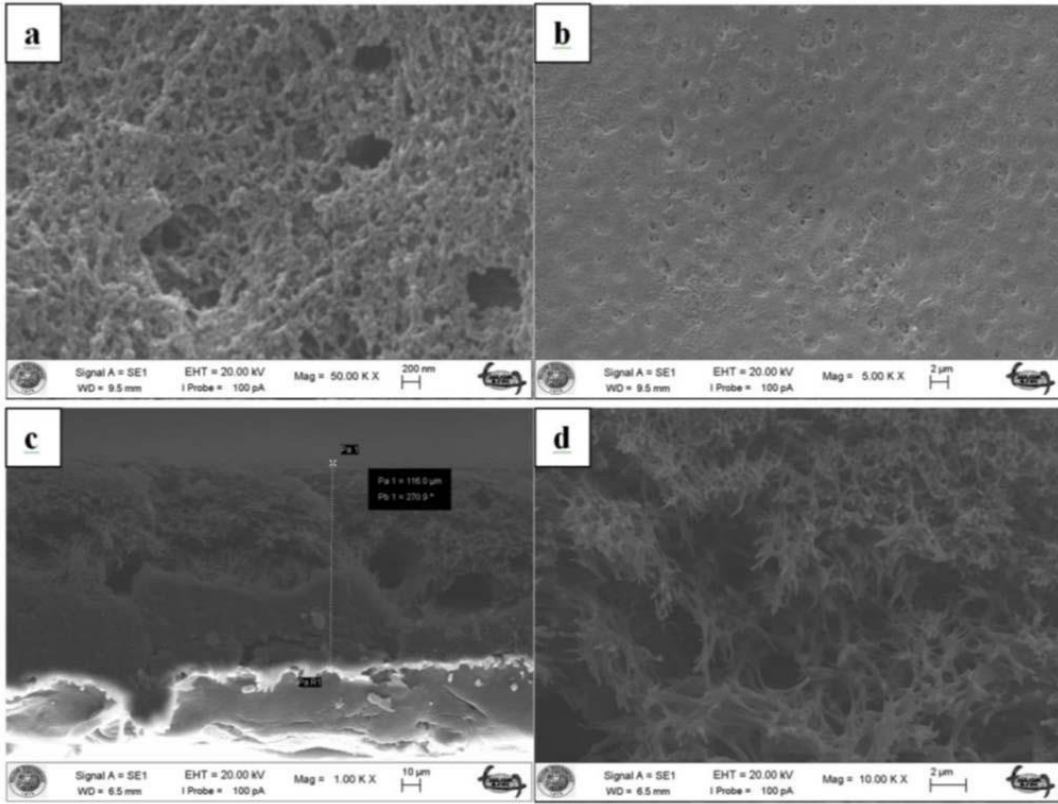
Tablo 4. 3. Farklı oranlardaki (%w/w: 0.1, 0.3, 0.5 ve 1)PSf-GO, PSf-iGO/ α -SDs, PSf-iGO/ β -SDs ve PSf-iGO/ γ -SDs kompozit membranlarının Guerout–Elford–Ferry denkleminde göre farklı sürelerdeki saf suya karşı gözenek boyutu değerleri

PSf-iGO/ β -SDs (r_m)	Süre	%0.1	%0.3	%0.5	1%
	30 dk	2,53	2,95	3,17	4,13
90 dk	2,19	2,29	2,99	4,13	
180 dk	2,08	2,16	2,59	3,49	
PSf-iGO/ γ -SDs (r_m)	Süre	%0.1	%0.3	%0.5	1%
	30 dk	3,88	4,11	4,36	5,41
90 dk	3,21	3,35	3,64	4,94	
180 dk	2,91	3,13	3,37	4,42	
PSf-GO (r_m)	Süre	%0.1	%0.3	%0.5	1%
	30 dk	4,77	2,28	1,97	1,41
90 dk	4,39	2,17	1,96	1,3	
180 dk	3,84	2,39	1,84	1,18	
PSf-iGO/ α -SDs (r_m)	Süre	%0.1	%0.3	%0.5	1%
	30 dk	7,47	4,66	4,03	2,56
90 dk	5,61	4,66	3,6	2,39	
180 dk	5,16	4,25	3,6	2,22	

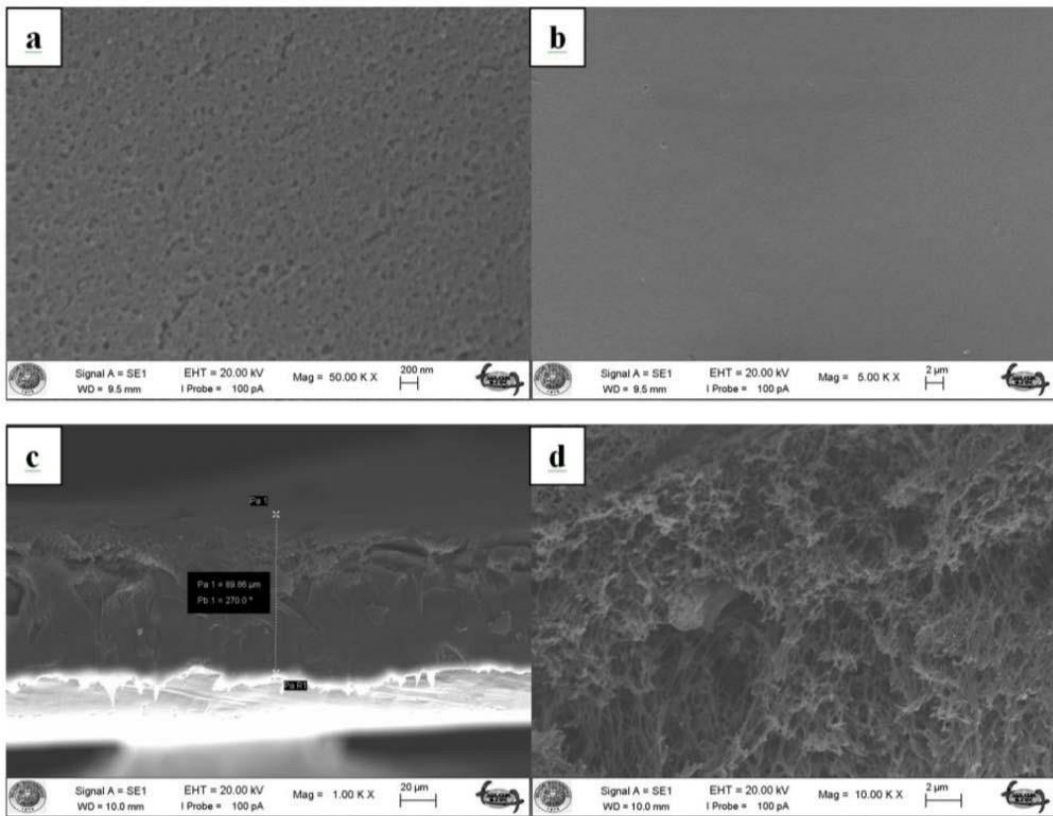
GO ve iGO/x-SDs; x: α, β, γ 'nın membran içerisindeki etkinliğini ve farklı oranlarda GO ve iGO/x-SDs; x: α, β, γ katkılanmış kompozit membranların yapısal ve fiziksel hallerini görebilmek için farklı büyütme oranlarında SEM yüzey ve kesit görüntüleri alınarak Şekil 4.14.-4.29. arasında aşağıda verilmiştir. Elde edilen kompozit membranların SEM görüntüleri incelendiğinde katkılanan malzemeye ve orana göre yüzeyde ve kesitte farklılıklar göstermektedir. Karbon temelli malzeme içerikli membranlarında sürekli gözlemlenen kesit görüntülerindeki ağ örgü yapısı elde ettiğimiz PSf-GO ve PSf-iGO/ α -SDs kompozit membranlarda gözlemlenirken PSf-iGO/ β -SDs ve PSf-iGO/ γ -SDs kompozit membranlarda bu ağ örgü yapısının, plakalaşmış bir yapıya büründüğü görülmüştür. Membran yüzeylerinde

krater görünümlü çukurların gelişi güzel bir şekilde yüzeyde daha belirgin ortaya çıktığı görülmüştür. Polimerizasyon sırasında su ve organik çözücünün hızlı yer değiştirmesi esnasında oluşan boşluklara GO/ β -SDs ve iGO/ γ -SDs malzemelerinin yapıdaki kanallara(et kalınlığı) tutunarak daralmasına ve polimerizasyon boyunca plaka görünümüne bürünmesine sebep olmaktadır (Vatanpour ve ark., 2012).

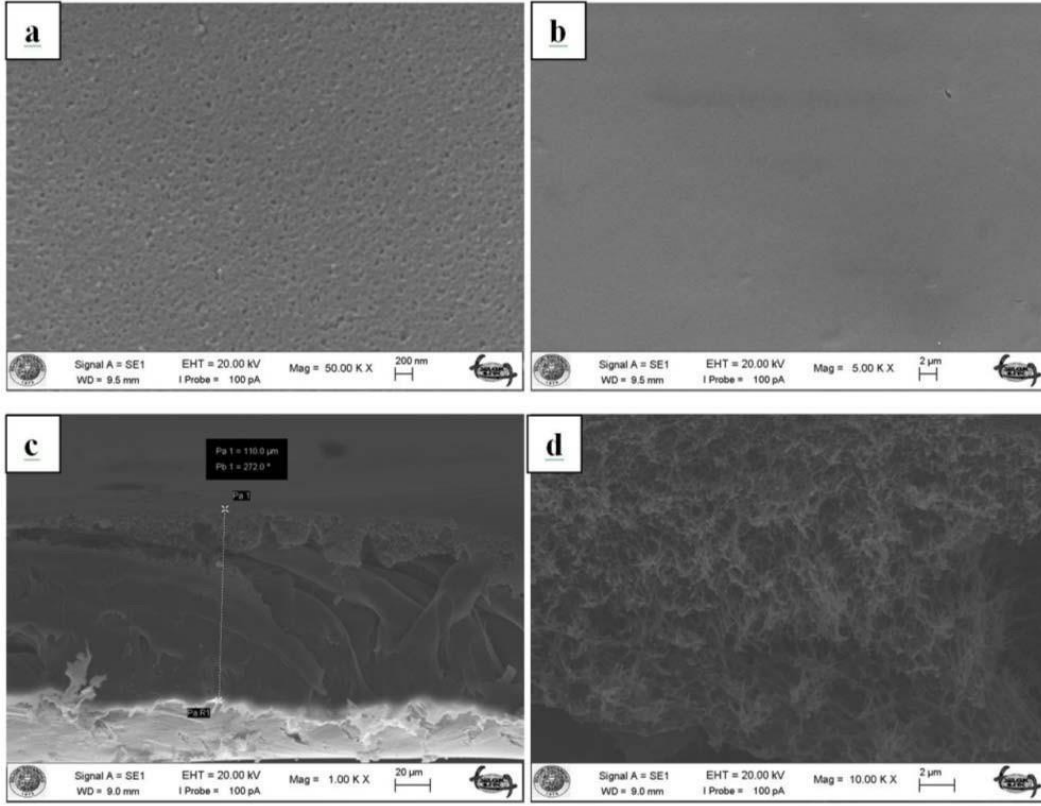
Polimer(PSf) çözeltisi içerisine ilave edilen GO nanomalzeme miktarı arttıkça karışım matriksinin vizkositesinin arttığı gözlemlenmiştir. Karbon temelli malzemelerin polimer matriksinde iyi dağılmasından dolayı kesit görüntülerinde nanomalzemenin aglomerasyonu gözlenmemiştir ve kendine özgü ağ örgü yapısını koruduğu açıkça görülmektedir (Şekil 4.14.- 4.17.,d). Benzer sonuçlar Vatanpour ve ark. (2012) yapmış olduğu polietersülfon membrana grafen oksit nanotabakalar katkılı olarak elde ettikleri karışım matriksi membranlarda da gözlenmiştir. PSf-GO kompozit membranların aynı ölçekte çekilen yüzey görüntüleri incelendiğinde GO madde miktarı arttıkça yüzeylerdeki deformasyonun azaldığı ve daha homojen bir yüzeye büründüğü görülmektedir(Şekil 4.14.-4.17., a-b). Bu durum farklı oranlardaki PSf-GO kompozit membranların AFM analiz görüntülerinde de ve pürüzlülük değerlerindeki azalmadan da açıkça görülmektedir. PSf-iGO/ α -SDs kompozit membranların aynı ölçekte çekilen yüzey görüntüleri incelendiğinde iGO/ α -SDs madde miktarı arttıkça yüzeylerdeki deformasyonun % 0.1 iGO/ α -SDs katkılı PSf-iGO/ α -SDs kompozit membran SEM görüntülerindeki (Şekil 4.18., a-b) krater görünümünden farklı kaygan ve belirgin çukurlaşmaya doğru giderek miktarı azalan bir yüzeye büründüğü görülmektedir(Şekil 4.19.- 4.21., a-b). Kesit görüntüleri incelendiğinde ise ağ örgü yapısını koruduğu gözlenmektedir. Bu durum farklı oranlardaki PSf-iGO/ α -SDs kompozit membranların 2D ve 3D AFM analiz görüntülerinde de membran yüzeyindeki krater görünümü açıkça gözlenmekte olup iGO/ α -SDs madde miktarı artışı ile krater görünümünün kaybolarak çukurlaşmaların meydana geldiği görülmektedir.



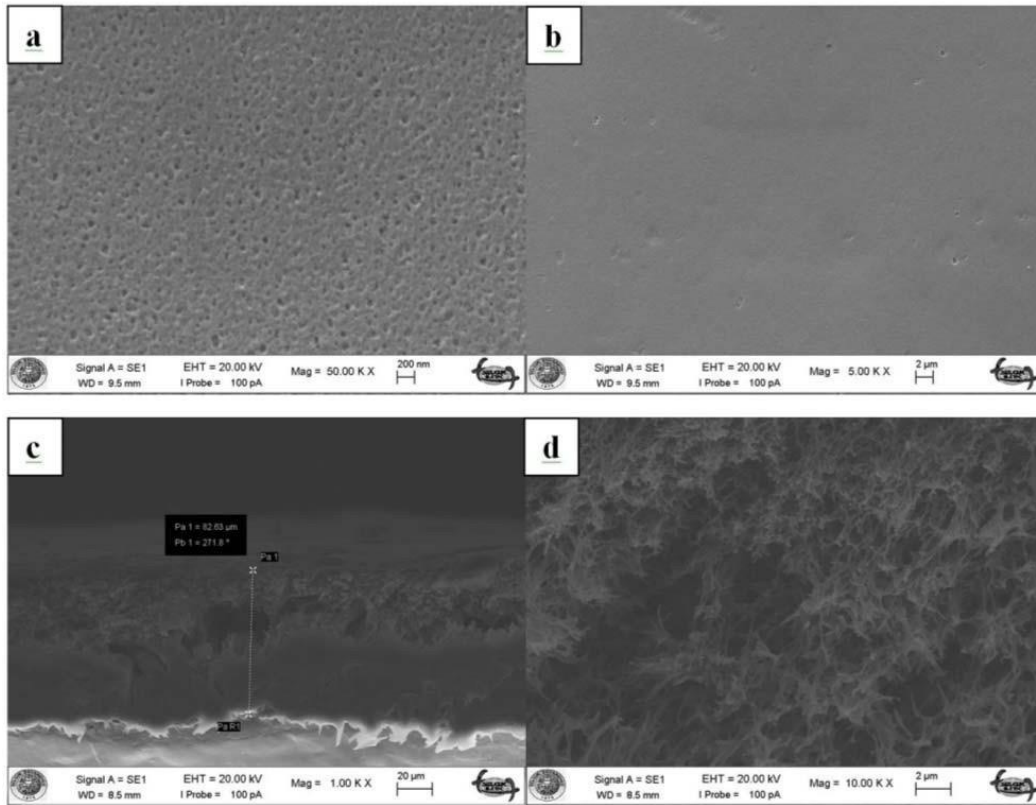
Şekil 4. 14. % 0.1 GO katkılı PSf-GO kompozit membran SEM görüntüleri; **a-b**: membran yüzey görüntüleri, **c-d**: membran kesit görüntüleri



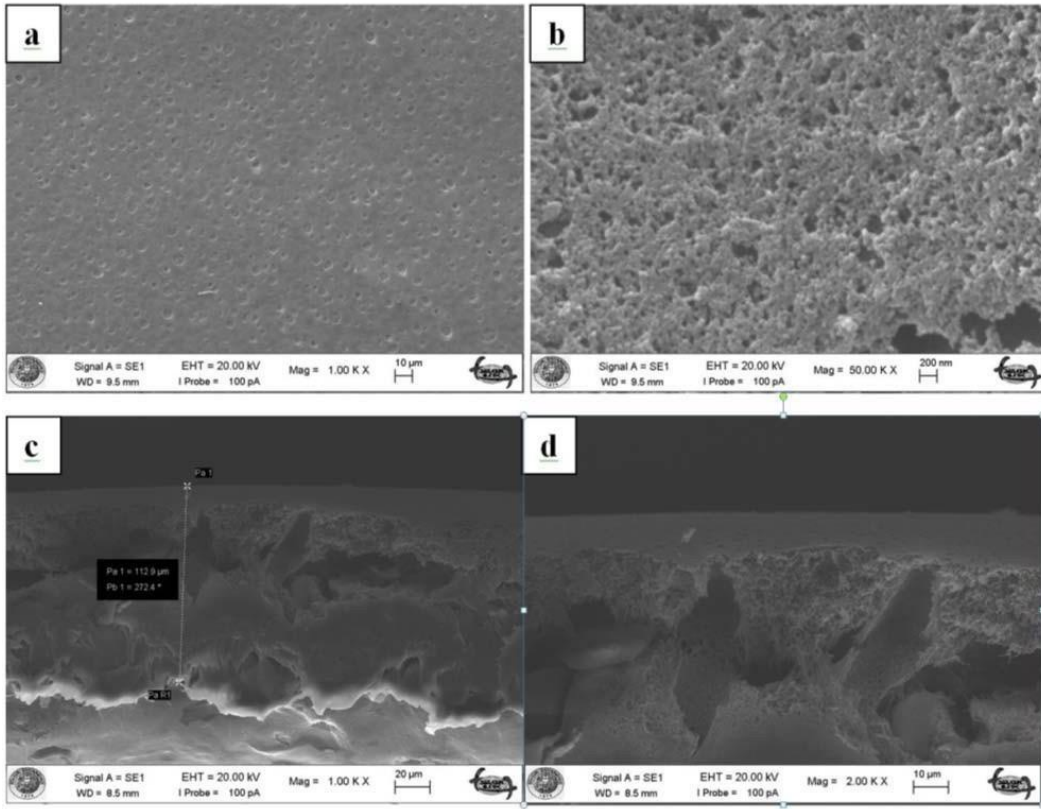
Şekil 4. 15. % 0.3 GO katkılı PSf-GO kompozit membran SEM görüntüleri; **a-b**: membran yüzey görüntüleri, **c-d**: membran kesit görüntüleri



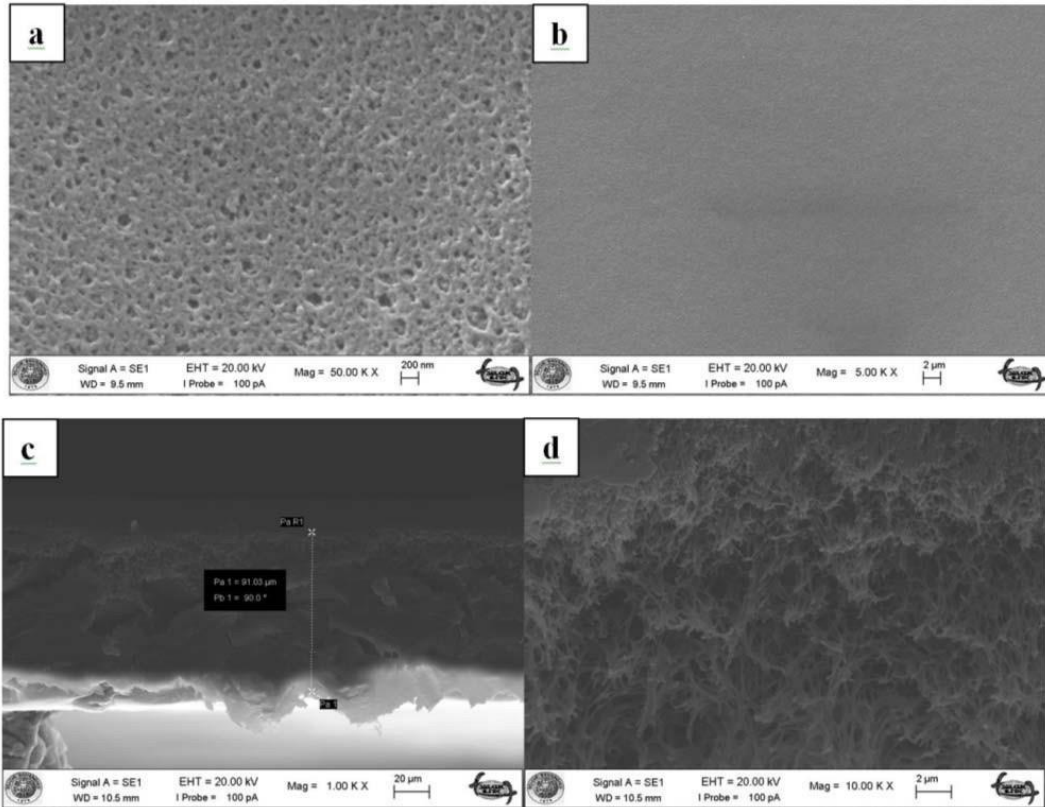
Şekil 4. 16. % 0.5 GO katkılı PSf-GO kompozit membran SEM görüntüleri; **a-b**: membran yüzey görüntüleri, **c-d**: membran kesit görüntüleri



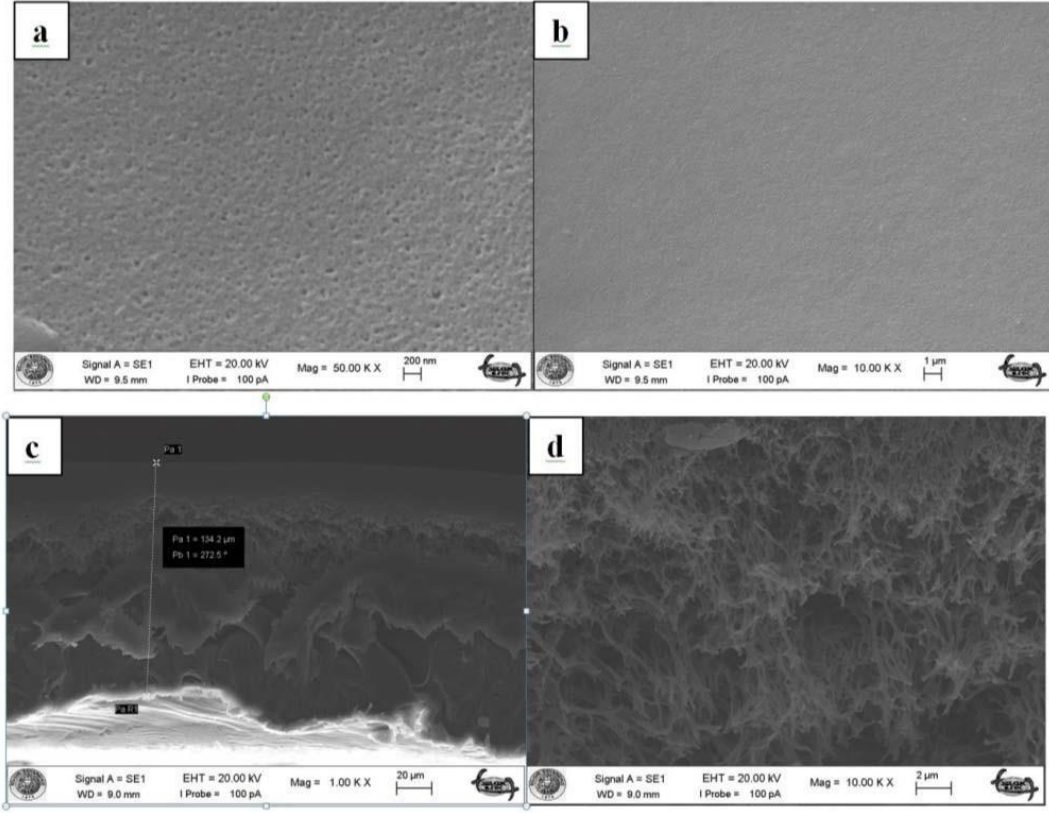
Şekil 4. 17. % 1 GO katkılı PSf-GO kompozit membran SEM görüntüleri; **a-b**: membran yüzey görüntüleri, **c-d**: membran kesit görüntüleri



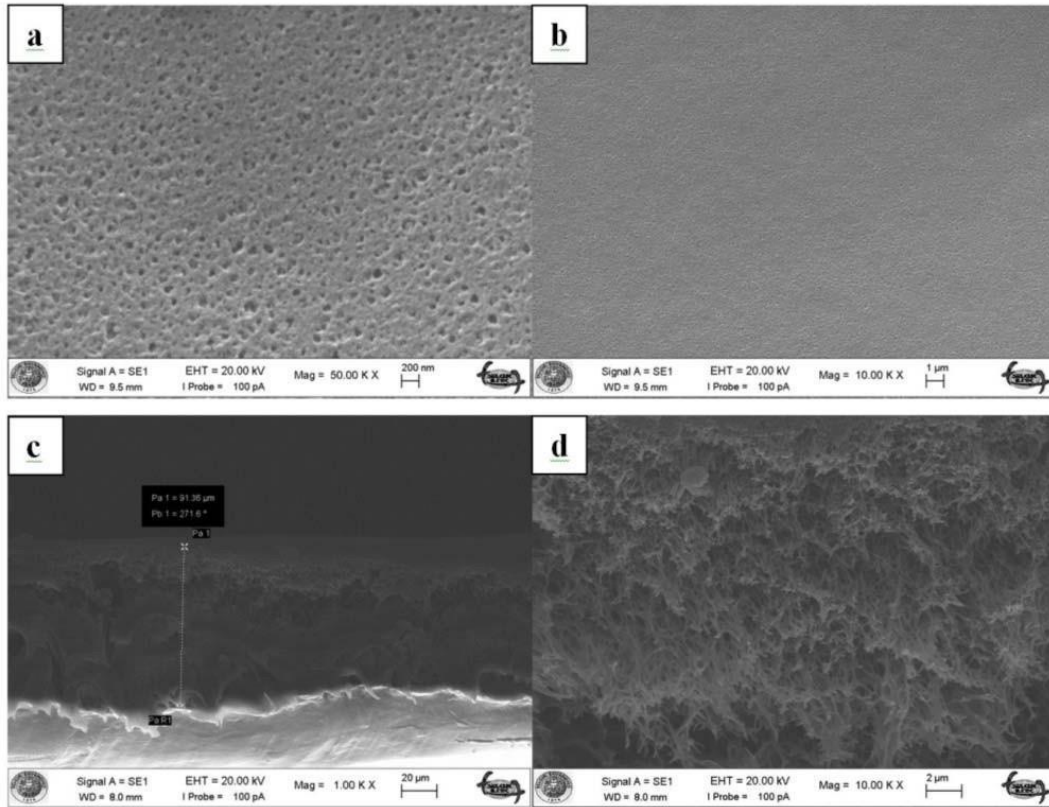
Şekil 4. 18. % 0.1 iGO/α-SDs katkılı PSf-iGO/α-SDs kompozit membran SEM görüntüleri; **a-b**: membran yüzey görüntüleri, **c-d**: membran kesit görüntüleri



Şekil 4. 19. % 0.3 iGO/α-SDs katkılı PSf-iGO/α-SDs kompozit membran SEM görüntüleri; **a-b**: membran yüzey görüntüleri, **c-d**: membran kesit görüntüleri

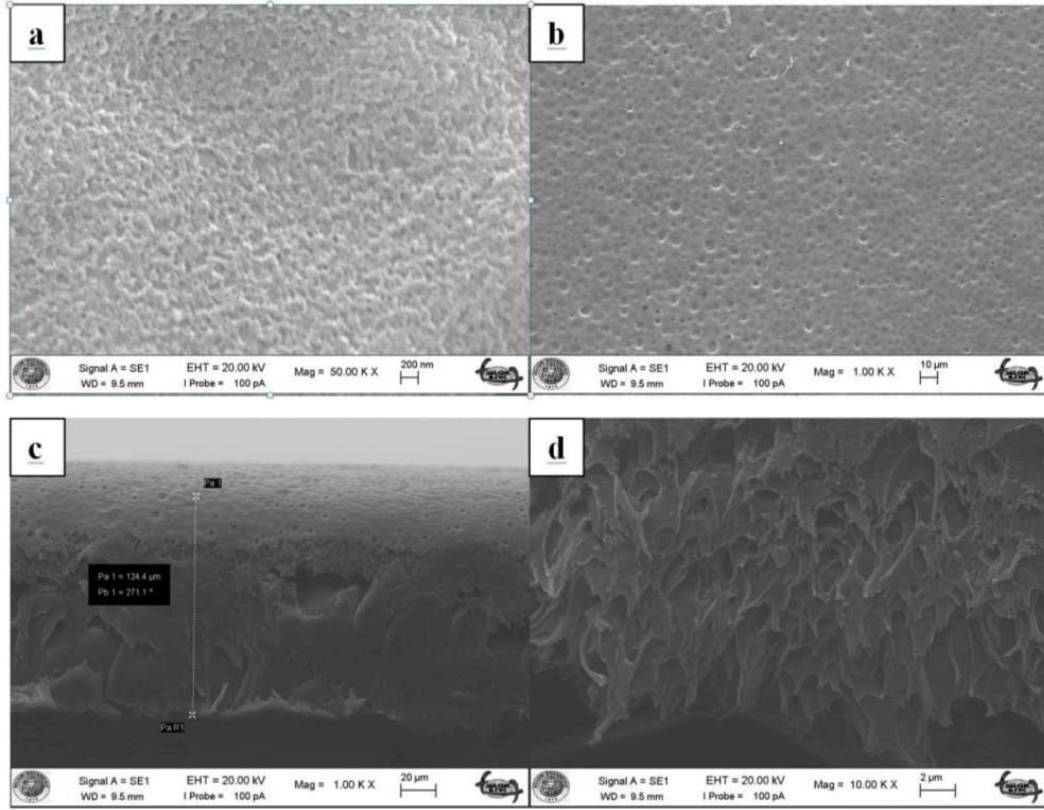


Şekil 4. 20. % 0.5 iGO/α-SDs katkılı PSf-iGO/α-SDs kompozit membran SEM görüntüleri; **a-b**: membran yüzey görüntüleri, **c-d**: membran kesit görüntüleri

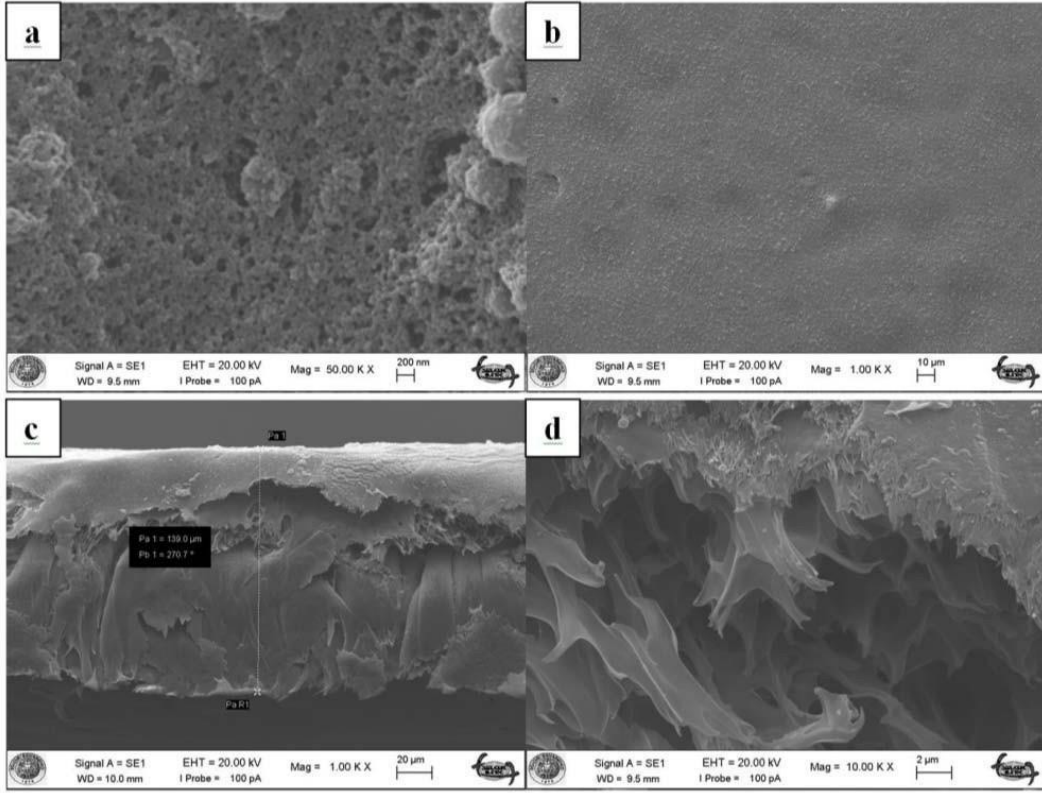


Şekil 4. 21. % 1 iGO/α-SDs katkılı PSf-iGO/α-SDs kompozit membran SEM görüntüleri; **a-b**: membran yüzey görüntüleri, **c-d**: membran kesit görüntüleri

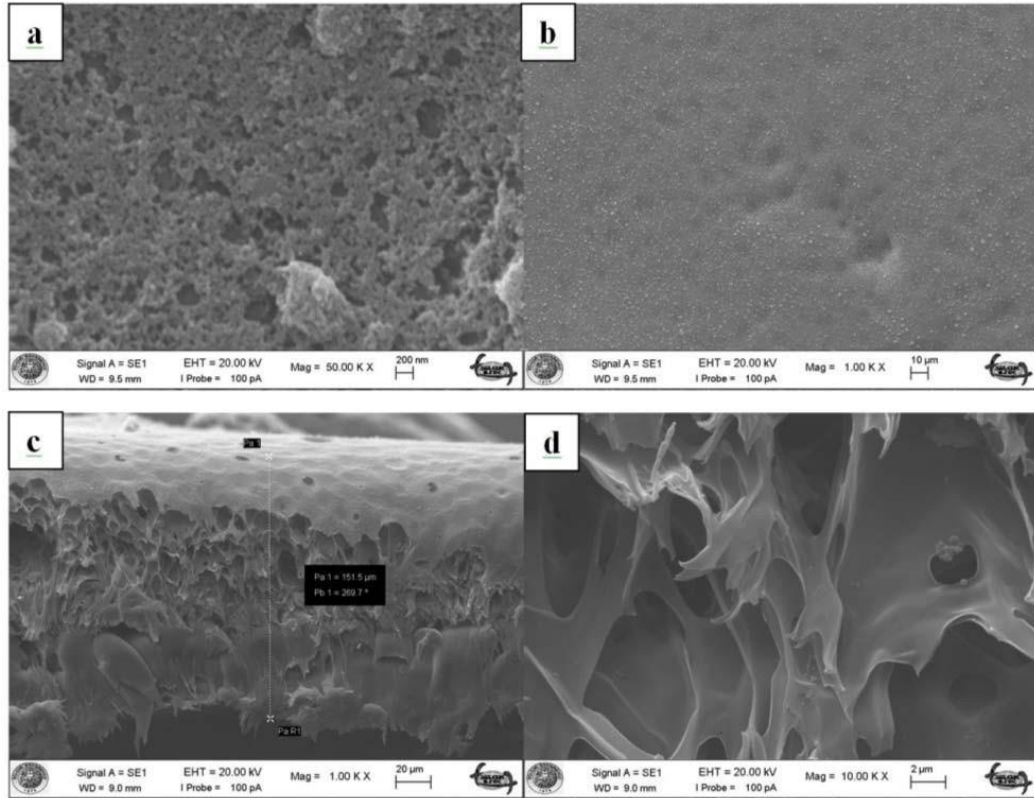
PSf-iGO/ β -SDs kompozit membranların aynı ölçekte çekilen yüzey görüntüleri incelendiğinde iGO/ β -SDs madde miktarı arttıkça yüzeylerdeki krater görünümlü çukurların oluşumu daha düzensiz ve büyük bir hal almaktadır. Kesit görüntüleri incelendiğinde ise örgü yapının yerine polimer tabakasıyla bütünleşmiş yığın halde bir görünüme büründüğü tespit edilmiş olup plakalaşmış olan örgü yapısını madde miktarı arttıkça daha büyük parçalar halinde ortaya çıktığı görülmüştür.



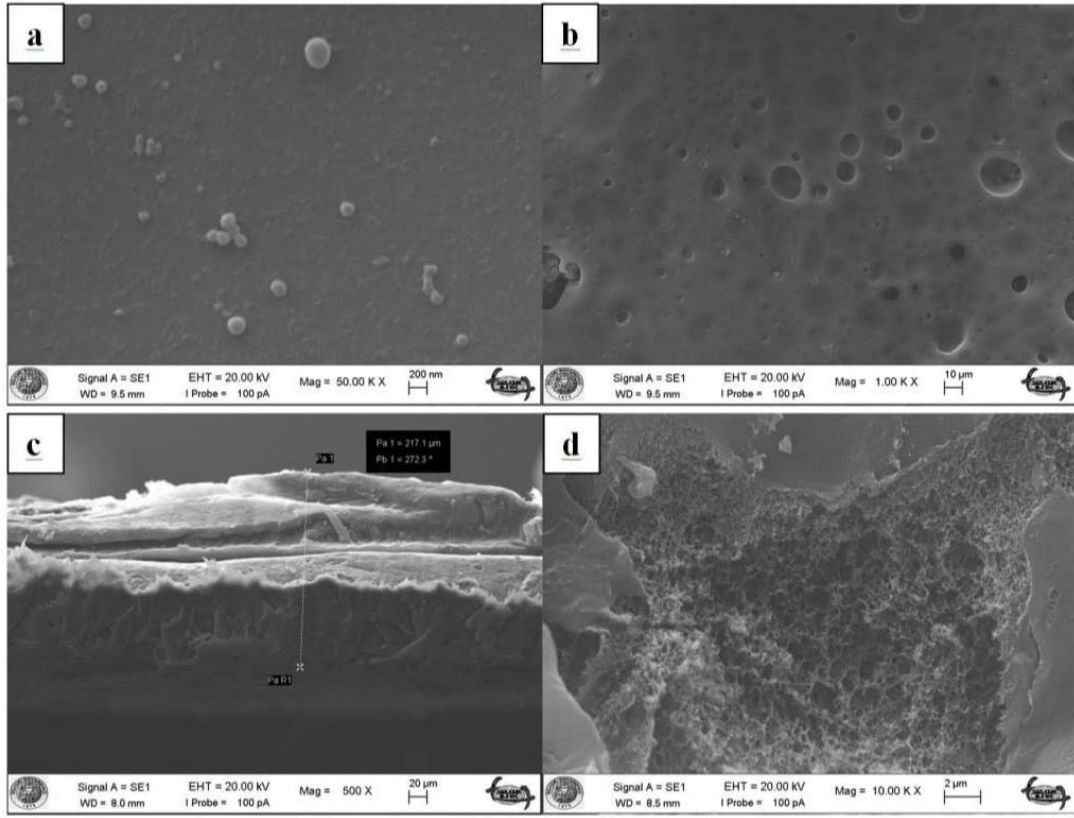
Şekil 4. 22. % 0.1 iGO/ β -SDs katkılı PSf-iGO/ β -SDs kompozit membran SEM görüntüleri; **a- b:** membran yüzey görüntüleri, **c-d:** membran kesit görüntüleri



Şekil 4. 23. % 0.3 iGO/β-SDs katkılı PSf-iGO/β-SDs kompozit membran SEM görüntüleri; **a-b**: membran yüzey görüntüleri, **c-d**: membran kesit görüntüleri

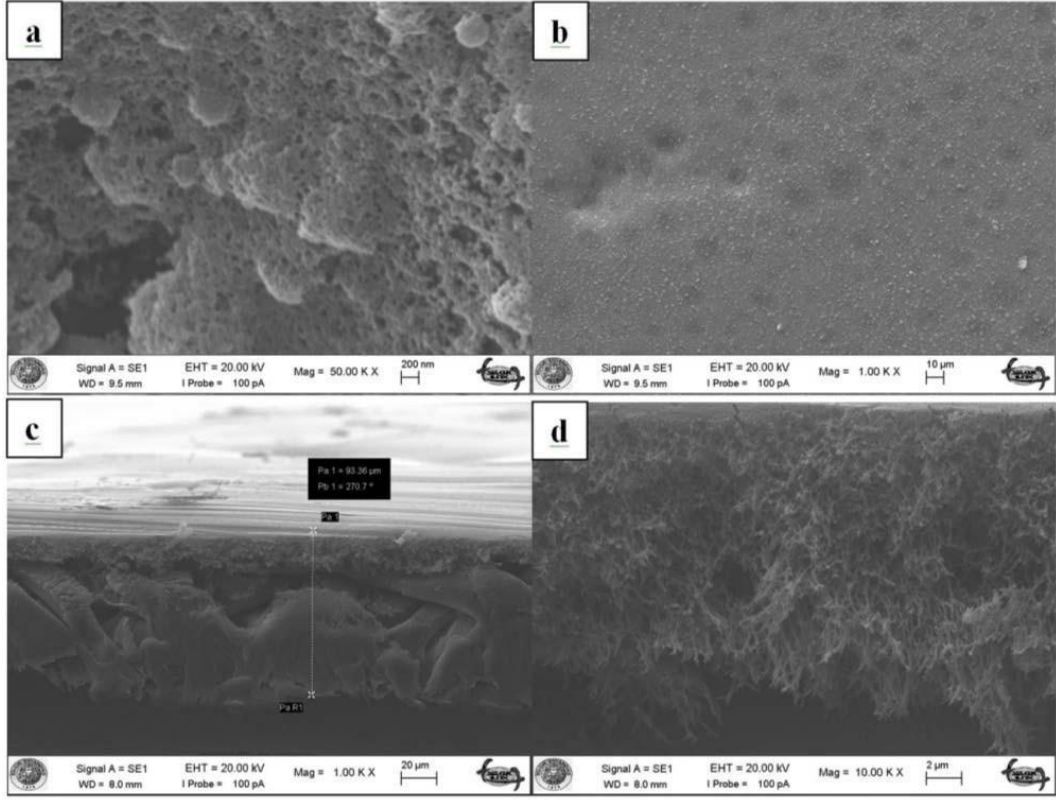


Şekil 4. 24. % 0.5 iGO/β-SDs katkılı PSf-iGO/β-SDs kompozit membran SEM görüntüleri; **a-b**: membran yüzey görüntüleri, **c-d**: membran kesit görüntüleri

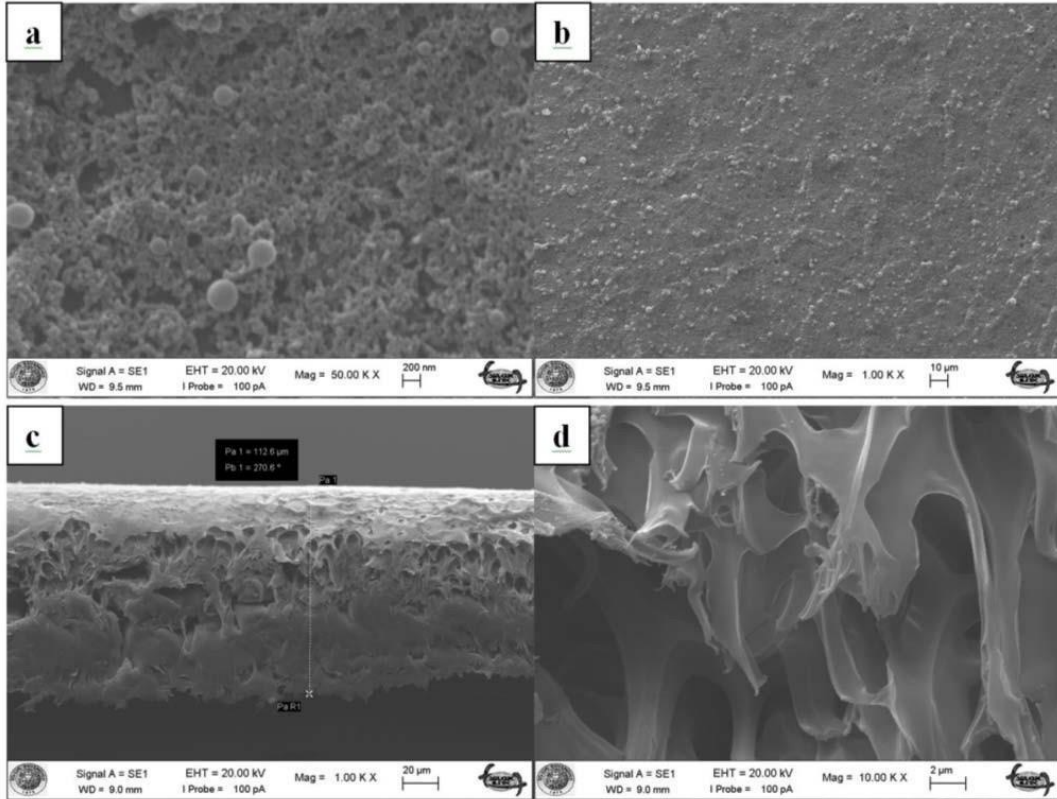


Şekil 4. 25. % 1 iGO/β-SDs katkılı PSf-iGO/β-SDs kompozit membran SEM görüntüleri; **a-b:** membran yüzey görüntüleri, **c-d:** membran kesit görüntüleri

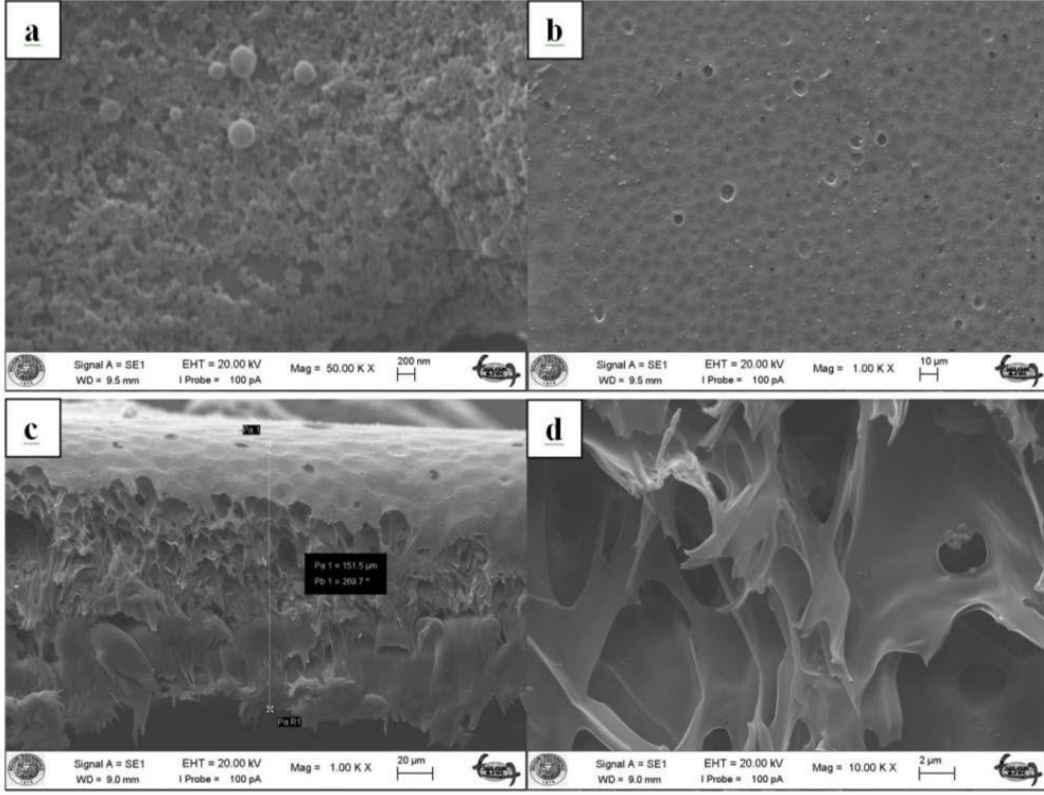
PSf-iGO/γ-SDs kompozit membranların aynı ölçekte çekilen yüzey görüntüleri incelendiğinde iGO/γ-SDs madde miktarı arttıkça yüzeylerdeki krater görünümlü çukurların oluşumunun PSf-iGO/β-SDs kompozit membrana göre daha fazla ve yüzeydeki bozunmanın ve madde birikimini daha fazla olduğu görülmektedir. Ayrıca polimerizasyon sırasında membran yüzeyinde su polimer etkileşiminde hava kabarcıklarının oluşması sonucu boncuk görünümlü polisulfolanların yüzeyde olduğu gözlemlenmiştir. Kesit görüntüleri incelendiğinde ise örgü yapının artan iGO/γ-SDs madde miktarı ile kaybolarak yerine plakalaşmış olan örgü yapısını aldığı gözlemlenmiştir.



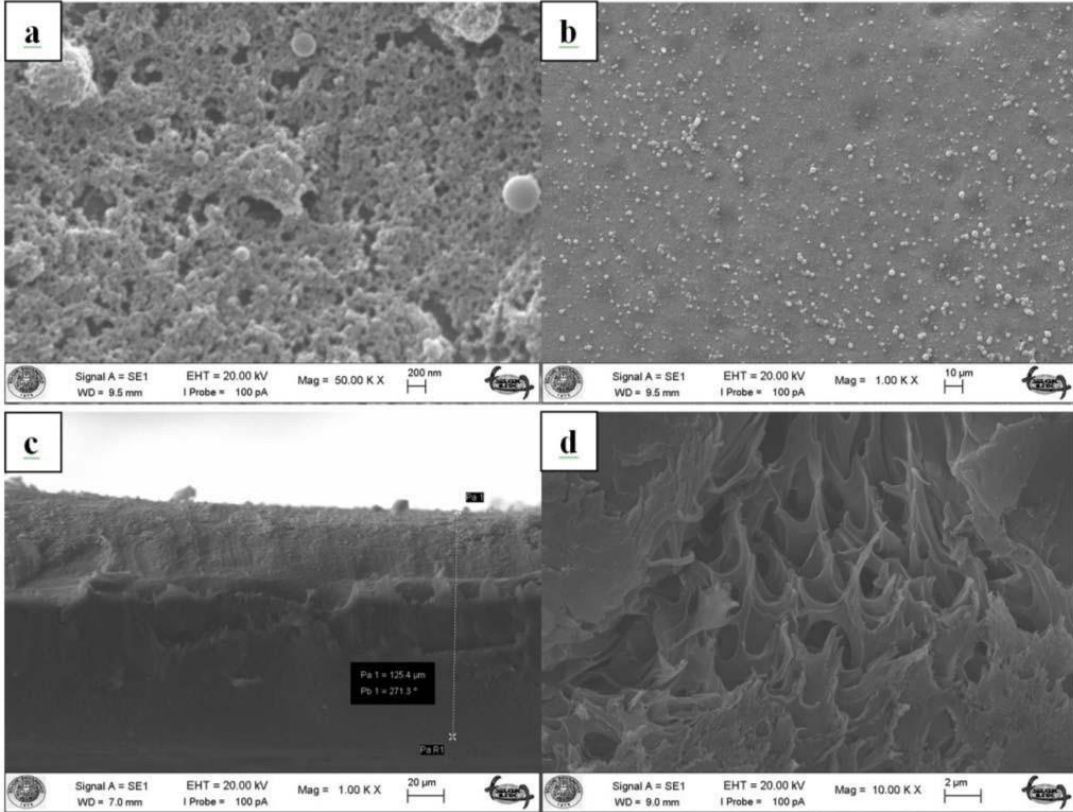
Şekil 4. 26. % 0.1 iGO/ γ -SDs katkılı PSf-iGO/ γ -SDs kompozit membran SEM görüntüleri; **a-b**: membran yüzey görüntüleri, **c-d**: membran kesit görüntüleri



Şekil 4. 27. % 0.3 iGO/ γ -SDs katkılı PSf-iGO/ γ -SDs kompozit membran SEM görüntüleri; **a-b**: membran yüzey görüntüleri, **c-d**: membran kesit görüntüleri



Şekil 4. 28. % 0.5 iGO/ γ -SDs katkılı PSf-iGO/ γ -SDs kompozit membran SEM görüntüleri; **a-b**: membran yüzey görüntüleri, **c-d**: membran kesit görüntüleri



Şekil 4. 29. % 1 iGO/ γ -SDs katkılı PSf-iGO/ γ -SDs kompozit membran SEM görüntüleri; **a-b**: membran yüzey görüntüleri, **c-d**: membran kesit görüntüleri

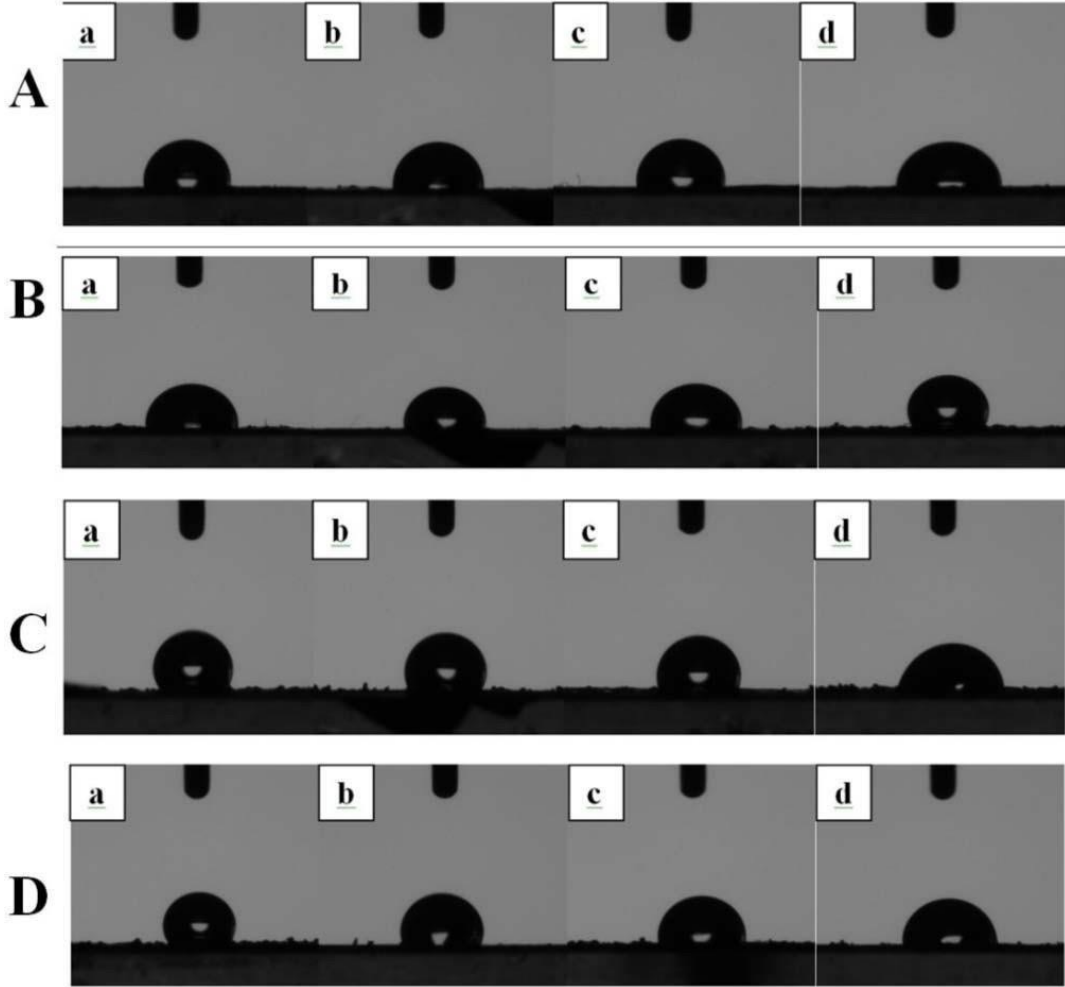
Katı yüzeylerde, damla şekli ve temas açısı katının serbest yüzey enerjisine bağlıdır. Hazırlanmış olduğumuz membranların yüzey temas açısı ölçümlerinde KSV CAM 200 cihazı kullanılmıştır. Temas açısı ölçümleri, her bir kompozit membranın üç farklı noktasından ölçüm alınarak ölçüm değerlerinin ortalaması alınmıştır. Hazırlanan kompozit membranların temas açısını ölçmek için sabit damlası yöntemi kullanılmıştır. Temas açısı, yüzey üzerine yerleştirilen 0.10 mL'lik bir şırınga vasıtasıyla yüzeye 5 µL su damlatılarak yatay bir ışın karşılaştırıcı ile ölçülmüştür. Şekil 4.30.'da görüldüğü üzere görüntüler dijital fotoğraf makinesi tarafından kaydedilmiştir. Bu görüntülerin temas açıları statik temas açıları hesaplama yazılımı ile hesaplanmış (Akın ve ark., 2014) ve sonuçlar Tablo 4.4.'de verilmiştir.

Tablo 4. 4. Farklı oranlardaki PSf-GO, PSf-iGO/ α -SDs, PSf-iGO/ β -SDs ve PSf-iGO/ γ -SDs kompozit membranların yüzey temas açısı ölçüm değerleri(θ)

	%0.1	%0.3	%0.5	%1
PSf-GO	97,84 \pm 0.12	96,47 \pm 0,14	93,21 \pm 0,06	87,50 \pm 0,9
PSf-iGO/α-SDs	91,37 \pm 0.08	94,77 \pm 0,3	97,51 \pm 0,7	116,95 \pm 1,1
PSf-iGO/β-SDs	116,87 \pm 0,09	116,48 \pm 0,01	107,94 \pm 0.13	76,38 \pm 2,4
PSf-iGO/γ-SDs	120,12 \pm 1,3	109,77 \pm 1,1	94,50 \pm 0,9	89,94 \pm 1,5

Elde edilen kompozit membranların yüzey temas açısı değerleri incelendiğinde PSf- GO kompozit membranların en fazla hidrofilik karakterde olan membranlar olduğu görülmektedir. Tüm kompozit membran içerisinde madde miktarı arttıkça kendi grubu içerisinde hidrofiliğin arttığı görülmüştür. Bilindiği üzere siklodekstrin yapılarındaki glukopiranoz'dan dolayı hidrofobik karakterde olup yapısında bulunan hidroksil grupları hidrofilik karakteri sağlamaktadır. β -, γ - yapılarındaki artan hidroksil grup sayısı ve iGO/x-SDs madde miktarına bağlı olarak hidrofilik karakterin arttığı yüzey temas ölçüm değerlerindeki değişimden de anlaşılmaktadır. Ancak PSf-iGO/ α -SDs kompozit membran içeriğinde iGO/ α -SDs yüzdesi arttıkça yüzey temas açısı değeri artarak yüzey hidrofiliği gittikçe hidrofobikliğe kaymaktadır. Burada katılan iGO/ α -SDs miktarının belli bir noktadan sonra polimer matriksi ile karışma uyumunun kaybolduğu ve yüzey morfolojisini değiştirdiği daha kaygan bir görünüme büründüğü Şekil 4.20.'de de görülmektedir. Diğer kompozit membranlarda ise madde yüzdesi katılan karbon esaslı nano malzemenin hidrofilik karakterde olmasından dolayı yüzey temas açısının daha düşük olması beklenir ancak elde edilen kompozit membranlarda %0.1, %0.3 ve %0.5 fazla bir değişim gözlenmemiş iken %1 oranındaki kompozit membranlarda yüksek bir düşüş gözlenmektedir. Yapılarındaki hidroksil sayısının ve miktarının artması, iGO/ β ve γ -SDs malzemenin polimerizasyon işlemi sırasında su ve organik çözücünün hızlı yer değiştirmesi sonucunda membran içerisine çekilerek yüzeyde gözeneklilik azalması yanında ağ örgü yapıyı değiştirerek plakalar halinde boşluklar

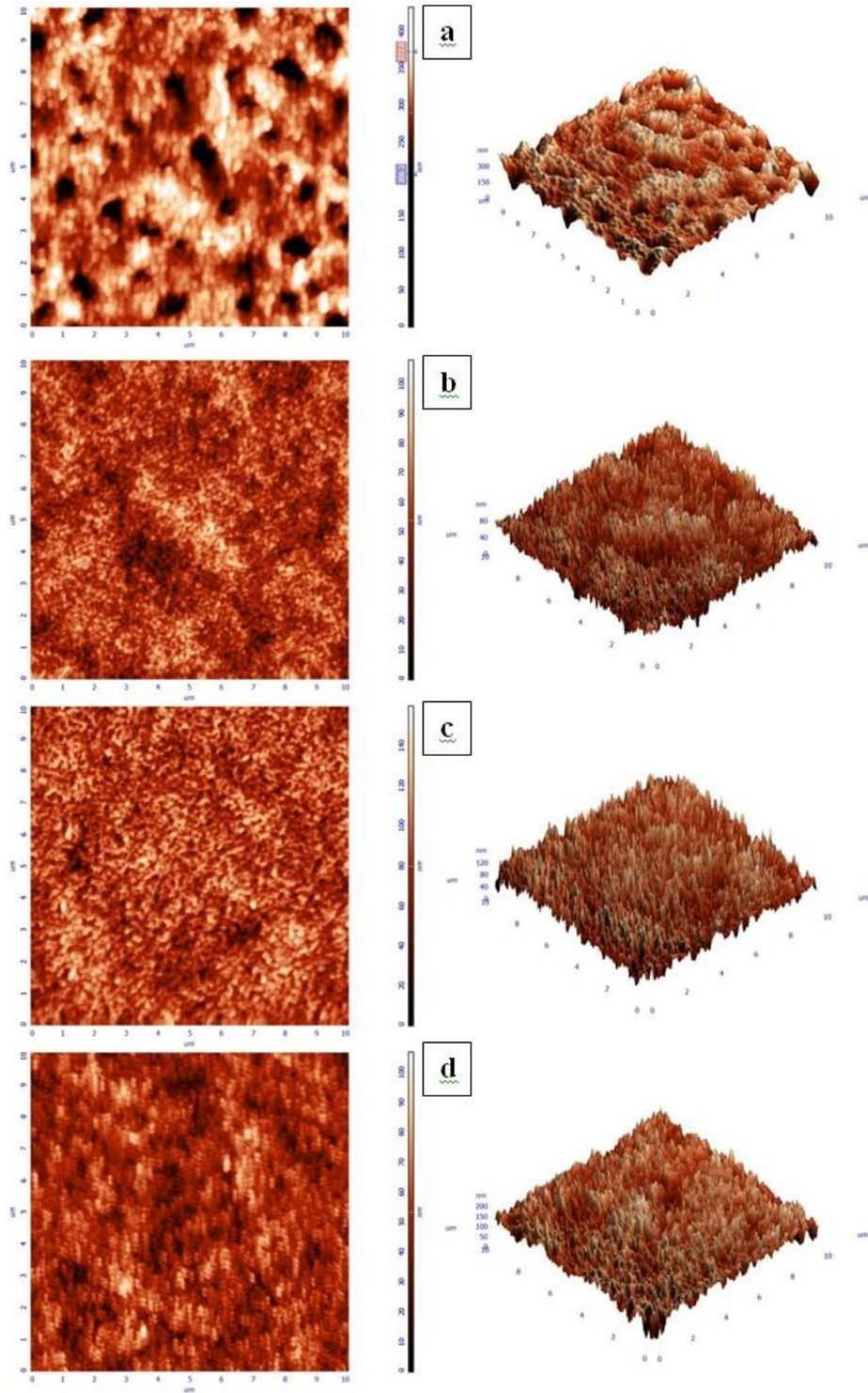
oluşturduğu (Çelik ve ark., 2011) yüzeydeki değişime bağlı olarakta yüzey temas açısında azalma meydana gelmesine neden olduğu düşünülmektedir.



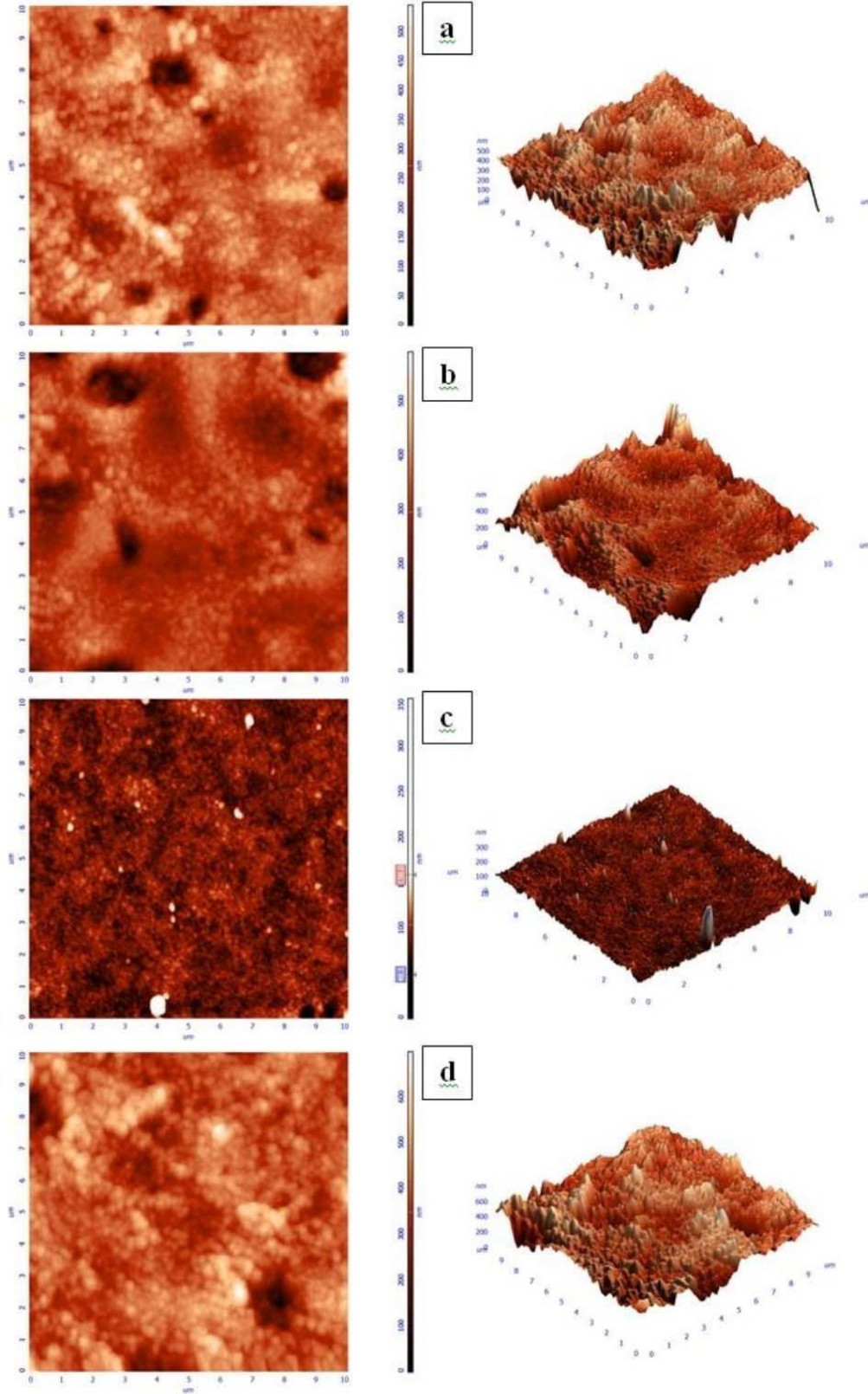
Şekil 4. 30. A)PSf-GO, B)PSf-iGO/ α -SDs, C)PSf-iGO/ β -SDs ve D)PSf-iGO/ γ -SDs kompozit membranların yüzey temas açısı ölçüm görüntüleri; **a,b,c,d**, sırasıyla % 0.1, 0.3, 0.5, 1 oranlarında GO, iGO/ α -SDs, iGO/ β -SDs ve iGO/ γ -SDs kompozit malzeme miktarları

Şekil 4. 31.-34.'de görüldüğü gibi %0.1-%1 arasında farklı oranlarda GO, iGO/ α -SDs, iGO/ β -SDs ve iGO/ γ -SDs kompozit malzeme katkılanmış; PSf-GO, PSf-iGO/ α -SDs, PSf- iGO/ β -SDs ve PSf-iGO/ γ -SDs kompozit membranların 10x10 um tarama boyutundaki iki ve üç boyutlu yüzey AFM görüntülerini alınmıştır. Bu görüntülerde en aydınlık alanlar membran yüzeyinin en yüksek noktasını, karanlık bölgeler vadi veya membran gözeneklerini göstermektedir(Madaeni ve ark., 2013; Zinadini ve ark., 2014). Görüleceği üzere hazırlanan kompozit membranlar da polimer çözeltisine katkılanan kompozit malzeme ile yüzey topolojisi sürekli değişmektedir. Membranların yüzey pürüzlülük değeri (R_a) membran yüzeyindeki kirleticilerin adsorpsiyonu veya desorpsiyonunu etkileyen dolayısıyla membranın kirlenmesinde etkin bir rol oynamaktadır. Bu nedenle membranın kirlenmesi, membranın yüzey pürüzlülüğünü kontrol ederek ve optimize ederek en aza indirebilir. Membran yapısındaki hidrofilik malzemelerin durumunu değiştirerek, kirleticilerin AFM görüntülerinde

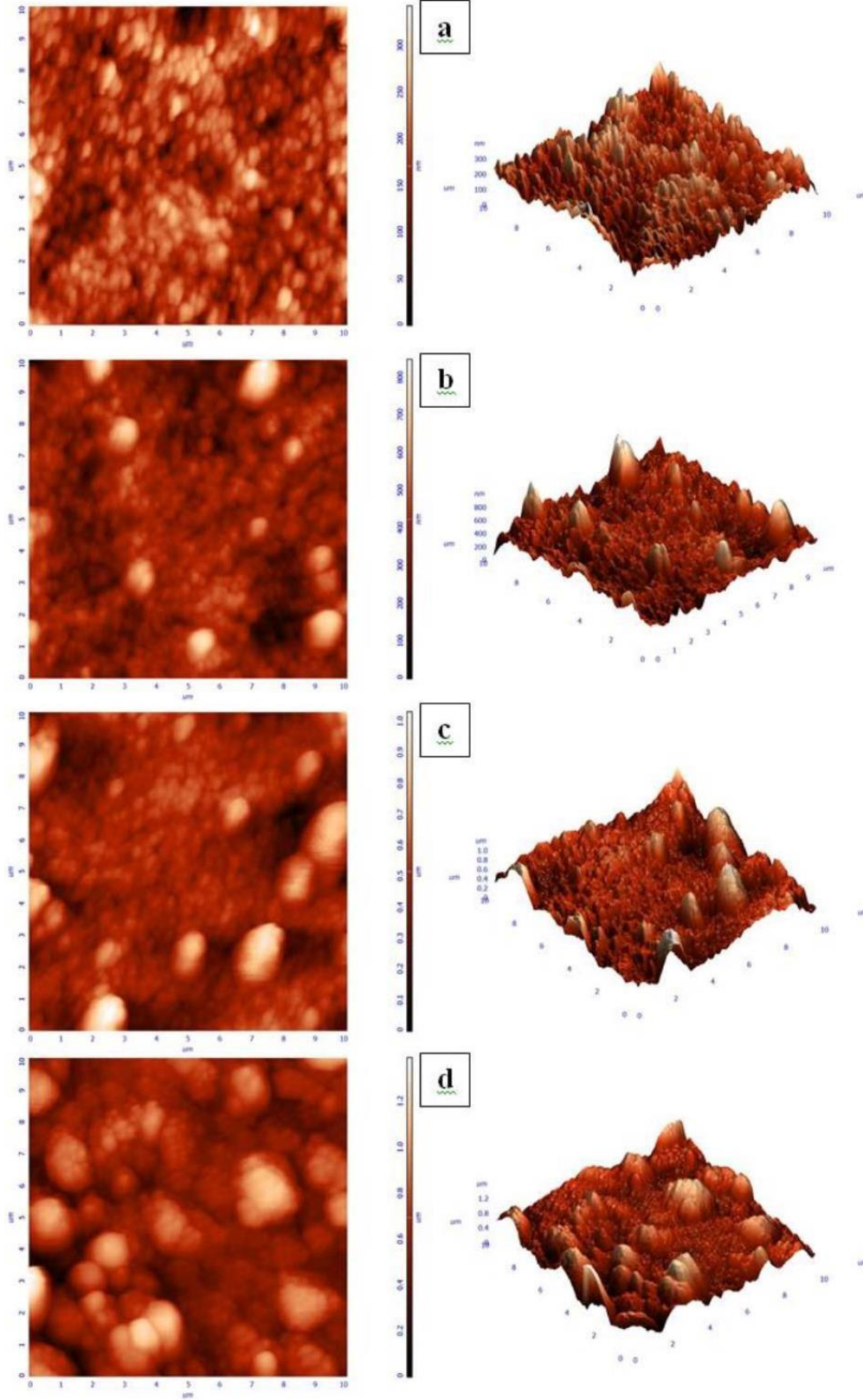
görüldüğü gibi vadilere nüfuz etmesi ve tepelerde tutunmasını engelleyerek bir başka deyişle yüzey pürüzlülüğünün azaltılmasını sağlayarak kirliliği sınırlandırılabilmektedir (Feng ve ark., 2004; Akın ve ark., 2014).



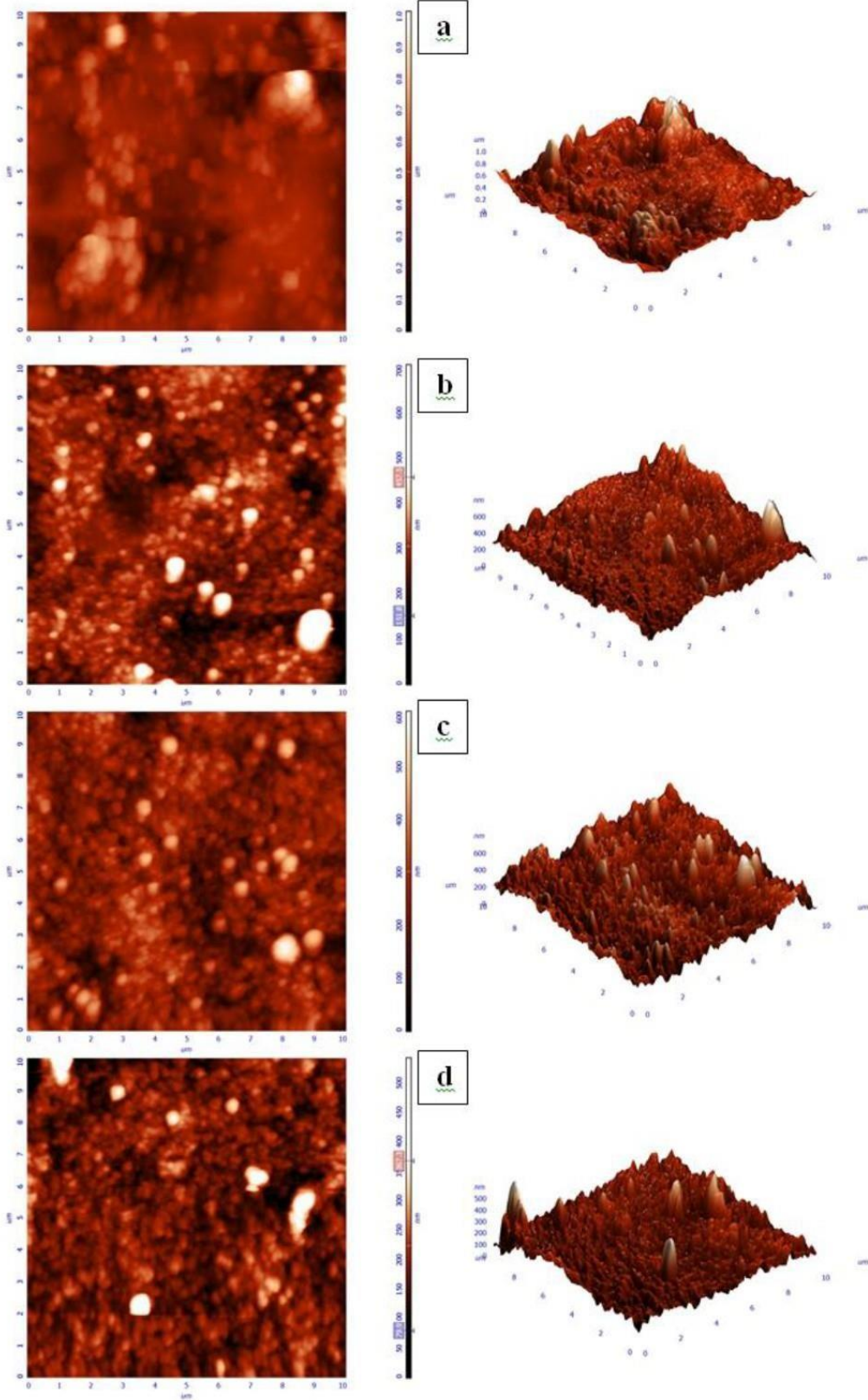
Şekil 4. 31. PSf-GO kompozit membranların 2D ve 3D AFM görüntüleri; **a, b, c ve d** sırasıyla %0.1,%0.3, %0.5 ve % 1 PSf-GO



Şekil 4. 32. PSf-iGO/ α -SDs kompozit membranların 2D ve 3D AFM görüntüleri; **a, b, c** ve **d** sırasıyla %0.1,%0,3, %0.5 ve % 1 PSf-iGO/ α -SDs



Şekil 4. 33. PSf-iGO/ β -SDs kompozit membran AFM görüntüleri; **a, b, c** ve **d** sırasıyla %0.1,%0.3, %0.5 ve % 1 PSf-iGO/ β -SDs



Şekil 4. 34. PSf-iGO/ γ -SDs kompozit membran AFM görüntüleri; **a, b, c ve d** sırasıyla %0.1,%0,3, %0.5 ve % 1 PSf-iGO/ β -SDs

Tablo 4.5.'de görüleceği üzere, membran pürüzlülük değerlerine bakıldığında PSf-GO ve PSf-iGO/ γ -SDs kompozit membranlarında artan oranda GO ve iGO/ γ -SDs katkılanması

ile pürüzlülük değerlerinde azalma gözlenmektedir. Her ne kadar yüzeyde tepe oluşumu fazlaymış gibi gözükse de kompozit membranların oluşumunda polimerizasyon esnasında su ile organik çözücünün yer değiştirme hızı ve katkılanan malzemenin hidrofilik karakterinden dolayı membran yüzey pürüzlülüğü azdır. Bu değerler bize destek maddesinin kaplanmasında membran yüzeyinin homojen bir şekilde oluştuğunu göstermektedir. Bu durum polimer karışımında katkılanan GO ve iGO/ γ -SDs malzemelerinin polimerizasyon sırasında içeri çekilmesi ve membran gözeneklerinin doldurulmasıyla açıklanabilir (Hong ve He, 2012). PSf-iGO/ α -SDs, PSf-iGO/ β -SDs kompozit membranlarda ise yüzey pürüzlülük değerlerinde artış gözlenmiştir. Şekil 4.18.-25.'de PSf-iGO/ α -SDs, PSf-iGO/ β kompozit membranların SEM yüzey görüntülerinde de görüldüğü üzere artan iGO/ α -SDs, iGO/ β -SDs madde miktarı ile membran yüzeyindeki krater görünümlü çukurların ve yüzeyde biriken parçacıkların çoğaldığı ve yüzeyin düz görünümünden uzaklaştığı açıkça görülmektedir. Diğer taraftan aynı kompozit membranların 3D AFM görüntülerine bakıldığında (Şekil 4.32.- 33.) çukur ve tepeliklerin gittikçe arttığı bununda yüzey pürüzlülük değerlerine yansıdığı görülmüştür.

Tablo 4. 5. Farklı oranlardaki PSf-GO, PSf-iGO/ α -SDs, PSf-iGO/ β -SDs ve PSf-iGO/ γ -SDs kompozit membranların roughness (pürüzlülük) değerleri

Kompozit Membranlar	Ra (roughness) değerleri			
	%0.1	%0.3	%0.5	%1
PSf-GO	28,56	16,11	10,80	9,90
PSf-iGO/ α -SDs	40,26	44,43	9,96	54,78
PSf-iGO/ β -SDs	34,16	73,66	96,69	144,96
PSf-iGO/ γ -SDs	76,64	53,01	41,35	33,64

4.4 Membran Performans Çalışmaları Sonuçları

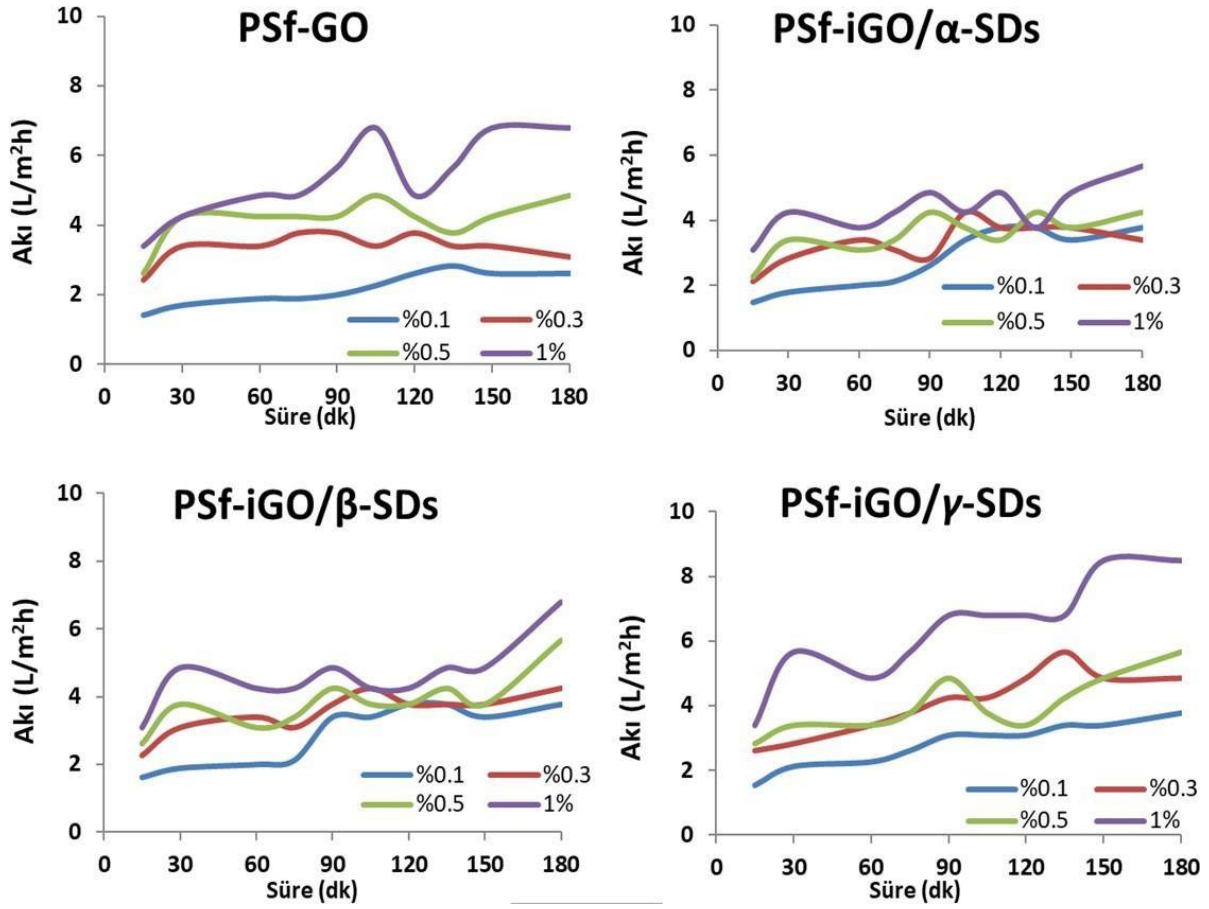
Su tutma kapasitesi kompozit malzemelerin destek tabakasının etkinliğini tayin etmede önemli bir faktördür. Çok katmanlı iGO/x-SDs tabakasının su tutması gravimetrik metot ile ölçülmüştür. 7 cm x 7 cm ebatlarında farklı oranlarda iGO/x-SDs(x: α -, β - ve γ -) katkılanmış membranlar saf suda 3 saat bekletilerek, ıslak ve kuru değerleri farkından [Eş. 4] kullanılarak hesaplanmıştır. Burada; membranın, sırasıyla W_w ve W_d ıslak ve kuru olarak ağılıklarını, U ise su tutma oranını göstermektedir. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.6.'da verilmiştir.

$$U = \left(\frac{W_w - W_d}{W_d} \right) \times 100 \quad (4)$$

Tablo 4. 6. Farklı oranlardaki (%w/w: 0.1, 0.3, 0.5 ve 1) iGO/x-SDs kompozit katılmış kompozit membranların su tutma kapasite değerleri

U değerleri	%0.1	%0.3	%0.5	%1
PSf-GO	20,22	29,48	34,12	43,14
PSf-iGO/α-SDs	17,13	18,63	22,56	33,15
PSf-iGO/β-SDs	66,86	62,80	43,37	27,10
PSf-iGO/γ-SDs	30,11	27,70	27,29	9,04

Edilen sonuçlar gösteriyor ki PSf-iGO/ β -SDs ve PSf-iGO/ γ -SDs kompozit membranlarda su tutma kapasite oranları membran yapısında katılan iGO/ β -SDs ve iGO/ γ -SDs madde miktarı artışı ile azalmaktadır. Yapılarında bulunan hidroksil suyu seven grupların fazlalığından dolayı PSf-iGO/ β -SDs ve PSf-iGO/ γ -SDs kompozit membranların su tutma kapasite değerleri fazla çıkmaktadır. Artan madde miktarı ile ağ örgü yapının kaybolup plakalaşmanın başlamasından dolayı suyun membran yapısından uzaklaşması daha hızlı olmaktadır. Bu da artan madde miktarı ile su tutma kapasite değerindeki azalmayı açıklamaktadır. Diğer bir yandan ise GO ve iGO/ α -SDs ilavesi ile artan madde miktarı ile bu oran artmaktadır. Membran yapısına katılan GO ve iGO/ α -SDs membran gözenek yapısında SEM görüntülerinde de belirttiğimiz gibi bir yığılma oluşturarak ağ örgü yapısını bozmakta ve dolayısıyla membran içerisinde suyun tutumunu diğer membralara göre daha fazla sağlamaktadır. Şekil 4. 35.'de görüldüğü üzere elde ettiğimiz saf su akı değerleri de bu sonuçları doğrulamaktadır.



Şekil 4. 35. PSf-GO, PSf-iGO/α-SDs, PSf-iGO/β-SDs ve PSf-iGO/γ-SDs kompozit membranların süre ile saf su akı değerleri değişimi

PSf-GO, PSf-iGO/α-SDs, PSf-iGO/β-SDs ve PSf-iGO/γ-SDs kompozit membranların süre ile saf su akı değerleri değişimi incelenmiş, sabit basınçta her bir kompozit membran için 3 saate kadar 15 dk aralıklar ile akı değeri ölçümü gerçekleştirilmiş ve her bir membran için katkılanan madde miktarı artıkça akı değerlerinin de arttığı görülmüştür. PSf-iGO/β-SDs ve PSf-iGO/γ-SDs kompozit membranlarında akı değerinin diğer membranlara göre daha fazla olduğu görülmüştür. Şekil 4. 27.-34.(d) SEM görüntülerinden de anlaşılacağı üzere kaybolan ağ örgü yapısı yerine plakalaşmış bir yapı oluşumu suyun membran kesitinde daha az tutumuna neden olmaktadır. Ayrıca değişen süreyle beraber PSf-GO ve PSf-iGO/α-SDs kompozit membranlarında gözenek boyutu küçülür iken PSf-iGO/β-SDs ve PSf-iGO/γ-SDs kompozit membranlarında gözenek boyutunun arttığı görülmüştür. Bu durum elde edilen sonuçları desteklediğinin bir göstergesi olarak kabul edilmektedir.

4.4.1 Kirlilik Direnci Testleri

Membran performans denemeleri için tuz reddetme oranı (NaCl, Na₂SO₄, MgSO₄ ve MgCl₂) ve kirlilik testleri (BSA ve ovalbumin) gerçekleştirilmiştir. Membran performans denemeleri oda sıcaklığında, besleme çözeltisinin konsantrasyonunu sabit tutmak için hem

konsantre (retentate) hem de süzüntü (permeate) besleme tankına geri döndürülmüş şekilde, işlem her membran için 1-6 saat arasında sürdürülerek gerçekleştirilmiştir. Tuz reddetme oranının belirlenmesinde farklı konsantrasyonlar ve basınç parametreleri ayrı ayrı her bir membran için araştırılıp, Na ve Mg konsantrasyonu ContrAA 300 cihazıyla, kirlilik (BSA ve ovalbumin) denemeleri ise UV spektrofotometre ile 280 nm'de tespiti yapılmıştır.

Hazırlanan kompozit membranların ayırma performansı, 25 ° C ve 1 MPa altında bir çapraz akış test sisteminde saf su akışı, BSA (moleküler ağırlık: 66 kD) ve Ovalbumin (moleküler ağırlık: 45kD) reddinin ölçülmesi ile karakterize edildi. Her membran, zarın etkili alanının 44 cm² olduğu gözenekli bir paslanmaz çelik disk üzerindeki hücrede desteklenmiştir. Saf su, sulu bir BSA çözeltisi (100 mg/L, pH = 7) ve Ovalbumin (100 mg/L, pH = 7) sırasıyla besleme çözeltileri ile test edilmiştir. Su akışı (L/m²h¹) aşağıdaki denklemle hesaplanmıştır:

$$J_{w,1} = [M / (A \times \Delta t)] \quad (5)$$

Burada M, nüfuz eden suyun ağırlığı (L), A membran alanı (m²) ve süresi (h) 'dir. Permeatlar belirli bir süre boyunca toplandı ve tartıldı. Deneyler 25 °C'de gerçekleştirildi. BSA ve Ovalbumin reddi, görünür ışık-ultraviyole spektrofotometre kullanılarak 280 nm'de belirlendi. Proteinin reddi (R,%) şu yollarla elde edildi;

$$R(\%) = [1 - (C_p / C_f)] 100 \quad (6)$$

Buradaki Cp ve Cf, sırasıyla permeat ve beslemedeki konsantrasyonlardır.

Protein çözeltisi J_p (Lm⁻²h⁻¹) için akı, membranlara 6 saat boyunca 1 MPa'da nüfuz eden su miktarına göre ölçüldü. Kirlenmiş membranlar, protein çözeltisinin süzülmesinden sonra 30 dakika boyunca damıtılmış su ile yıkandı ve bundan sonra temizlenmiş membranlar J_{w2}'nin (L/m²h) su akışı tekrar ölçüldü, ayrıca J_{w1}'nin (L/m²h) saf su akı değerini göstermektedir. Filtrasyon işlemi sırasında oluşan direnç, membranın kirlenmesini gösterebilir. Kirlenme, membran yüzeyinde bir kek/jel tabakasının oluşması ve membran yüzeyine veya membran gözenekleri içine adsorpsiyon nedeniyle gerçekleşir. Toplam kirlenme oranı (R_t) aşağıdaki gibi tanımlanmış ve hesaplanmıştır:

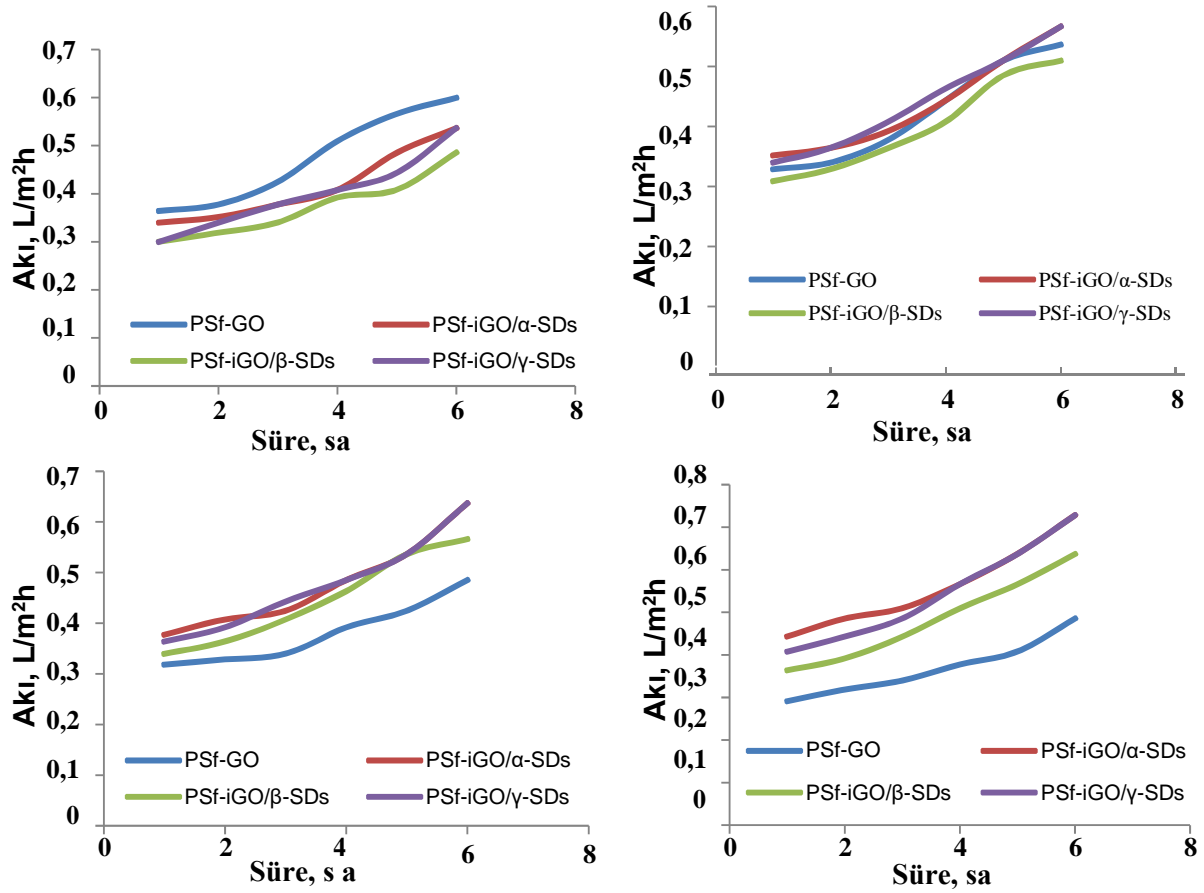
$$R_t = [1 - (J_p / J_{w1})] \times 100 \quad (7)$$

Burada, R_t toplam kirlenmenin neden olduğu toplam akı kaybının derecesidir. Tersinir kirlenme oranı (R_r) ve tersinmez kirlenme oranı (R_{ir}) sırasıyla aşağıdaki denklemlerle hesaplanabilir;

$$R_r = [(J_{w2} - J_p) / J_{w1}] \times 100 \quad (8)$$

$$R_{ir} = [(J_{w1} - J_{w2}) / J_{w1}] \times 100 \quad (9)$$

Sonunda, R_t, R_r ve R_{ir}'in yaklaşık toplamıdır.

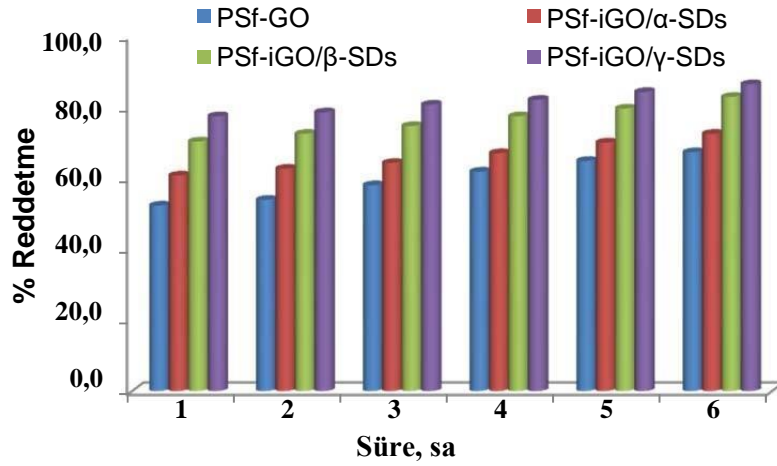


Şekil 4. 36. Farklı miktarlarda sırasıyla % 0.1, 0.3, 0.5 ve 1 oranlarında GO, iGO/α-SDs, iGO/β-SDs ve iGO/γ-SDs kompozit malzeme içeren PSf-GO, PSf-iGO/α-SDs, PSf-iGO/β-SDs ve PSf-iGO/γ-SDs kompozit membranların süre ile BSA reddetme akı değerleri değişim

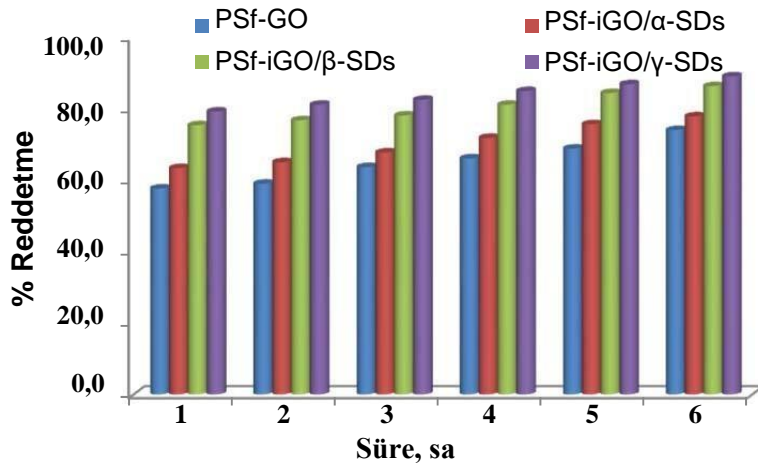
Tablo 4. 7. Farklı miktarlarda sırasıyla % 0.1, 0.3, 0.5 ve 1 oranlarında GO, iGO/α-SDs, iGO/β-SDs ve iGO/γ-SDs kompozit malzeme içeren PSf-GO, PSf-iGO/α-SDs, PSf-iGO/β-SDs ve PSf-iGO/γ-SDs kompozit membranların süre ile BSA reddetme değerleri(%)

Süre(h)	PSf-GO				PSf-iGO/α-SDs			
	%0.1	%0.3	%0.5	%1	%0.1	%0.3	%0.5	%1
1	39,7	49,7	55,8	61,8	56,3	59,8	63,3	68,8
2	47,7	53,8	59,8	64,3	61,3	63,3	64,8	71,9
3	50,8	52,8	61,8	67,3	64,8	68,8	67,3	75,9
4	57,3	59,3	65,3	70,9	66,8	74,9	73,9	79,4
5	60,8	63,8	71,4	76,9	71,4	75,4	77,4	82,4
6	64,8	66,8	75,4	79,9	74,9	78,4	80,4	85,4

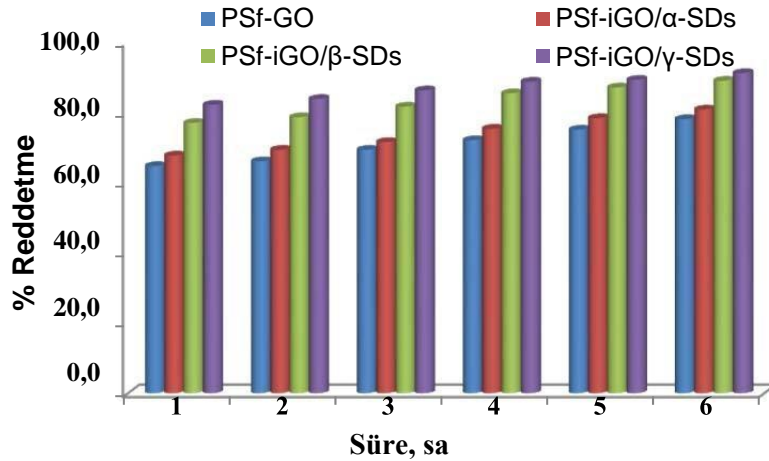
Süre(h)	PSf-iGO/β-SDs				PSf-iGO/γ-SDs			
	%0.1	%0.3	%0.5	%1	%0.1	%0.3	%0.5	%1
1	59,8	63,8	67,3	73,9	56,3	59,8	63,3	68,8
2	63,3	67,3	69,8	75,9	61,3	63,3	64,8	71,9
3	66,3	69,3	72,9	77,9	64,8	68,8	67,3	75,9
4	69,8	71,4	77,4	81,4	66,8	74,9	73,9	79,4
5	73,9	76,9	79,9	83,4	71,4	75,4	77,4	82,4
6	75,9	79,9	83,9	87,4	74,9	78,4	80,4	85,4



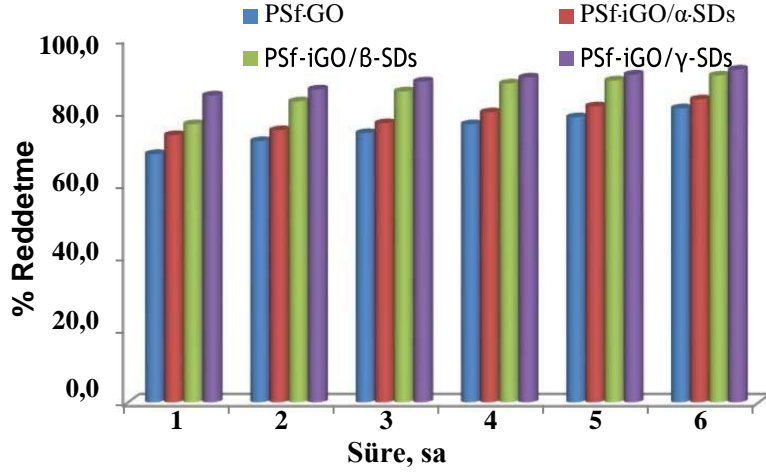
Şekil 4. 37. % 0.1 oranında GO, iGO/α-SDs, iGO/β-SDs ve iGO/γ-SDs kompozit malzeme içeren PSf-GO, PSf-iGO/α-SDs, PSf-iGO/β-SDs ve PSf-iGO/γ-SDs kompozit membranların süre ile BSA reddetme değerleri değişimi



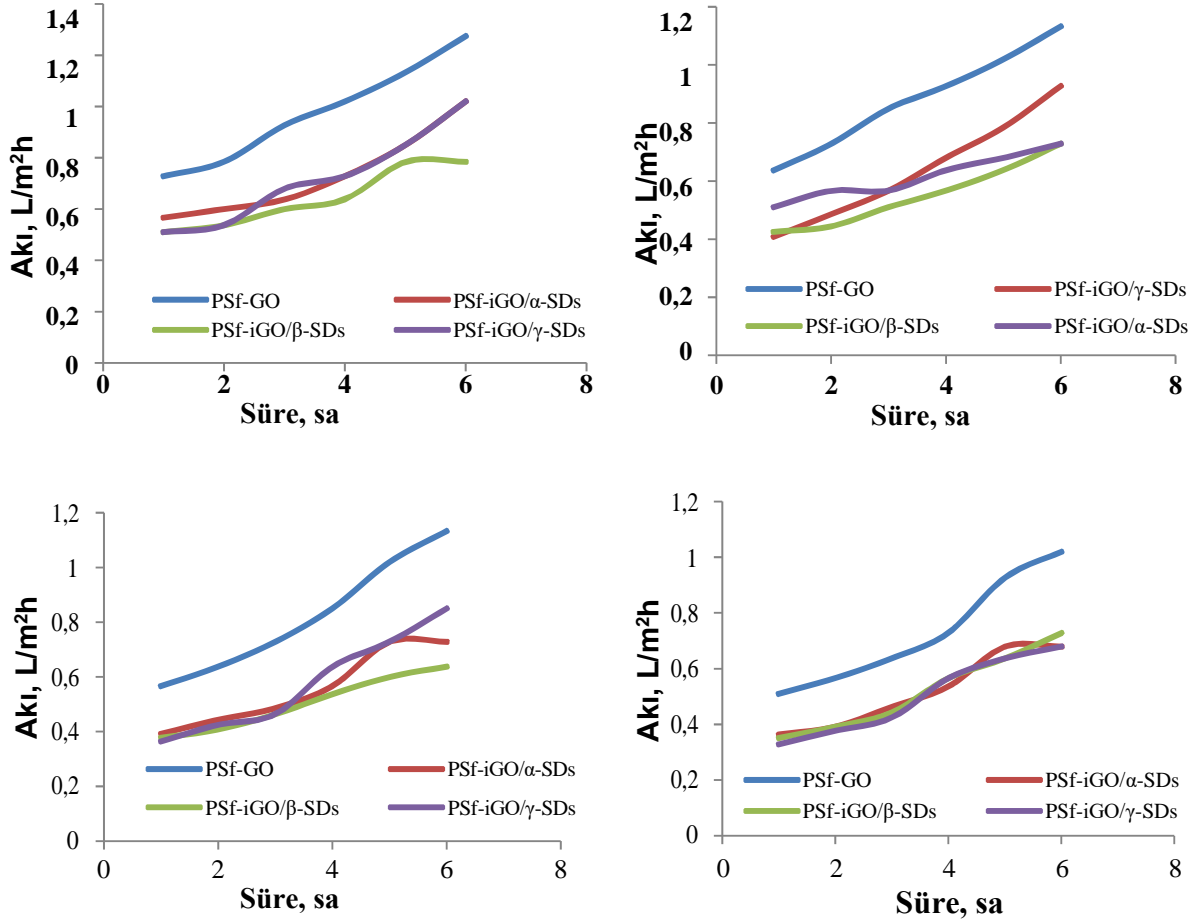
Şekil 4. 38. % 0.3 oranında GO, iGO/α-SDs, iGO/β-SDs ve iGO/γ-SDs kompozit malzeme içeren PSf-GO, PSf-iGO/α-SDs, PSf-iGO/β-SDs ve PSf-iGO/γ-SDs kompozit membranların süre ile BSA reddetme değerleri değişimi



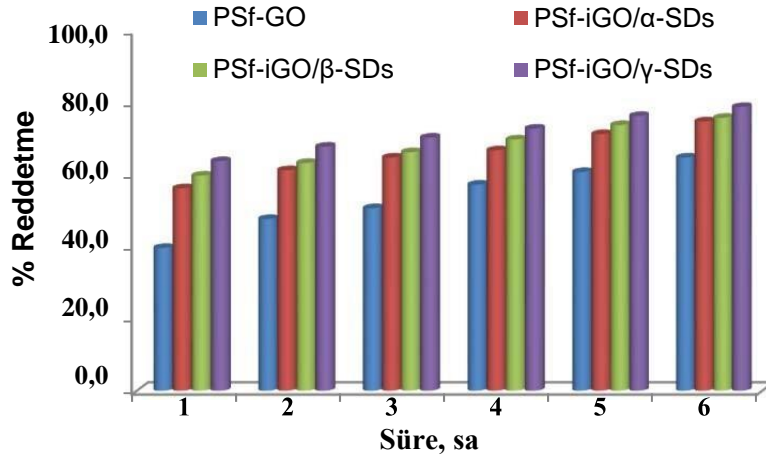
Şekil 4. 39. % 0.5 oranında GO, iGO/α-SDs, iGO/β-SDs ve iGO/γ-SDs kompozit malzeme içeren PSf-GO, PSf-iGO/α-SDs, PSf-iGO/β-SDs ve PSf-iGO/γ-SDs kompozit membranların süre ile BSA reddetme değerleri değişimi



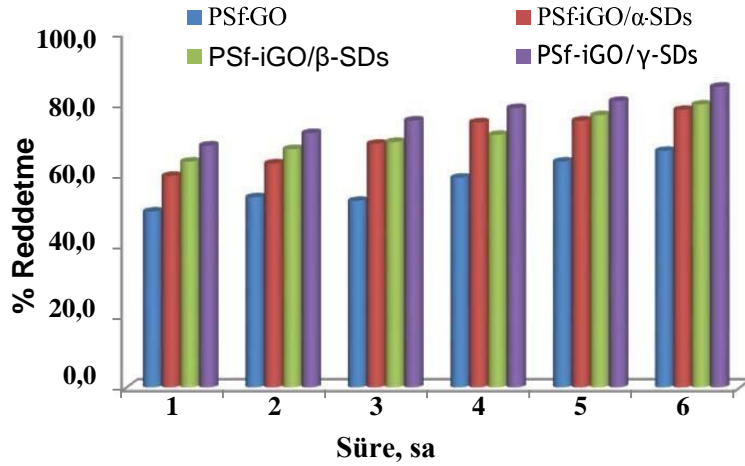
Şekil 4. 40. % 1 oranında GO, iGO/α-SDs, iGO/β-SDs ve iGO/γ-SDs kompozit malzeme içeren PSf-GO, PSf-iGO/α-SDs, PSf-iGO/β-SDs ve PSf-iGO/γ-SDs kompozit membranların süre ile BSA reddetme değerleri değişimi



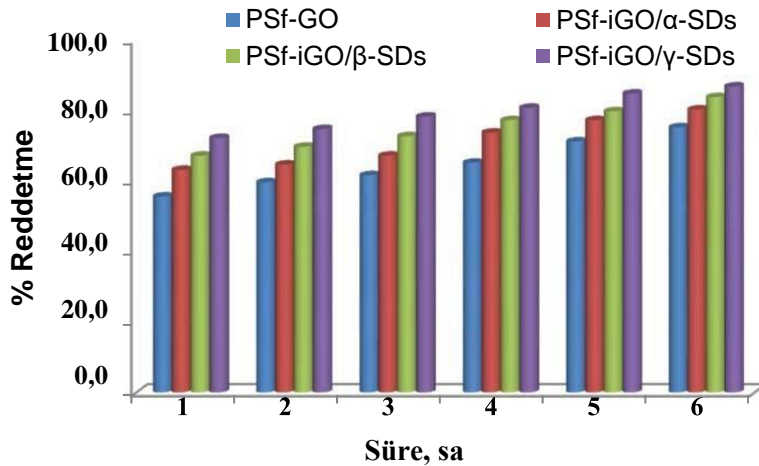
Şekil 4. 41. Farklı miktarlarda sırasıyla; % 0.1, 0.3, 0.5 ve 1 oranlarında GO, iGO/α-SDs, iGO/β-SDs ve iGO/γ-SDs kompozit malzeme içeren PSf-GO, PSf-iGO/α-SDs, PSf-iGO/β-SDs ve PSf-iGO/γ-SDs kompozit membranların süre ile Ovalbumin reddetme akı değerleri değişimi



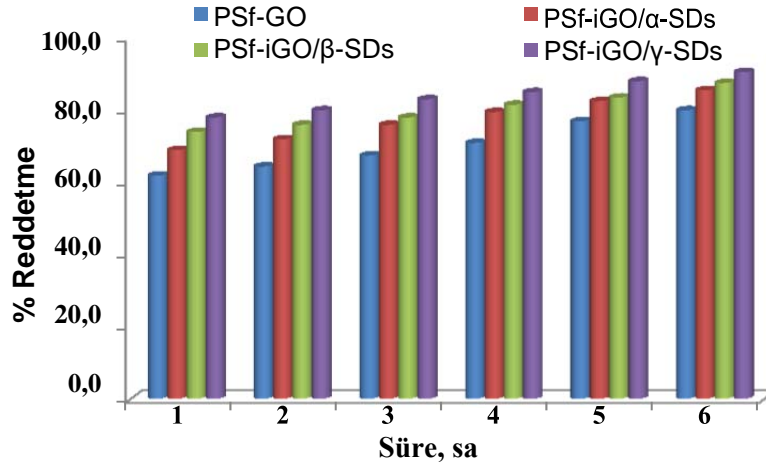
Şekil 4. 42. % 0.1 oranında GO, iGO/α-SDs, iGO/β-SDs ve iGO/γ-SDs kompozit malzeme içeren PSf-GO, PSf-iGO/α-SDs, PSf-iGO/β-SDs ve PSf-iGO/γ-SDs kompozit membranların süre ile Ovalbumin reddetme değerleri değişimi



Şekil 4. 43. % 0.3 oranında GO, iGO/α-SDs, iGO/β-SDs ve iGO/γ-SDs kompozit malzeme içeren PSf-GO, PSf-iGO/α-SDs, PSf-iGO/β-SDs ve PSf-iGO/γ-SDs kompozit membranların süre ile Ovalbumin reddetme değerleri değişimi



Şekil 4. 44. % 0.5 oranında GO, iGO/α-SDs, iGO/β-SDs ve iGO/γ-SDs kompozit malzeme içeren PSf-GO, PSf-iGO/α-SDs, PSf-iGO/β-SDs ve PSf-iGO/γ-SDs kompozit membranların süre ile Ovalbumin reddetme değerleri değişimi



Şekil 4. 45. % 1 oranında GO, iGO/α-SDs, iGO/β-SDs ve iGO/γ-SDs kompozit malzeme içeren PSf-GO, PSf-iGO/α-SDs, PSf-iGO/β-SDs ve PSf-iGO/γ-SDs kompozit membranların süre ile Ovalbumin reddetme değerleri değişimi

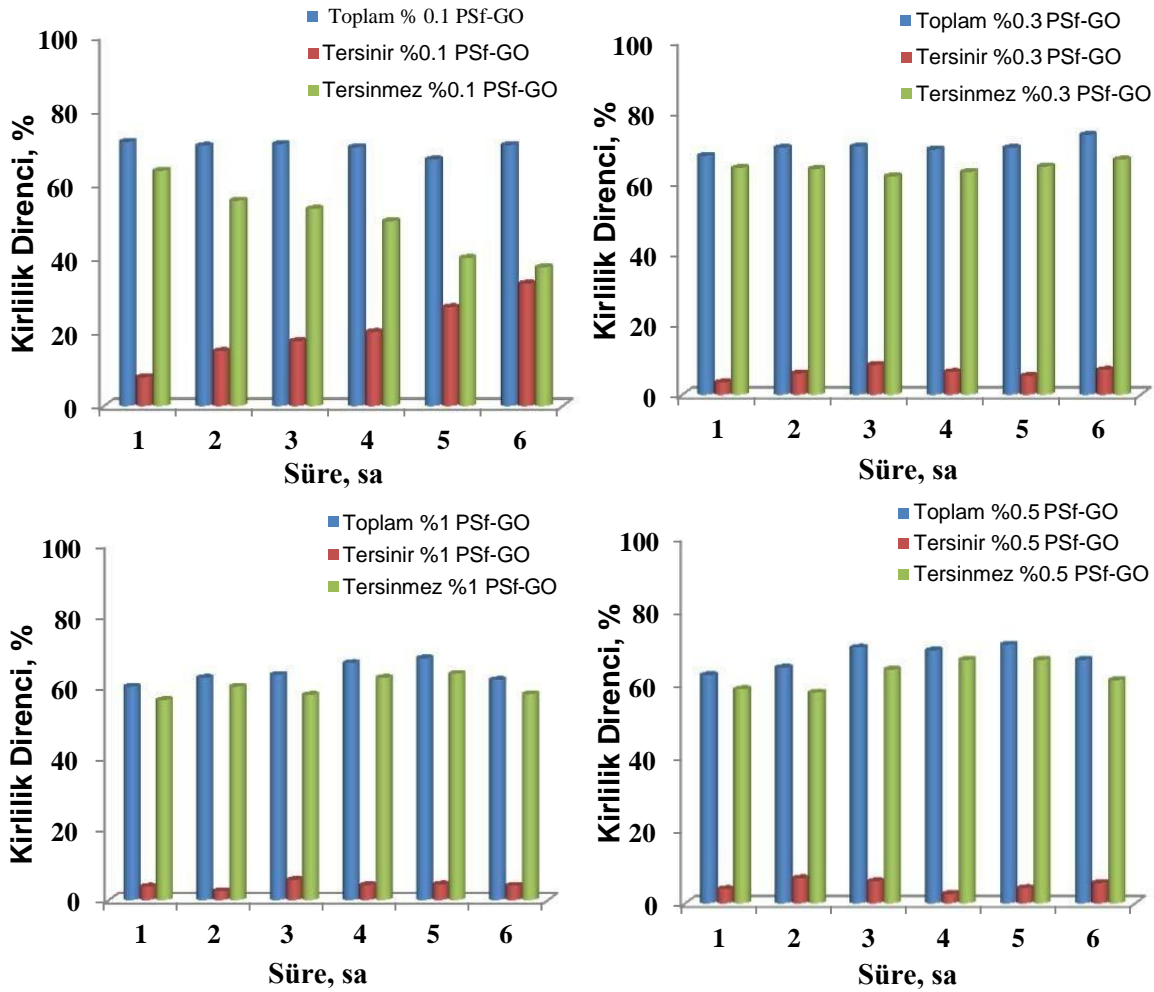
Tablo 4. 8. Farklı miktarlarda sırasıyla % 0.1, 0.3, 0.5 ve 1 oranlarında GO, iGO/α-SDs, iGO/β-SDs ve iGO/γ-SDs kompozit malzeme içeren PSf-GO, PSf-iGO/α-SDs, PSf-iGO/β-SDs ve PSf-iGO/γ-SDs kompozit membranların süre ile Ovalbumin reddetme değerleri(%)

Süre(h)	PSf-GO				PSf-iGO/α-SDs			
	%0.1	%0.3	%0.5	%1	%0.1	%0.3	%0.5	%1
1	52,5	57,7	64,8	68,6	60,9	63,4	67,8	73,1
2	54,1	59,0	66,1	72,1	62,8	65,0	69,4	75,1
3	58,2	63,7	69,4	74,3	64,5	67,8	71,6	77,0
4	62,0	66,1	72,1	76,8	67,2	71,9	75,4	80,1
5	65,0	68,9	75,1	78,7	70,2	75,7	78,4	81,7
6	67,5	74,0	78,1	81,1	72,7	77,9	80,9	83,6

Süre(h)	PSf-iGO/β-SDs				PSf-iGO/γ-SDs			
	%0.1	%0.3	%0.5	%1	%0.1	%0.3	%0.5	%1
1	70,5	75,4	77,0	76,8	77,6	79,2	82,2	84,7
2	72,7	76,8	78,7	83,1	78,7	81,1	83,9	86,3
3	74,9	78,1	81,7	85,8	80,9	82,5	86,3	88,5
4	77,6	81,1	85,5	88,0	82,2	85,0	88,8	89,6
5	79,8	84,4	87,2	88,8	84,4	86,9	89,3	90,4
6	83,1	86,3	89,1	90,2	86,6	89,1	91,3	91,8

Hazırlanan PSf-GO, PSf-iGO/α-SDs, PSf-iGO/β-SDs ve PSf-iGO/γ-SDs kompozit membranların ayırma performansı, 25 ° C ve 1 MPa altında bir çapraz akış test sisteminde saf su akışı, BSA (moleküler ağırlık: 66 kD) ve Ovalbumin (moleküler ağırlık: 45kD) reddinin ölçülmesi ile karakterize edilmiştir. Her bir kompozit membran, zarın etkili alanının 44 cm² olduğu gözenekli bir paslanmaz çelik disk üzerindeki hücrede desteklenmiştir. Saf su, sulu bir BSA çözeltisi (100 mg/L, pH= 7,21 civarı) ve Ovalbumin (100 mg/L, pH= 7,18 civarı) sırasıyla besleme çözeltileri ile saat başı numune alınarak 6 saat boyunca test edilmiştir.

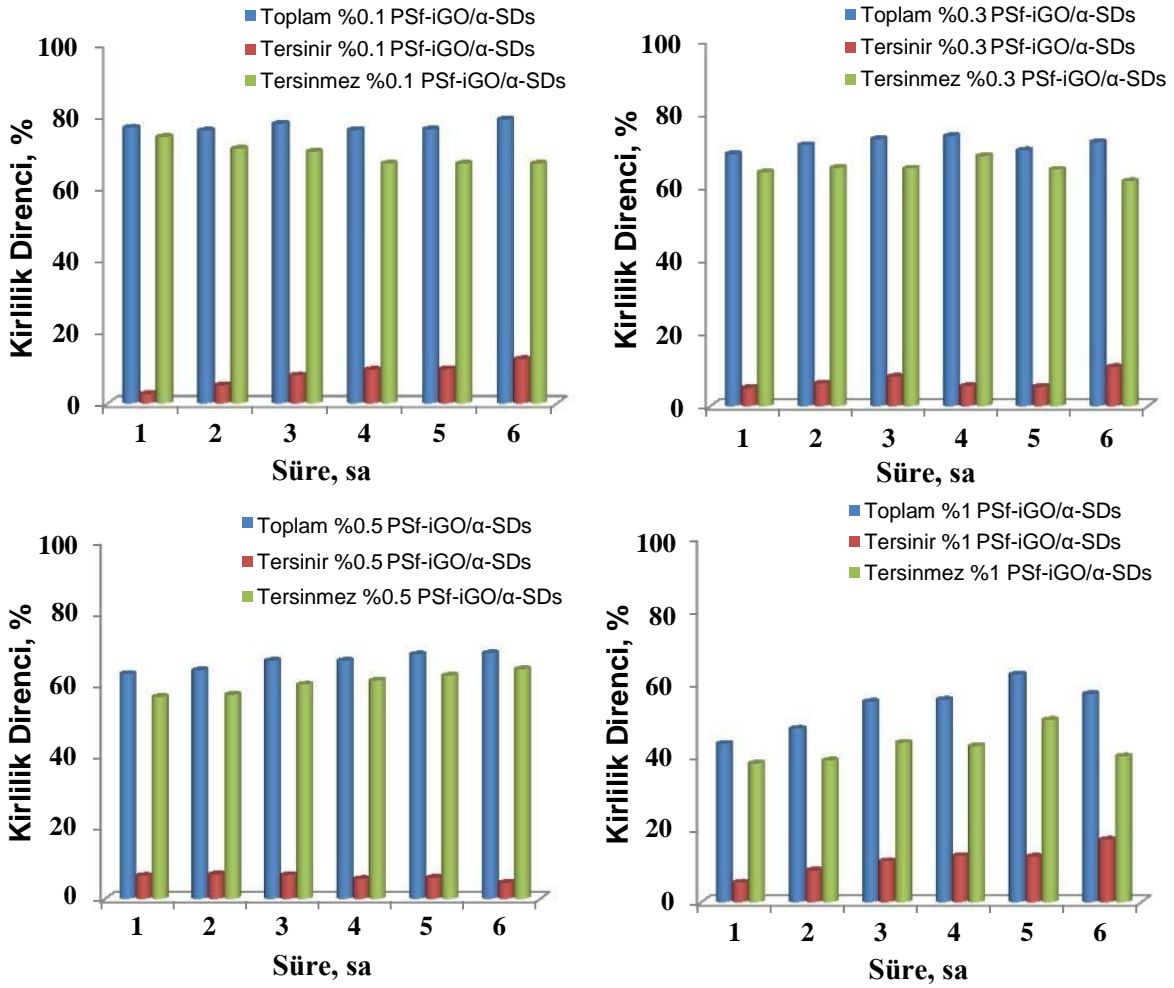
Elde edilen sonuçlar gösteriyorki Şekil 4.36. ve 4.41.' de görüldüğü üzere akı azalmasının en önemli sebebi; membranların yüzeyinde veya gözeneklerinde protein moleküllerinin adsorpsiyonu veya birikmesinden kaynaklanan kirlenmedir. Tablo 4.7.'de ve Şekil 4.37.-40.'da görüleceği üzere farklı oranlarda membran yapısına ilave edilen iGO/x- SDs(x: α -, β - ve γ -) kompozit malzemelerin miktarı arttıkça BSA reddetme değişim oranı artmaktadır. Tablo 4.7.'de elde edilen değerler incelendiğinde süre ile değişiminin stabil olarak artmadığı başlangıçta ilk saatlerde reddetmenin düşük olduğu tüm kompozit membranlarda görülmektedir. Bu durum membran gözenek yapısına bağlı olarak oranların değişmesine ve membran dengeye gelinceye kadar artma devam etmektedir. Genel olarak 4-6 saatler arası membralarda reddetme miktarındaki artışın azalarak devam ettiği görülmüştür. Benzer durumlar Akın ve ark. (2014) ve Zinadini ve ark.(2014)'nın gerçekleştirdiği çalışmalarda da görülmektedir. Bilindiği üzere membran yapısında bulunan x-SDs(x: α -, β - ve γ -) yapılarının molekül yapısına bakıldığında içi boş kesik koni şeklinde moleküller olduğu görülür. Siklodekstrinler çok sayıda hidrojen alıcısı ve vericisine sahip moleküllerdir. Halkanın içi yeri değiştirilemeyen hidrojen atomları ve çoğu glikozidik oksijen atomları tarafından sağlanan elektronsal zengin ortamın bir sonucu olarak hidrofobiktir. Hidroksil grupları halkanın dış tarafında yer aldığından dış yüzey hidrofilik özelliindedir. Siklodekstrinler bu özel yapıları sayesinde sıvı veya katı haldeki, siklodekstrin boşluğuna sığabilecek büyüklükteki hidrofobik molekülleri veya amfilik moleküllerin apolar kısımlarını hidrofobik iç boşluklarında hapsederek, bu moleküllerle konuk-konak kompleksi oluşturabilirler. Bu kompleksle konuk moleküllerin fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri değişerek, istenmeyen yan etkilerinin giderilip, yeni önemli özelliklerinin oluşmasına neden olurlar. Siklodekstrinlerin konuk-konak türü kompleks oluşturabilme yetenekleri doğrudan siklodekstrinlerin boşluk çaplarıyla ilgilidir (Magnúsdóttir ve ark., 2002). Siklodekstrinlerin çapları büyüdükçe büyük molekül ağırlıklı proteinin birikme hızı daha yavaş olacağından BSA reddetme oranından da anlaşılacağı üzere kompozit membran yapısına ilave edilen iGO/x-SDs(x: α -, β - ve γ -) konsantasyon miktarı arttıkça reddetme oranı da artmaktadır. Tablo 4.8.'de ve Şekil 4.42.-45.'de görüleceği üzere farklı oranlarda membran yapısına ilave edilen iGO/x-SDs(x: α -, β - ve γ -) kompozit malzemelerin miktarı arttıkça ovalbumin reddetme değişim oranı artmaktadır. Tablo 4.8.'de elde edilen değerler incelendiğinde süre ile değişiminin stabil olarak artmadığı başlangıçta ilk saatlerde reddetme oranı ile 6 saat sonundaki reddetme oranı arasındaki artış miktarının fazla olmaması küçük molekül ağırlıklı proteinin membran gözeneklerine daha hızlı yerleştiğini göstermektedir.



Şekil 4. 46. Farklı oranlarda GO içeren PSf-GO kompozit membranların kirlilik direnç değerleri değişimi(BSA için)

Tablo 4. 9. Farklı miktarlarda sırasıyla % 0.1, 0.3, 0.5 ve 1 oranlarında GO içeren PSf-GO kompozit membranların süre ile BSA kirlilik dirençlerinin değerleri değişimi

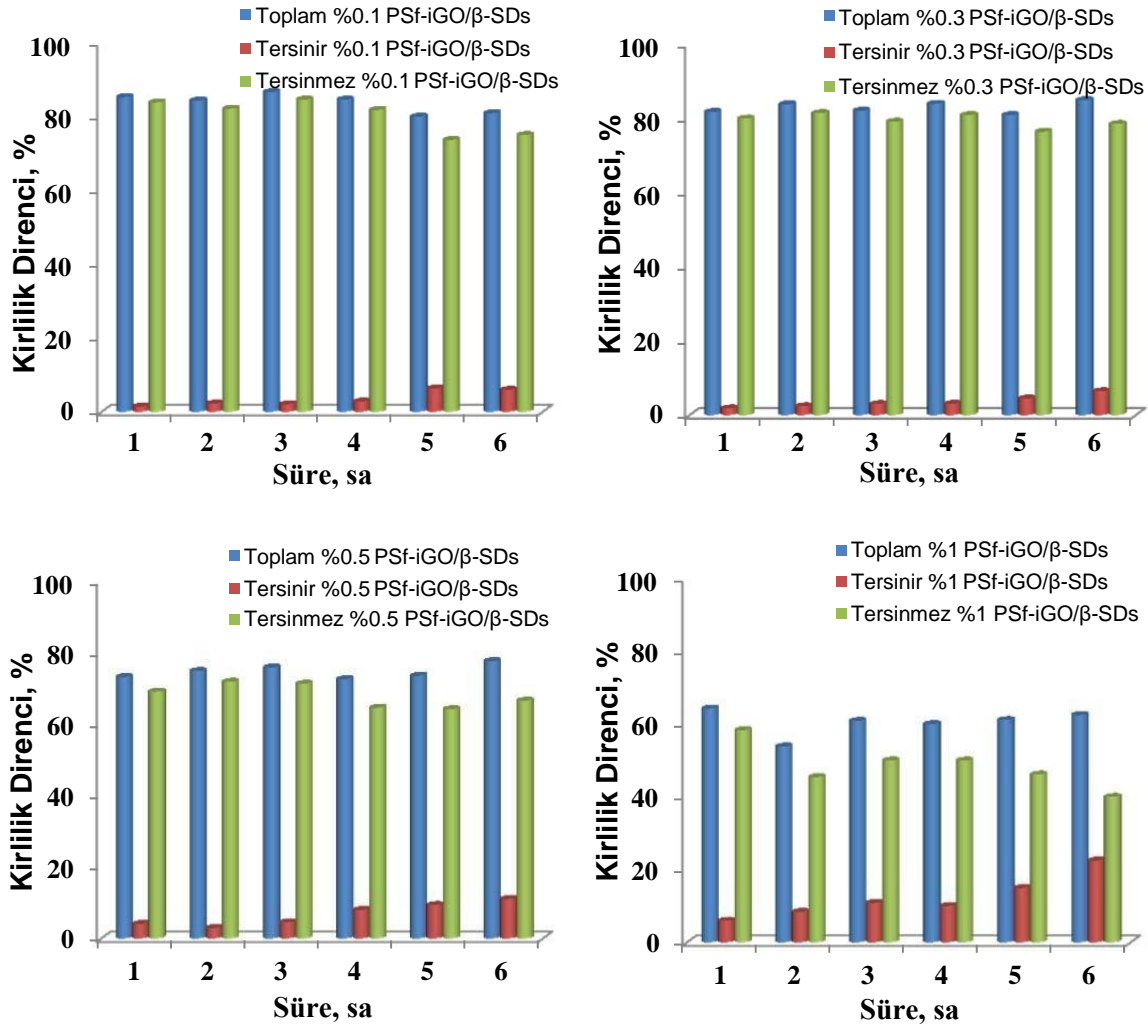
Süre(h)	PSf-GO				Tersinir kirlilik (%)			
	Toplam kirlilik direnci(%)				%0.1	%0.3	%0.5	%1
	%0.1	%0.3	%0.5	%1	%0.1	%0.3	%0.5	%1
1	71,43	67,74	62,50	60,00	7,79	3,46	3,88	3,75
2	70,37	70,00	64,52	62,50	14,81	6,00	6,82	2,50
3	70,83	70,37	70,00	63,33	17,50	8,47	6,00	5,64
4	70,00	69,57	69,23	66,67	20,00	6,41	2,56	4,17
5	66,67	70,00	70,83	68,00	26,67	5,29	4,17	4,36
6	70,59	73,68	66,67	61,90	33,09	7,02	5,56	4,01
Süre(h)	Tersinmez kirlilik (%)							
	%0.1	%0.3	%0.5	%1				
1	63,64	64,29	58,62	56,25				
2	55,56	64,00	57,69	60,00				
3	53,33	61,90	64,00	57,69				
4	50,00	63,16	66,67	62,50				
5	40,00	64,71	66,67	63,64				
6	37,50	66,67	61,11	57,89				



Şekil 4. 47. Farklı oranlarda iGO/α-SDs içeren PSf-iGO/α-SDs kompozit membranların kirlilik direnç değerleri değişimi(BSA için)

Tablo 4. 10. Farklı miktarlarda sırasıyla % 0.1, 0.3, 0.5 ve 1 oranlarında iGO/α-SDs içeren PSf-iGO/α-SDs kompozit membranların süre ile BSA kirlilik dirençlerinin değerleri değişimi

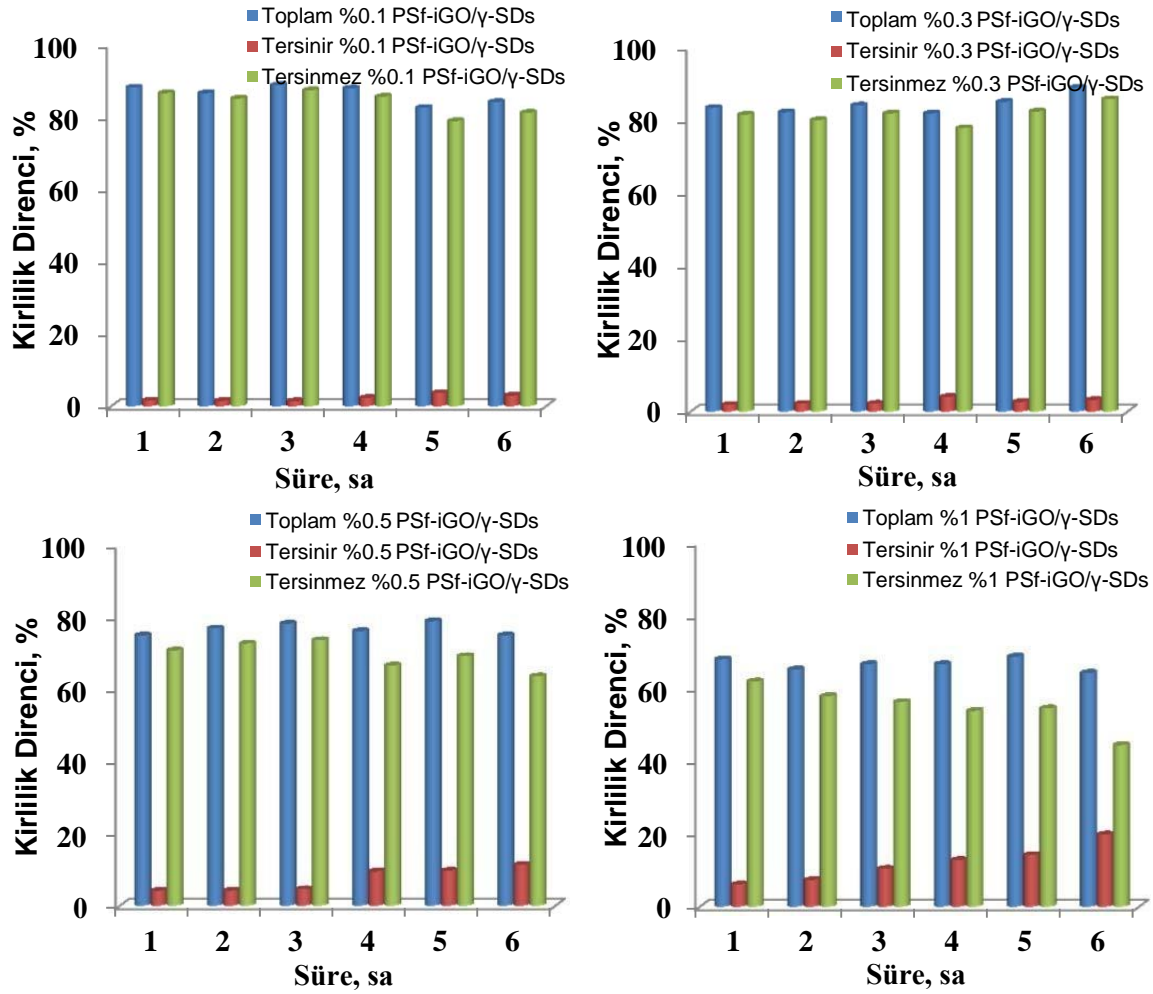
Süre(h)	PSf-iGO/α-SDs							
	Toplam kirlilik direnci(%)				Tersinir kirlilik (%)			
	%0.1	%0.3	%0.5	%1	%0.1	%0.3	%0.5	%1
1	76,67	68,97	62,96	43,48	2,59	4,97	6,44	5,38
2	75,86	71,43	64,00	47,62	5,03	6,21	6,86	8,73
3	77,78	73,08	66,67	55,00	7,78	8,08	6,67	11,25
4	76,00	73,91	66,67	55,56	9,33	5,49	5,56	12,70
5	76,19	70,00	68,42	62,50	9,52	5,29	5,92	12,50
6	78,95	72,22	68,75	57,14	12,28	10,68	4,46	17,14
Süre(h)	Tersinmez kirlilik (%)							
1	74,07	64,00	56,52	38,10				
2	70,83	65,22	57,14	38,89				
3	70,00	65,00	60,00	43,75				
4	66,67	68,42	61,11	42,86				
5	66,67	64,71	62,50	50,00				
6	66,67	61,54	64,29	40,00				



Şekil 4. 48. Farklı oranlarda iGO/β-SDs içeren PSf-iGO/β-SDs kompozit membranların kirlilik direnç değerleri değişimi(BSA için)

Tablo 4. 11. Farklı miktarlarda sırasıyla % 0.1, 0.3, 0.5 ve 1 oranlarında iGO/β-SDs içeren PSf-iGO/β-SDs kompozit membranların süre ile BSA kirlilik dirençlerinin değerleri değişimi

Süre(h)	PSf-iGO/β-SDs							
	Toplam kirlilik direnci(%)				Tersinir kirlilik (%)			
	%0.1	%0.3	%0.5	%1	%0.1	%0.3	%0.5	%1
1	85,29	81,82	73,33	64,29	1,42	1,82	4,10	5,95
2	84,38	83,87	75,00	53,85	2,23	2,39	3,00	8,39
3	86,67	82,14	76,00	60,87	2,05	2,98	4,57	10,87
4	84,62	84,00	72,73	60,00	2,80	3,05	8,02	10,00
5	80,00	80,95	73,68	61,11	6,32	4,48	9,40	14,96
6	80,95	85,00	77,78	62,50	5,95	6,43	11,11	22,50
Süre(h)	Tersinmez kirlilik (%)							
	%0.1	%0.3	%0.5	%1				
1	83,87	80,00	69,23	58,33				
2	82,14	81,48	72,00	45,45				
3	84,62	79,17	71,43	50,00				
4	81,82	80,95	64,71	50,00				
5	73,68	76,47	64,29	46,15				
6	75,00	78,57	66,67	40,00				



Şekil 4. 49. Farklı oranlarda iGO/γ-SDs içeren PSf-iGO/γ-SDs kompozit membranların kirlilik direnç değerleri değişimi(BSA için)

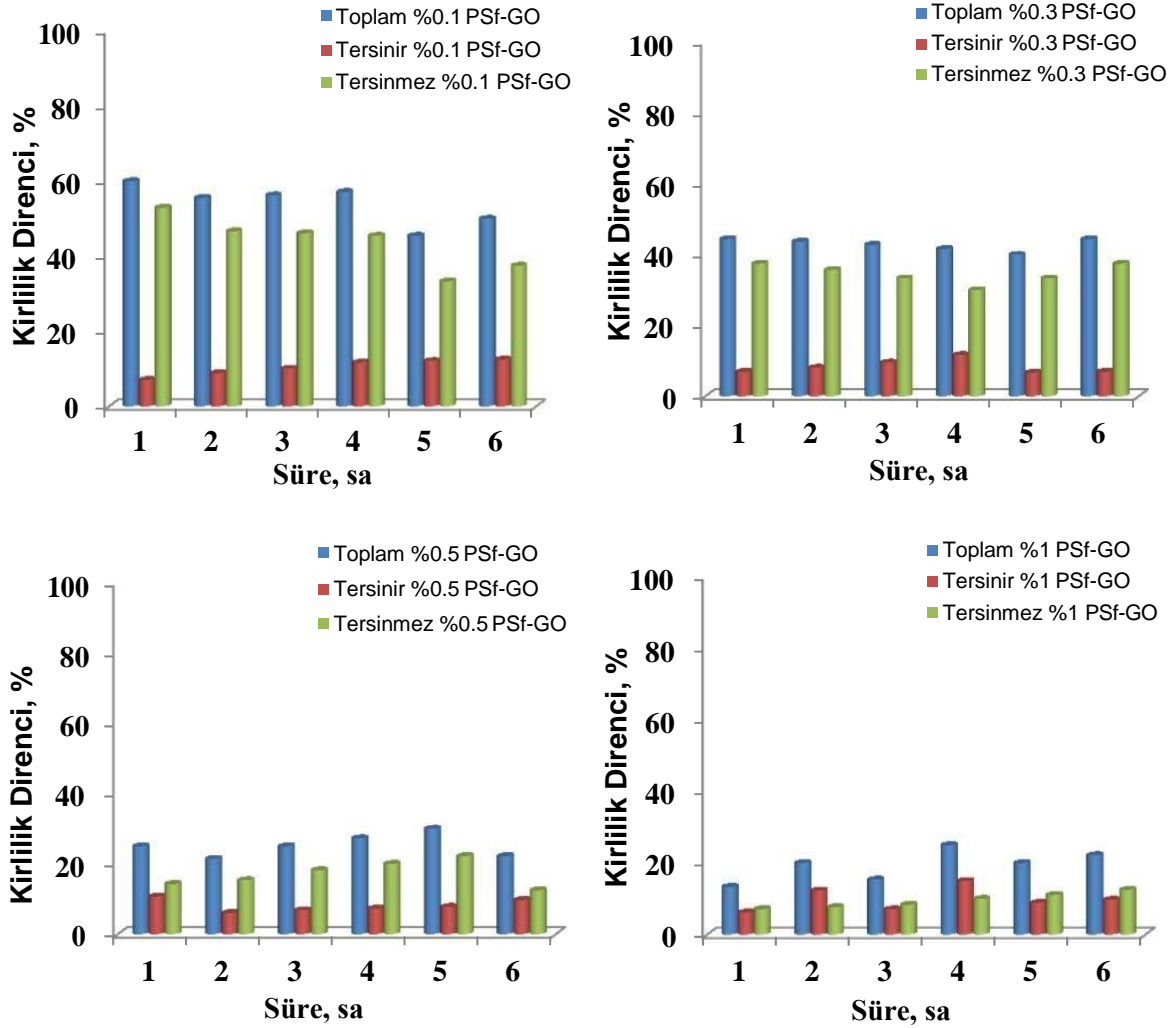
Tablo 4. 12. Farklı miktarlarda sırasıyla % 0.1, 0.3, 0.5 ve 1 oranlarında iGO/γ-SDs içeren PSf-iGO/γ-SDs kompozit membranların süre ile BSA kirlilik dirençlerinin değerleri değişimi

Süre(h)	PSf-iGO/γ-SDs								
	Toplam kirlilik direnci(%)				Tersinir kirlilik (%)				
	%0.1	%0.3	%0.5	%1	%0.1	%0.3	%0.5	%1	
1	88,24	83,33	75,00	68,00	1,57	1,85	4,17	6,10	
2	86,67	82,14	76,92	65,22	1,48	2,14	4,20	7,32	
3	88,89	84,00	78,26	66,67	1,39	2,18	4,58	10,42	
4	88,00	81,82	76,19	66,67	2,29	4,04	9,52	12,82	
5	82,61	85,00	78,95	68,75	3,66	2,65	9,72	14,20	
6	84,21	88,89	75,00	64,29	2,96	3,17	11,36	19,84	
Süre(h)	Tersinmez kirlilik (%)								
	%0.1	%0.3	%0.5	%1					
	1	86,67	81,48	70,83	61,90				
	2	85,19	80,00	72,73	57,89				
	3	87,50	81,82	73,68	56,25				
	4	85,71	77,78	66,67	53,85				
	5	78,95	82,35	69,23	54,55				
6	81,25	85,71	63,64	44,44					

BSA kirlilik direnç değerleri incelendiğinde toplam kirlilik direnci değeri %0.1'lik GO ve iGO/xSDs(x: α -, β - ve γ -) içeren PSf-GO, PSf-iGO/ α -SDs, PSf-iGO/ β -SDs ve PSf-iGO/ γ -SDs kompozit membranlarda yaklaşık %75-88 arasında sırasıyla artarak değişmektedir. %0.3'lük GO ve iGO/xSDs(x: α -, β - ve γ -) içeren kompozit membranlarda ise yaklaşık %67-83 arasında sırasıyla artarak değişmektedir. %0.5'lik GO ve iGO/xSDs(x: α -, β - ve γ -) içeren kompozit membranlarda ise yaklaşık %62-75 arasında sırasıyla artarak değişmektedir.

%1'lik GO ve iGO/xSDs(x: α -, β - ve γ -) içeren kompozit membranlarda ise yaklaşık %60-68 arasında sırasıyla artarak değişmektedir. Verilen bu sonuçlar 1 saatlik verilerin oranlarıdır. Süre ilerledikçe toplam kirlilik direncindeki değişim yapıdaki siklodekstrin çapı büyüdükçe azaldığı görülmüştür. Elde edilen BSA toplam kirlilik direnci değerleri Tablo 4.9.-12. arasında verilmiştir.

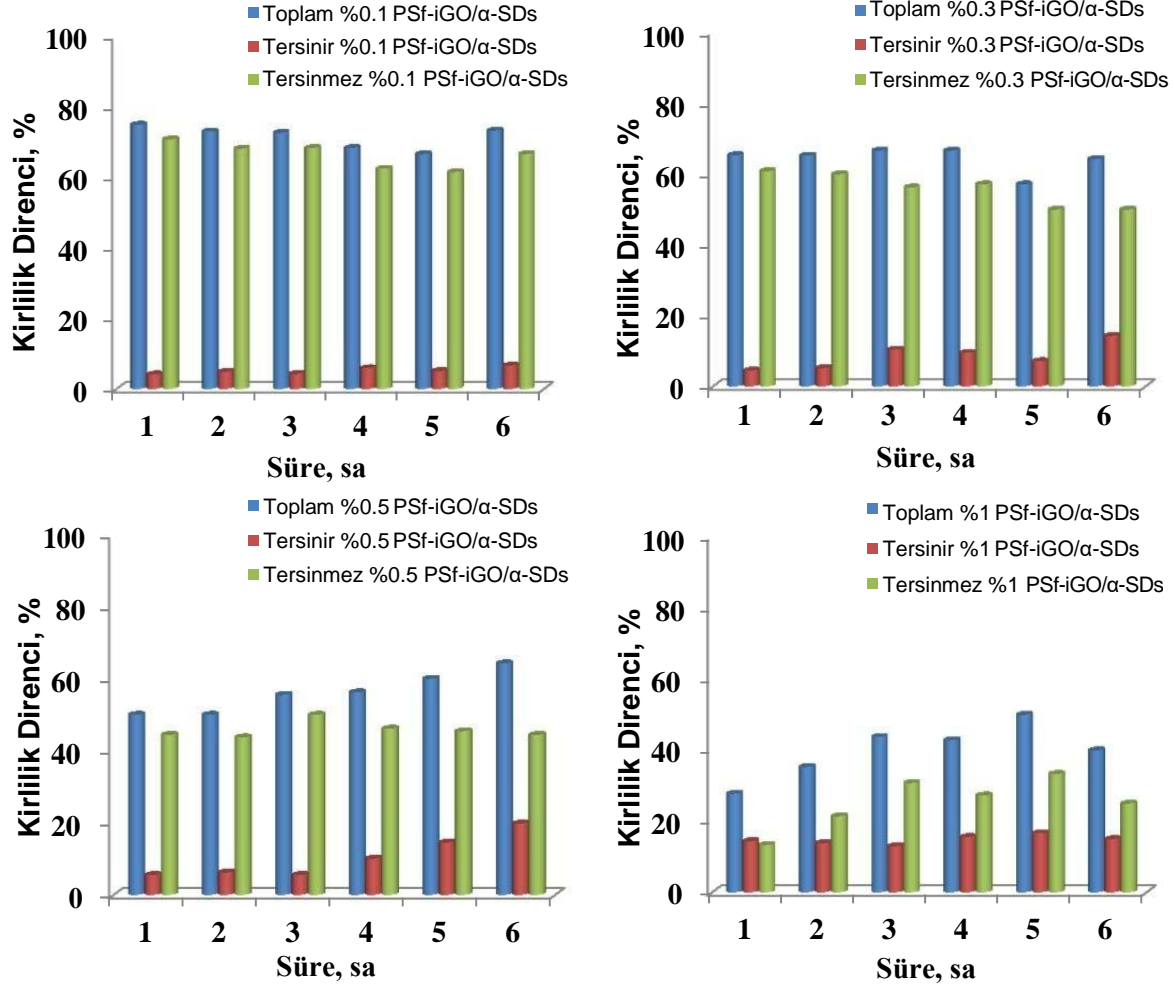
Ovalbumin kirlilik direnç değerleri incelendiğinde toplam kirlilik direnci değeri %0.1'lik GO ve iGO/xSDs(x: α -, β - ve γ -) içeren PSf-GO, PSf-iGO/ α -SDs, PSf-iGO/ β -SDs ve PSf- iGO/ γ -SDs kompozit membranlarda yaklaşık %60-87 arasında sırasıyla artarak değişmektedir. %0.3'lük GO ve iGO/xSDs(x: α -, β - ve γ -) içeren kompozit membranlarda ise yaklaşık %44-82 arasında sırasıyla artarak değişmektedir. %0.5'lik GO ve iGO/xSDs(x: α -, β - ve γ -) içeren kompozit membranlarda ise yaklaşık %25-72 arasında sırasıyla artarak değişmektedir. %1'lik GO ve iGO/xSDs(x: α -, β - ve γ -) içeren kompozit membranlarda ise yaklaşık %13-60 arasında sırasıyla artarak değişmektedir. Verilen bu sonuçlar 1 saatlik verilerin oranlarıdır. Süre ilerledikçe toplam kirlilik direncindeki değişim yapıdaki siklodekstrin çapı büyüdükçe azaldığı görülmüştür. BSA göre azalma oranları arasındaki farkın bu kadar fazla olması ovalbuminin molekül ağırlığının daha küçük olmasından kaynaklanmaktadır. Siklodekstrin yapısında çap büyüdükçe küçük molekül ağırlıklı proteinin birikimi daha hızlı olacağı ve toplam kirlilik oranlarındaki süre ile azalmasını sağlayacağı düşünülmektedir. Elde edilen Ovalbumin toplam kirlilik direnci değerleri Tablo 4.13.-16. arasında verilmiştir.



Şekil 4. 50. Farklı oranlarda GO içeren PSf-GO kompozit membranların kirlilik direnç değerleri değişimi(Ovalbumin için)

Tablo 4. 13. Farklı miktarlarda sırasıyla % 0.1, 0.3, 0.5 ve 1 oranlarında GO içeren PSf-GO kompozit membranların süre ile Ovalbumin kirlilik dirençlerinin değerleri değişimi

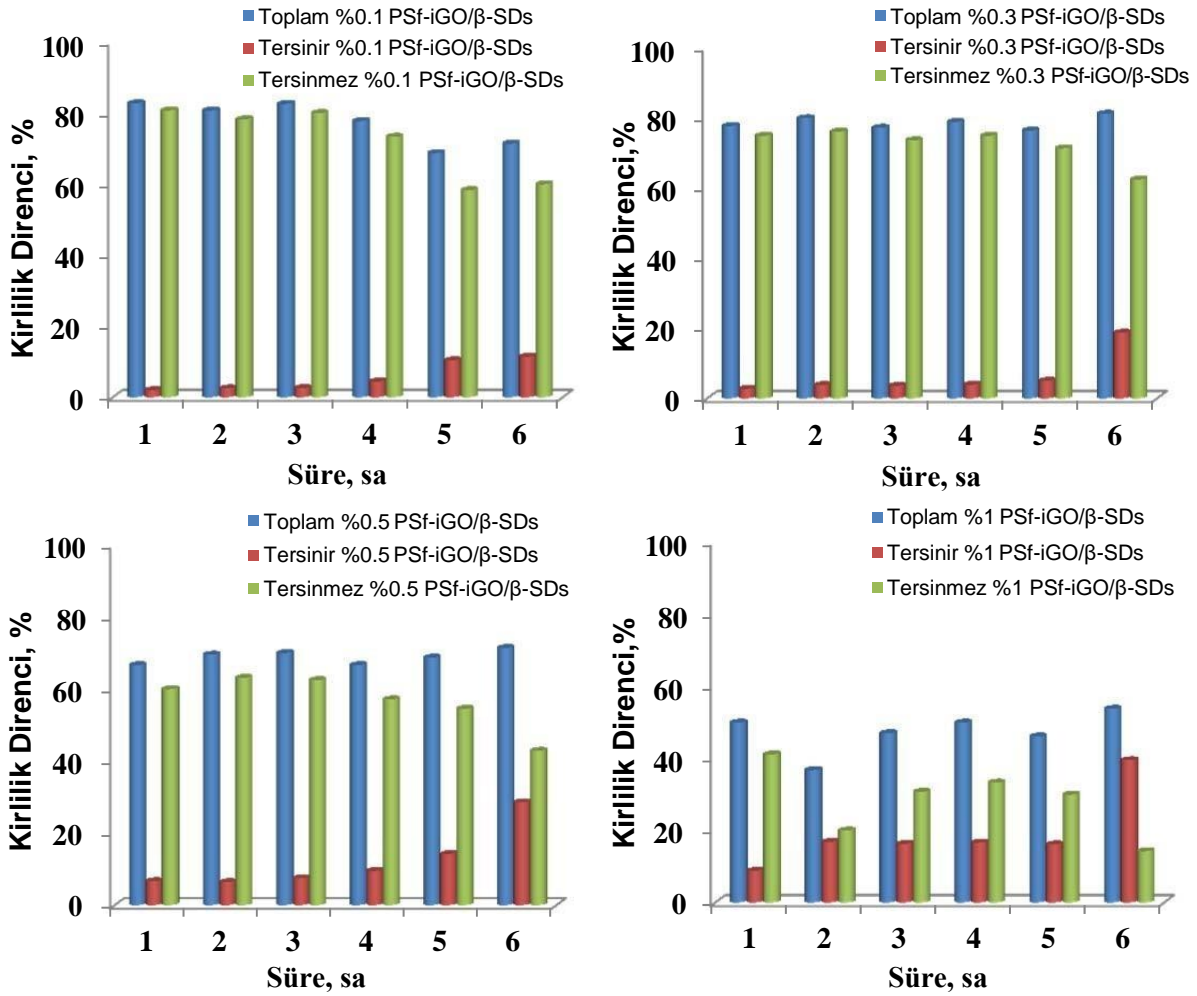
Süre(h)	PSf-GO							
	Toplam kirlilik direnci(%)				Tersinir kirlilik (%)			
	%0.1	%0.3	%0.5	%1	%0.1	%0.3	%0.5	%1
1	60,00	44,44	25,00	13,33	7,06	6,94	10,71	6,19
2	55,56	43,75	21,43	20,00	8,89	8,04	6,04	12,31
3	56,25	42,86	25,00	15,38	10,10	9,52	6,82	7,05
4	57,14	41,67	27,27	25,00	11,69	11,67	7,27	15,00
5	45,45	40,00	30,00	20,00	12,12	6,67	7,78	8,89
6	50,00	44,44	22,22	22,22	12,50	6,94	9,72	9,72
Süre(h)	Tersinmez kirlilik (%)							
	%0.1	%0.3	%0.5	%1				
1	52,94	37,50	14,29	7,14				
2	46,67	35,71	15,38	7,69				
3	46,15	33,33	18,18	8,33				
4	45,45	30,00	20,00	10,00				
5	33,33	33,33	22,22	11,11				
6	37,50	37,50	12,50	12,50				



Şekil 4. 51. Farklı oranlarda iGO/α-SDs içeren PSf-iGO/α-SDs kompozit membranların kirlilik direnç değerleri değişimi(Ovalbunin için)

Tablo 4. 14. Farklı miktarlarda sırasıyla % 0.1, 0.3, 0.5 ve 1 oranlarında iGO/α-SDs içeren PSf-iGO/α-SDs kompozit membranların süre ile Ovalbunin kirlilik dirençlerinin değerleri değişimi

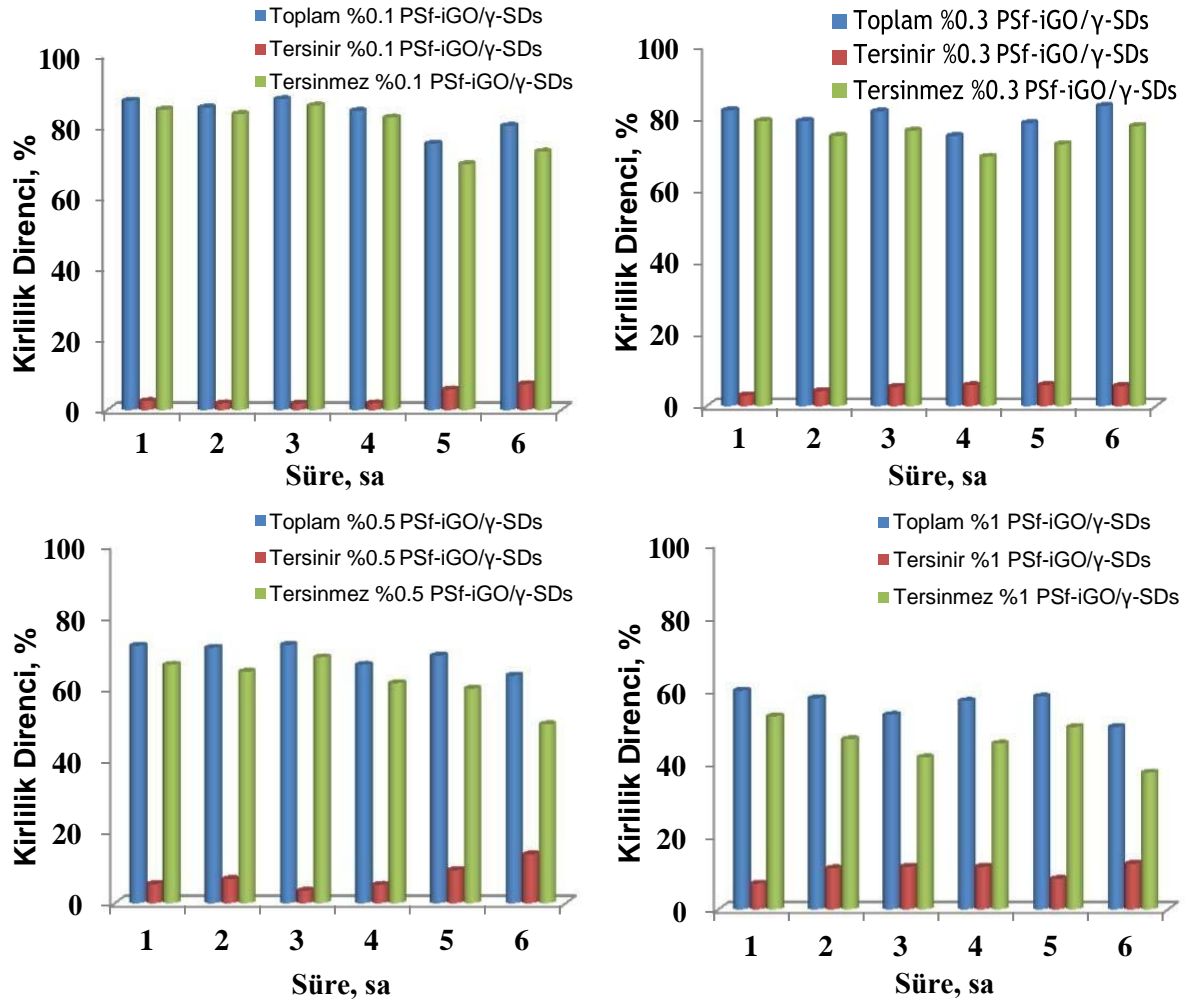
Süre(h)	PSf-iGO/α-SDs				Tersinir kirlilik (%)			
	Toplam kirlilik direnci(%)				%0.1	%0.3	%0.5	%1
1	75,00	65,38	50,00	27,78	4,17	4,52	5,56	14,44
2	73,08	65,22	50,00	35,29	4,90	5,22	6,25	13,87
3	72,73	66,67	55,56	43,75	4,31	10,42	5,56	12,98
4	68,42	66,67	56,25	42,86	5,92	9,52	10,10	15,58
5	66,67	57,14	60,00	50,00	5,13	7,14	14,55	16,67
6	73,33	64,29	64,29	40,00	6,67	14,29	19,84	15,00
Süre(h)	Tersinmez kirlilik (%)							
	%0.1	%0.3	%0.5	%1				
1	70,83	60,87	44,44	13,33				
2	68,18	60,00	43,75	21,43				
3	68,42	56,25	50,00	30,77				
4	62,50	57,14	46,15	27,27				
5	61,54	50,00	45,45	33,33				
6	66,67	50,00	44,44	25,00				



Şekil 4. 52. Farklı oranlarda iGO/β-SDs içeren PSf-iGO/β-SDs kompozit membranların kirlilik direnç değerleri değişimi(Ovalbumin için)

Tablo 4. 15. Farklı miktarlarda sırasıyla % 0.1, 0.3, 0.5 ve 1 oranlarında iGO/β-SDs içeren PSf-iGO/β-SDs kompozit membranların süre ile Ovalbumin kirlilik dirençlerinin değerleri değişimi

Süre(h)	PSf-iGO/β-SDs							
	Toplam kirlilik direnci(%)				Tersinir kirlilik (%)			
	%0.1	%0.3	%0.5	%1	%0.1	%0.3	%0.5	%1
1	82,76	77,78	66,67	50,00	1,99	2,78	6,67	8,82
2	80,77	80,00	69,57	36,84	2,51	3,81	6,41	16,84
3	82,61	77,27	70,00	47,06	2,61	3,59	7,50	16,29
4	77,78	78,95	66,67	50,00	4,44	3,95	9,52	16,67
5	68,75	76,47	68,75	46,15	10,42	5,04	14,20	16,15
6	71,43	81,25	71,43	53,85	11,43	18,75	28,57	39,56
Süre(h)	Tersinmez kirlilik (%)							
	%0.1	%0.3	%0.5	%1				
1	80,77	75,00	60,00	41,18				
2	78,26	76,19	63,16	20,00				
3	80,00	73,68	62,50	30,77				
4	73,33	75,00	57,14	33,33				
5	58,33	71,43	54,55	30,00				
6	60,00	62,50	42,86	14,29				



Şekil 4. 53. Farklı oranlarda iGO/γ-SDs içeren PSf-iGO/γ-SDs kompozit membranların kirlilik direnç değerleri değişimi(Ovalbunin için)

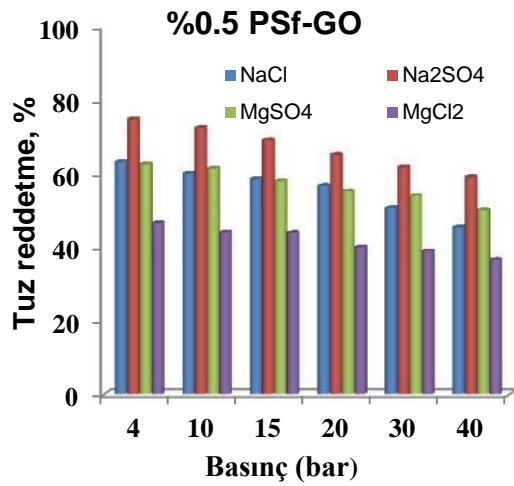
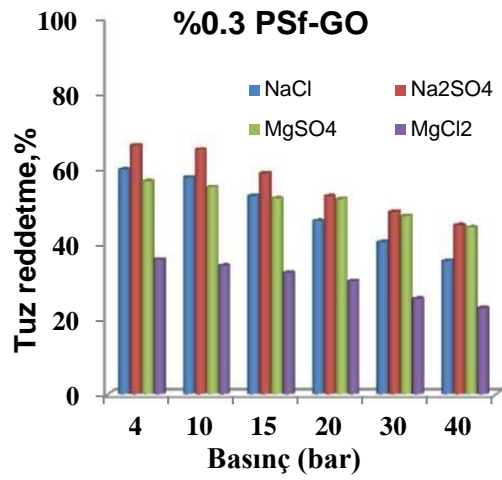
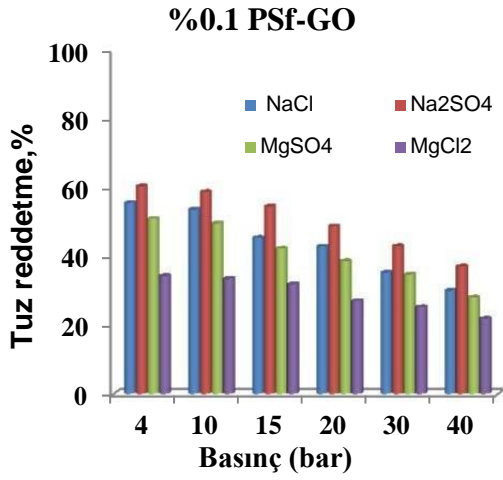
Tablo 4. 16. Farklı miktarlarda sırasıyla % 0.1, 0.3, 0.5 ve 1 oranlarında iGO/γ-SDs içeren PSf-iGO/γ-SDs kompozit membranların süre ile Ovalbunin kirlilik dirençlerinin değerleri değişimi

Süre(h)	PSf-iGO/γ-SDs							
	Toplam kirlilik direnci(%)				Tersinir kirlilik (%)			
	%0.1	%0.3	%0.5	%1	%0.1	%0.3	%0.5	%1
1	87,10	82,14	72,00	60,00	2,48	2,98	5,33	7,06
2	85,19	79,17	71,43	57,89	1,85	4,17	6,72	11,23
3	87,50	81,82	72,22	53,33	1,79	5,35	3,47	11,67
4	84,21	75,00	66,67	57,14	1,86	5,77	5,13	11,69
5	75,00	78,57	69,23	58,33	5,77	5,84	9,23	8,33
6	80,00	83,33	63,64	50,00	7,27	5,56	13,64	12,50
Süre(h)	Tersinmez kirlilik (%)							
1	84,62	79,17	66,67	52,94				
2	83,33	75,00	64,71	46,67				
3	85,71	76,47	68,75	41,67				
4	82,35	69,23	61,54	45,45				
5	69,23	72,73	60,00	50,00				
6	72,73	77,78	50,00	37,50				

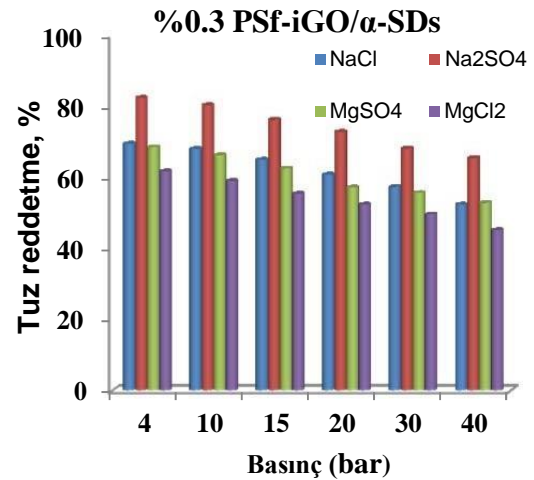
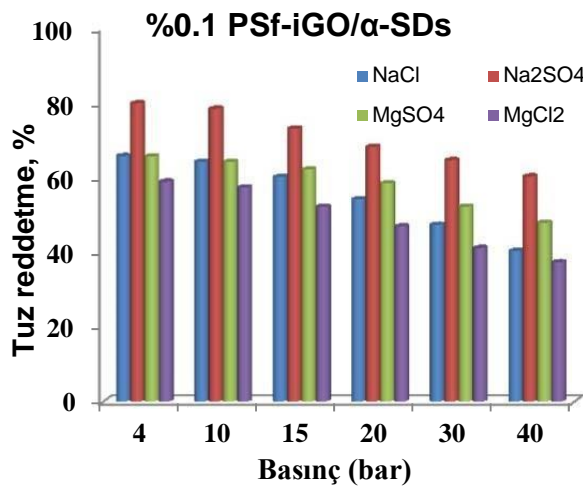
Membran kirlenmesi, tersinir kirlenme ve tersinmez kirlenmeden oluşur. Hazırlanan kompozit membranlar için toplam kirlenme oranı (R_t), tersinir kirlenme oranı (R_r) ve tersinmez(geri döndürülemez) kirlenme oranı (R_{ir}) değerleri BSA ve Ovalbumin için Tablo 4.9.-16. arasında gösterilmiştir. PSf-GO kompozit membran da ilave edilen GO miktarı arttıkça hem BSA hem de Ovalbumin’de tersinmez kirlilik artmaktadır. Elde edilen PSf-GO, PSf-iGO/ α -SDs, PSf-iGO/ β -SDs ve PSf-iGO/ γ -SDs kompozit membranlarda kendi içinde madde konsantrasyonu arttıkça tersinmez kirlilik azalmaktadır. PSf-iGO/ α -SDs, PSf-iGO/ β -SDs ve PSf-iGO/ γ -SDs kompozit membranlarda ise yapısındaki siklodekstrinin boşluklarının çapı arttıkça tersinir kirlilik artmakta olduğu görülmüştür(Tablo 4.9.-16.). Bu sonuç bize siklodekstrinler bu özel yapıları sayesinde siklodekstrin boşluğuna sığabilecek büyüklükteki hidrofobik molekülleri veya amfilik moleküllerin apolar kısımlarını hidrofobik iç boşluklarında hapsederek, bu moleküllerle konuk-konak kompleksi oluşturarak proteinlerin bu boşluklarda yığılmasını biriktirdiğini göstermektedir. Siklodekstrinlerin konuk-konak türü kompleks oluşturabilme yetenekleri doğrudan siklodekstrinlerin boşluk çaplarıyla ilgili olduğu elde edilen sonuçlarla da doğrulanmıştır. PSf-GO, PSf-iGO/ α -SDs, PSf-iGO/ β -SDs ve PSf-iGO/ γ -SDs kompozit membranların Tablo 4.3.’de görüldüğü gibi farklı sürelerde elde edilen gözenek boyutu sonuçları incelendiğinde zamanla gözenek boyutunun azaldığını ve bu durumun tersinmez kirlilikteki bu artışın başlıca nedenleri arasında olduğu görülmüştür.

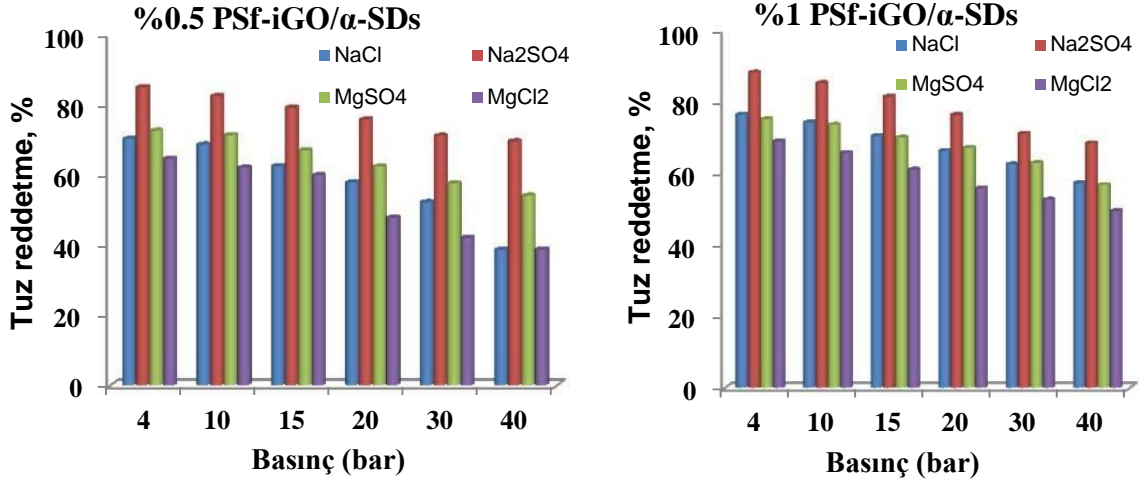
4.4.2 Tuz Reddetme Çalışması

Sentezlenen GO ve iGO/xSDs(x: α -, β - ve γ -) kompozit malzemeler kullanılarak hazırlanan PSf-GO, PSf-iGO/ α -SDs, PSf-iGO/ β -SDs ve PSf-iGO/ γ -SDs kompozit membranların performansları incelemek amacıyla, tuz reddetme (rejection) çalışmaları yapılmıştır. Tuz reddetme oranının belirlenmesinde NaCl, Na₂SO₄,MgSO₄ ve MgCl₂ tuzlarının 1000 mg/L lik çözeltileri hazırlanarak farklı basınç parametreleri ayrı ayrı her bir membran için araştırılmış ve Na, Mg konsantrasyonu ContrAA 300 cihazıyla tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.54.-57.’da verilmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda basınç faktörünün etkili olduğu açıkça belli olmaktadır. Basıncın artmasıyla (4-40 bar) tuz reddetme oranının her bir membran için kendi içerisinde azaldığını gözlemlenmiştir. Tuz reddinde ki düşüşün sebebi ise itici kuvvetin (basınç) artması membranın gözenek boyutunun değişmesine ve membranın mekanik dayanımının azalmasına sebep olduğu düşünülmektedir. Bunun sonucunda su akışını artırırken tuz reddetme oranında düşüşler gözlenmektedir. Ganesh ve ark. (2013) yapmış oldukları PSf/GO kompozit membran ile Na₂SO₄ reddetme çalışmasında da benzer sonuçlar elde etmişlerdir. Elde edilen kompozit membranlarda en iyi tuz reddetme oranları 4 bar basınç altın elde edilmiştir. Tablo 4. 17.’de elde edilen değerler verilmiştir.

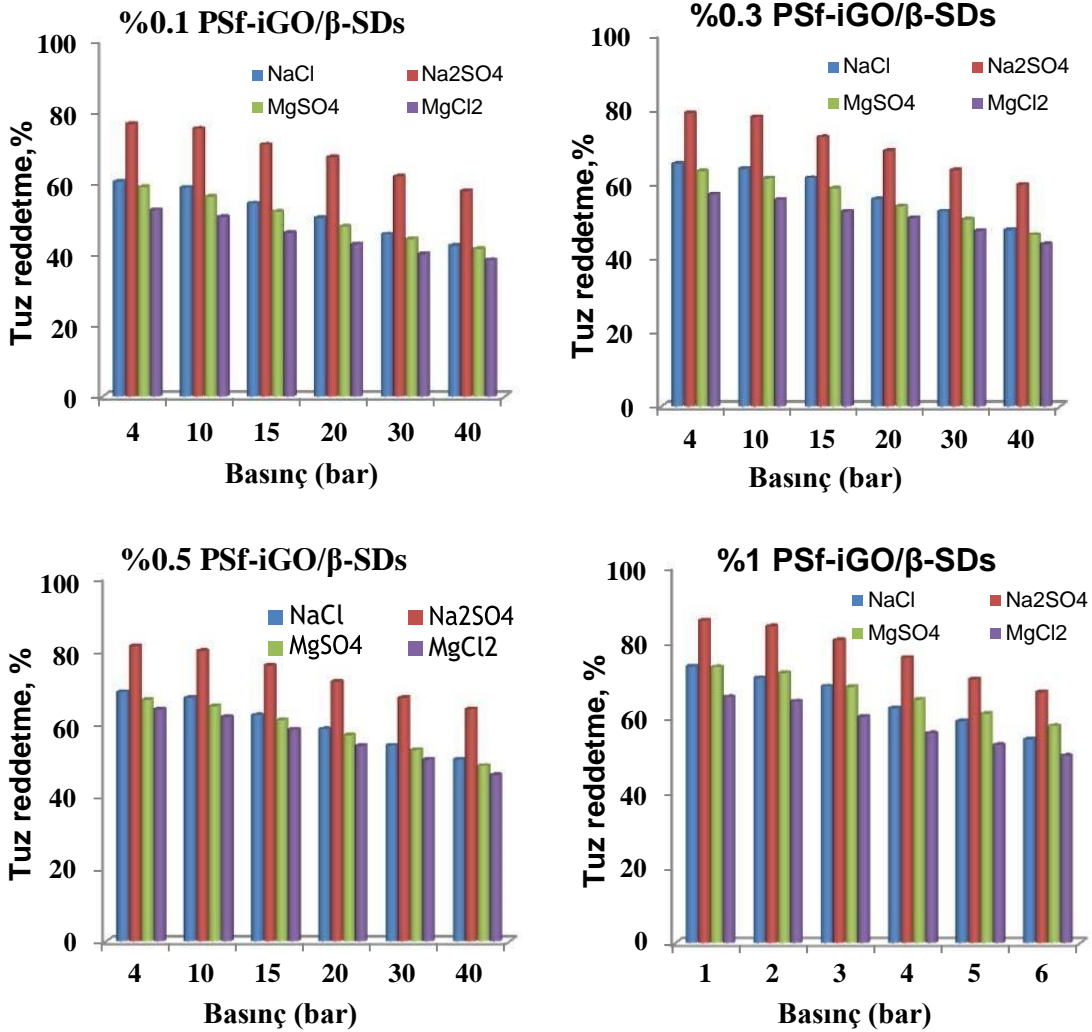


Şekil 4. 54. Farklı oranlarda GO içeren PSf-GO kompozit membranların farklı basınçlarda tuz reddetme oranlarının değişimi (Basınç: 4-10-15-20-30-40 bar; Tuz çözelti konsantrasyonları: 1000 mg/L)

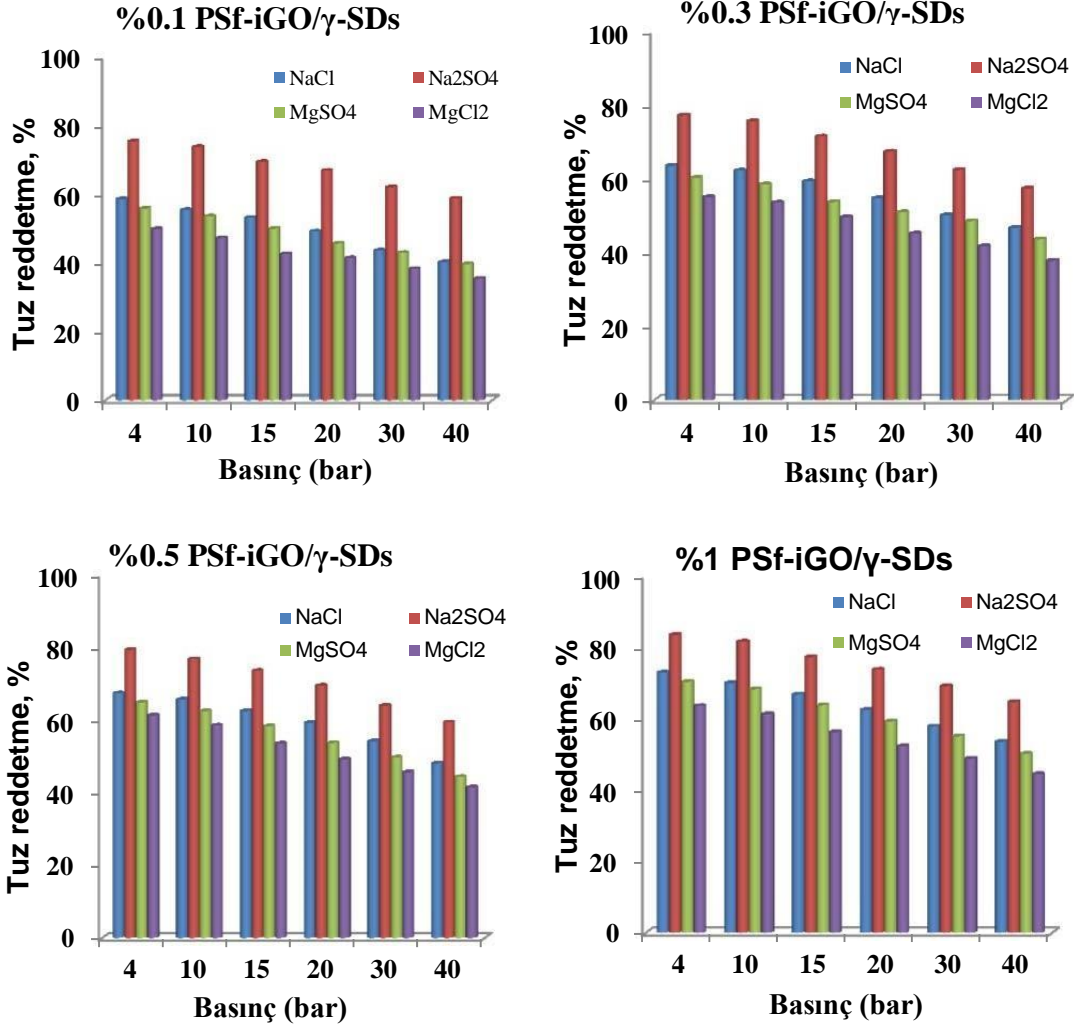




Şekil 4. 55. Farklı oranlarda iGO/α-SDs içeren PSf-iGO/α-SDs kompozit membranların farklı basınçlarda tuz reddetme oranlarının değişimi (Basınç: 4-10-15-20-30-40 bar; Tuz çözelti konsantrasyonları: 1000 mg/L)



Şekil 4. 56. Farklı oranlarda iGO/β-SDs içeren PSf-iGO/β-SDs kompozit membranların farklı basınçlarda tuz reddetme oranlarının değişimi (Basınç: 4-10-15-20-30-40 bar; Tuz çözelti konsantrasyonları:1000 mg/L)



Şekil 4. 57. Farklı oranlarda iGO/γ-SDs içeren PSf-iGO/γ-SDs kompozit membranların farklı basınçlarda tuz reddetme oranlarının değişimi (Basınç: 4-10-15-20-30-40 bar; Tuz çözelti konsantrasyonları: 1000 mg/L)

PSf-GO kompozit membrana göre diğer kompozit membran türlerinde ve farklı oranlarında tuz reddetme oranında artış gözlemlenmiştir. Ancak Tablo 4. 17.'den de anlaşılacağı üzere PSf-iGO/α-SDs kompozit membranda tüm tuz türleri için maksimum reddetme oranlarına ulaşıldığı tespit edilmiştir. Örneğin; % 0.1'lik PSf-iGO/α-SDs kompozit membranda sırasıyla %65,86; 80,01; 65,80 ve 59,00 oranında NaCl, Na₂SO₄, MgSO₄ ve MgCl₂ tuz reddetme oranları bulunmuştur. Basınç arttıkça bu oranlarda azalma görülmektedir. İlave edilen iGO/α-SDs miktarı arttıkça da tuz reddetme oranları artmaktadır. Şekil 4.12. 'de görüldüğü gibi PSf-GO ve PSf-iGO/α-SDs kompozit membranlarda porozite değerlerinde artış gözlenirken PSf-iGO/β-SDs ve PSf-iGO/γ-SDs kompozit membranlarda madde oranındaki artış doğrultusunda azalma gözlenmiştir. PSf-GO ve PSf-iGO/α-SDs kompozit membranların gözenekliliklerindeki artış Şekil 4.14. ile Şekil 4.17.(a) SEM görüntülerinde de açıkça görülmektedir. Bununla birlikte gözenek boyutunda da azalma meydana gelmektedir. Bu durum için olası açıklaması GO ve iGO/xSDs (x: α-, β- ve γ-) malzemelerinin doğal hidrofilik yapısı temel olarak verilebilir ve ayrıca bu gözenek boyutundaki değişimin çözücü

ve çözücü olmayan maddenin faz inversiyon polimerizasyonu boyunca hızlı bir şekilde yer değiştirmesi ile de açıklanabilir. Wu ve ark. (2014) PSf çözeltisi içersine SiO₂-GO eklenmesi ile membranın hidrofiliğini geliştirildiğini, membran ve su molekülleri arasındaki etkileşimi geliştirmek ve buna bağlı olarak su taşıma oranını arttırdığını belirtmişlerdir. Bu durum, aynı zamanda GO ve iGO/xSDs(x: α-, β- ve γ-) eklenmesi ile de literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür.

PSf-iGO/β-SDs ve PSf-iGO/γ-SDs kompozit membranlarda gözenek boyutunda ise artan madde oranıyla birlikte artmaktadır. Yapılan saf su akı çalışmasının değerleriyle elde edilen gözenek boyutu artması, paralellik göstermektedir. Yüzeyle meydana gelen bozulma ve kesit görüntülerinden de görüldüğü gibi ağ örgü yapının plakalaşması hem gözenek boyutunun büyümesine hem de akı değerinin artmasına neden olurken artan basınç miktarı ile de tuz reddetme miktarında ise azalmalara neden olmaktadır. PSf-iGO/β-SDs ve PSf-iGO/γ-SDs kompozit membranlarda ise PSf-iGO/α-SDs kompozit membrana göre daha düşük oranlarda tuz reddetme oranı değeri bulunmuştur. Bu farklılık ise membran gözenek boyutunun artması ve yapıdaki siklodekstrin yapısının çapını büyümesi sonucu saf su akısında artış gözlemlenirken tuz reddetme miktarlarında bir miktar düşüş gözlenmiştir. Ayrıca bu gözenek boyutundaki değişimin çözücü ve çözücü olmayan maddenin faz inversiyon polimerizasyonu boyunca hızlı bir şekilde yer değiştirmesi ile ve SEM görüntülerinde daha önce bahsettiğimiz gibi ağ örgü yapısında plakalaşmanın daha fazla olmasıyla da açıklanabilir.

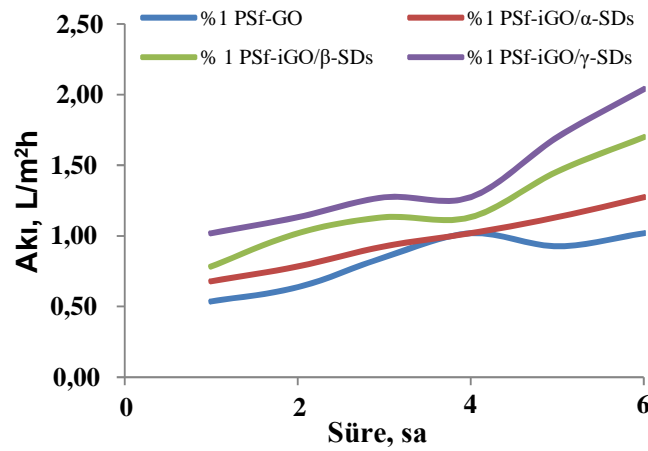
Sonuç olarak hazırladığımız farklı oranlarda GO, iGO/α-SDs, iGO/β-SDs ve iGO/γ-SDs içeren kompozit membranların tuz reddetme performansları incelendiğinde tuz reddetme değerleri(%) Na₂SO₄> NaCl> MgSO₄> MgCl₂ şeklinde sıralandığı ve madde miktarına bağlı olarak artış gösterdiği bulunmuştur.

Tablo 4. 17. Farklı miktarlarda sırasıyla % 0.1, 0.3, 0.5 ve 1 oranlarında GO, iGO/α-SDs, iGO/β-SDs ve iGO/γ-SDs kompozit malzeme içeren PSf-GO, PSf-iGO/α-SDs, PSf-iGO/β-SDs ve PSf-iGO/γ-SDs kompozit membranların 4 bar basınçtaki tuz reddetme oranı değerleri(%)

Tuz	PSf-GO				PSf-iGO/α-SDs			
	%0.1	%0.3	%0.5	%1	%0.1	%0.3	%0.5	%1
NaCl	55,45	59,67	63,20	68,50	65,86	69,56	70,24	76,50
Na ₂ SO ₄	60,30	66,08	74,86	80,24	80,01	82,48	84,98	88,24
MgSO ₄	50,86	56,56	62,60	66,16	65,80	68,56	72,60	75,16
MgCl ₂	34,28	35,76	46,60	54,70	59,00	61,76	64,60	68,98
Tuz	PSf-iGO/β-SDs				PSf-iGO/γ-SDs			
	%0.1	%0.3	%0.5	%1	%0.1	%0.3	%0.5	%1
NaCl	60,43	65,37	68,62	73,67	58,60	63,60	67,40	72,97
Na ₂ SO ₄	76,65	79,01	81,26	85,84	75,43	77,30	79,36	83,54
MgSO ₄	58,90	63,34	66,46	73,45	55,87	60,34	64,87	70,40
MgCl ₂	52,46	57,12	63,82	65,47	49,90	55,12	61,34	63,60

4.4.3 Gerçek Su Numunesi Denemeleri

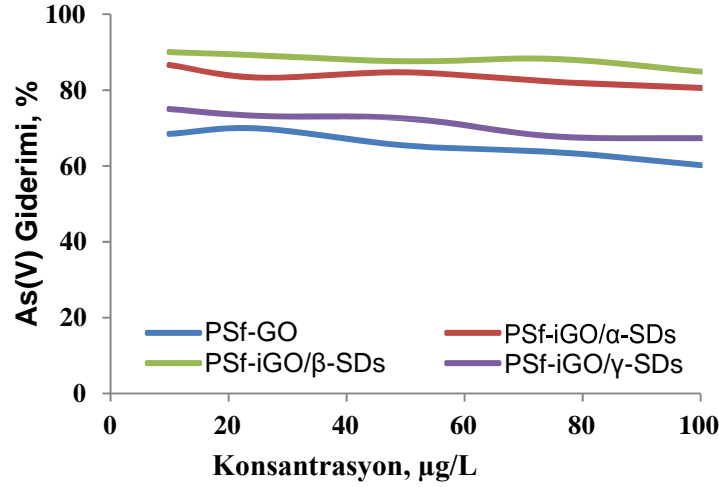
Elde edilen kompozit membranların doğal su numunesinden arsenik giderimi için denemeler yapılmıştır. Optimum şartları belirlemek için hazırladığımız kompozit membranlardan % 1 GO, iGO/ α -SDs, iGO/ β -SDs ve iGO/ γ -SDs malzeme içeren PSf-GO, PSf-iGO/ α -SDs, PSf-iGO/ β -SDs ve PSf-iGO/ γ -SDs kompozit membranlar seçilerek Arsenik gideri için pH, basınç ve besleme konsantrasyonları için optimum parametreler belirlenmiştir. Hiçbir optimum parametre belirlenmeden gerçek su numunesine yapılan akı çalışmasında 6 saatlik periyotta akı değeri incelenmiş ve sürekli bir artış (Şekil 4.58.) görülmüştür. Optimum parametreler belirlenirken kompozit membranların 6 saatlik performansları göz önünde bulundurulmuştur. Bu orandaki(%1) kompozit membran seçimini ise yüksek reddetme oranı ve gözenek boyutundan dolayı diğer farklı oranlardaki (%0.1, %0.3 ve %0.5) kompozit membranlara göre daha iyi performans gösterdiğinden dolayı tercih edilmiştir. Doğal su numunesi ise, Emet (Kütahya)'den temin edilmiş ve proje çerçevesinde araştırılacak olunan metallerin taraması yapılarak karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.18.'de verilmiştir.



Şekil 4. 58. %1 GO, iGO/ α -SDs, iGO/ β -SDs ve iGO/ γ -SDs içeren kompozit membranların gerçek su numunesindeki akı değişiminin incelenmesi

Tablo 4. 18. Doğal su numunesi kompozisyonu (Emet/Kütahya)(pH:7,6)

	Emet (Kütahya)
As, μ g/L	42,81 \square 4,3
B, mg/L	24.8 \square 0.3
Ca, mg/L	1.2 \square 0.1
Fe, mg/L	5.2 \square 0.2
Al, mg/L	Tespit edilmemiştir.



Şekil 4. 59. %1 GO, iGO/α-SDs, iGO/β-SDs ve iGO/γ-SDs içeren kompozit membranlarında besleme çözeltisinin konsantrasyon değişiminin etkisinin incelenmesi (As(V) konsantrasyonu: 10, 25, 50, 75 ve 100 µg/L; Çözelti pH: hazırlanma aşamasındaki orijinal pH değerleri değiştirilmemiştir; Basınç: 4 bar)

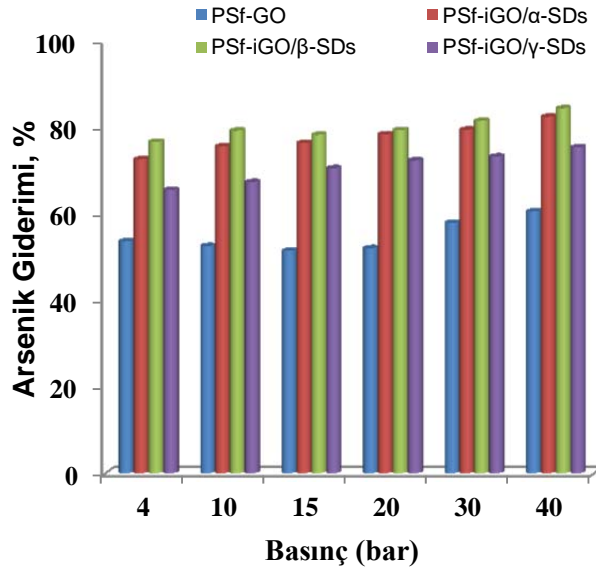
Besleme çözeltisindeki arsenat konsantrasyonunun etkisini belirlemek için hazırlanan kompozit membranların %1 GO, iGO/α-SDs, iGO/β-SDs ve iGO/γ-SDs içeren kompozit membranları ile gerçek su numunesindeki arsenik konsantrasyonu göz önüne alarak farklı As(V) konsantrasyonlarında sentetik çözeltiler hazırlanarak denemeler gerçekleştirilmiştir. Denemeler sonucunda Şekil 4.59.'de de görüleceği üzere konsantrasyon artışı ile As giderimi oranı değerlerinde pek fazla değişim gözlemlenmemiştir. Benzer sonuçlar Akın (2011)'in yapmış olduğu ticari membranlar ile arsenat ve arsenit giderimi çalışmasında da görülmüştür.

Diğer parametrelerin belirlenmesi sırasında bu durum göz önünde bulundurularak en yüksek konsantrasyon olan 100 µg/L As(V) besleme çözeltileri hazırlanmıştır ve basınç etkisi araştırılmak üzere 4,10, 15, 20, 30 ve 40 bar basınç altında %1 GO, iGO/α-SDs, iGO/β-SDs ve iGO/γ-SDs içeren kompozit membranlar ile denemeler gerçekleştirilmiş olup sonuçlar Şekil 4.60. ve Tablo 4.19.'da verilmiştir.

Tablo 4. 19. %1 GO, iGO/α-SDs, iGO/β-SDs ve iGO/γ-SDs içeren kompozit membranların farklı basınçlarda arsenik giderimi(%) üzerine etkisinin incelenmesi

Basınç(bar)	%1 PSf-GO	%1 PSf-iGO/α-SDs	%1 PSf-iGO/β-SDs	%1 PSf-iGO/γ-SDs
4	53,6	72,56	76,6	65,5
10	52,5	75,53	79,2	67,3
15	51,4	76,3	78,23	70,5
20	52	78,35	79,32	72,3
30	57,86	79,4	81,45	73,2
40	60,5	82,4	84,35	75,32

(As(V) konsantrasyonu:100 µg/L; Çözelti pH: 4,8)

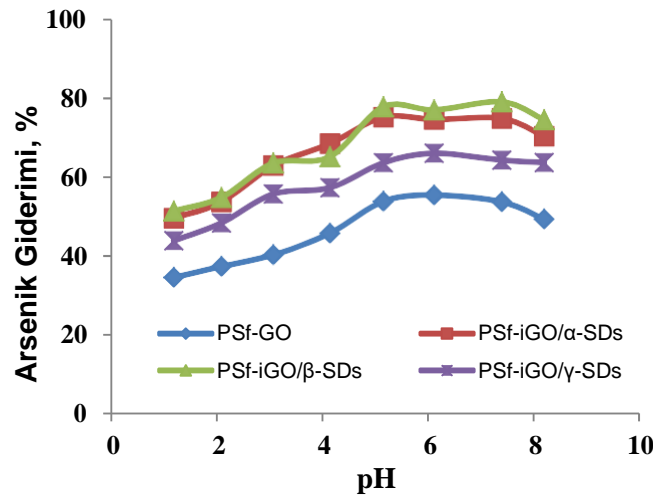


Şekil 4. 60. %1 GO, iGO/α-SDs, iGO/β-SDs ve iGO/γ-SDs içeren kompozit membranlarında basınç etkisinin arsenik giderimine etkisinin incelenmesi

Elde edilen sonuçlar gösteriyor ki basınç arttıkça arsenik gideriminde artış gözlemlenmiştir. PSf-GO kompozit membranda %53-60 aralığında arsenat giderimi gözlemlenirken iGO/x-SDs katkılanmasıyla bu oran % 84 seviyelerine kadar çıkmaktadır. PSf-iGO/α-SDs, PSf-iGO/β-SDs ve PSf-iGO/γ-SDs kompozit membranlarında yapıdaki siklodekstrinin (α, β ve γ) farklı kavite değerlerine sahip olması ve arsenat anyonunun sulu çözeltilerde bulunma formları dikkate alındığında en iyi giderimin %1'lik iGO/β-SDs içeren PSf-iGO/β-SDs kompozit membranda gözlemlenmiştir. Elde edilen sonuçlarda basınç değerindeki artış arsenik giderimi ile paralellik göstermesi ve 4 bar basınç ile 40 bar basınç arasında arsenik giderim değerleri arasında pek fazla fark olmaması (Tablo 4.19.), basınç artışı ile membranların gözenek boyutunun değişmesine ve yapısının bozulmasına neden olacağından kompozit membranların kullanım süresi uzatmak ve deformasyonunun önüne geçmek için çalışmalarda 4 bar'lık basınç ile devam edilmiştir.

Besleme çözeltisinin pH değerinin arsenik giderimi üzerine etkisinin belirlenmesi için pH: 1-8 aralığında farklı pH değerlerine sahip besleme çözeltileri hazırlanarak % 1 iGO/x-SDs (x: α, β ve γ) içeren PSf-GO, PSf-iGO/α-SDs, PSf-iGO/β-SDs ve PSf-iGO/γ-SDs kompozit membranlar ile denemeler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.61. ve Tablo 4.20.'de verilmiştir. Besleme suyu pH değeri arttıkça arseniğin anyon hali su ortamında daha baskın halde bulunacaktır. Özellikle pH 2.2'den düşük değerlerde arsenik, molekül haldeki arsenik (H₃AsO₄) halinde ortamda baskın halde bulunur ki bu formun membranlardan difüzlenerak süzüntü fazına geçmesi beklenebilir. Elde ettiğimiz sonuçlar gösteriyor ki en düşük giderim oranı pH 1,2 ile 2,1 de tespit edilmiştir. Zira, Rodriguez-Pastor ve ark. 2001, ters ozmoz ile bor giderimi üzerine yapmış oldukları çalışmada, borik asidin molekül halinin anyon haline göre membrandan daha kolay difüzlendiğini belirtmişler. Ayrıca, besleme suyu

pH değeri arttıkça anyon halindeki arsenik (H_2AsO^- , $HA_2SO_4^{2-}$, AsO^{3-}) ortamda baskın halde bulunacaktır. PSf-GO ve PSf-iGO/ γ -SDs kompozit membranlarda pH:6,12'a kadar arsenik giderimi artarak devam ederken PSf-iGO/ α -SDs ve PSf-iGO/ β -SDs kompozit membranlarda ise pH:5,16'a kadar artış devam etmiştir. Daha yüksek pH değerlerine çıkıldıkça arsenik gideriminde % olarak küçük miktarlarda azalmalar gözlemlenmiştir. Kompozit membranların içeriğindeki bol hidroksil grupları bulunduran iGO/x-SDs (x: α , β ve γ) yapıları sayesinde negatif yüklü membran yüzeyinin besleme suyu pH değeri artması aynı zamanda kullanılan membranlarında daha fazla negatif yük ile yüklenmesine sebep olur ki bu durum anyon halindeki arsenik ile membran yüzeyi arasında elektrostatik itmenin oluşarak giderim veriminin artması sağlayacaktır. Benzer sonuç, Çengeloğlu ve ark. 2008, tarafından ters ozmoz sistemi ile bor gideriminde de gözlemlenmiştir.



Şekil 4. 61. %1 GO, iGO/ α -SDs, iGO/ β -SDs ve iGO/ γ -SDs içeren kompozit membranlarında pH etkisinin arsenik giderimine etkisinin incelenmesi

(As(V) konsantrasyonu:100 μ g/L; Basınç: 4 bar).

Tablo 4. 20. %1 GO, iGO/ α -SDs, iGO/ β -SDs ve iGO/ γ -SDs içeren kompozit membranların farklı pH değerlerinde arsenik giderimi(%) üzerine etkisi

pH	%1 PSf-GO	%1 PSf-iGO/ α -SDs	%1 PSf-iGO/ β -SDs	%1 PSf-iGO/ γ -SDs
1,2	34,63	49,60	51,40	43,90
2,1	37,42	53,70	54,82	48,40
3,08	40,34	62,87	63,50	55,70
4,15	45,80	68,40	65,08	57,28
5,16	53,82	75,10	77,70	63,56
6,12	55,43	74,50	76,90	65,96
7,4	53,69	74,76	78,96	64,25
8,2	49,36	70,30	74,45	63,64

Gerçek su numunesinde hazırladığımız membranların performansının maksimum değerini gözebileceğimiz basınç değerinde çalıştırılması gerektiği düşünülerek 40 bar basınç uygulayarak gerçek performansları incelenmiştir. Besleme çözeltisinin pH değerinin arsenik üzerine etkisi incelendiğinde pH 5-6 civarında en yüksek giderim oranına ulaşıldığı görülmüştür. Gerçek su numunesinden besleme çözelti pH değerini optimum pH aralığında(5.56) ve gerçek orjinal pH değerinde(7.6) olacak şekilde iki besleme çözeltisi alınarak hazırlanan % 1 GO, iGO/ α -SDs, iGO/ β -SDs ve iGO/ γ -SDs içeren PSf-GO, PSf- iGO/ α -SDs, PSf-iGO/ β -SDs ve PSf-iGO/ γ -SDs kompozit membranlar ile arsenik giderim çalışmaları gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Tablo 4.21.'de verilmiştir.

Tablo 4. 21. Gerçek su numunesinde arsenik giderim değerleri

pH:7.6	% 1 PSf-GO	% 1 PSf-iGO/ α -SDs	% 1 PSf-iGO/ β -SDs	% 1 PSf-iGO/ γ -SDs
As, $\mu\text{g/L}$	59,3	80,1	83,2	71,4
B, mg/L	75,5	88,9	85,6	79,5
Ca, mg/L	76,6	90,4	85,8	80,3
Fe, mg/L	72,8	84,2	89,4	77,7

pH:5.56	% 1 PSf-GO	% 1 PSf-iGO/ α -SDs	% 1 PSf-iGO/ β -SDs	% 1 PSf-iGO/ γ -SDs
As, $\mu\text{g/L}$	65,3	84,8	87,6	77,3
B, mg/L	72,4	82,5	81,4	75,6
Ca, mg/L	80,3	94,5	90,6	84,7
Fe, mg/L	79,6	95,4	94,5	81,4

(Basınç: 40 bar)

Elde edilen sonuçlara göre Emet ilçesinden temin edilen yeraltı suyu numunesinde arsenatın gideriminde maksimum % 87,6'lık kısmının giderildiği gözlenmiştir. Giderim sonrası süzüntüdeki arsenat konsantrasyonu minimum 5,3 $\mu\text{g/L}$ olarak tespit edilmiştir. Bu miktar Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) belirlediği 10 $\mu\text{g/L}$ sınır değerinin altına düştüğünü göstermektedir. PSf-GO, PSf-iGO/ α -SDs, PSf-iGO/ β -SDs ve PSf-iGO/ γ -SDs kompozit membranlar ile Optimum pH değerinde (5.56) gerçek su numunesinin arıtımı işlemi sonucu süzüntüde bulunan arsenik konsantrasyonu sırasıyla 14.9; 6.5; 5.3 ve 9.7 $\mu\text{g/L}$ olarak tespit edilmiştir. PSf-GO kompozit membran haricinde tüm membranlarda WHO'nun belirlediği limitlerin altında bir değere inildiği görülmüştür. PSf-GO, PSf-iGO/ α -SDs, PSf-iGO/ β -SDs ve PSf-iGO/ γ -SDs kompozit membranlar ile orjinal pH değerinde (7.6) gerçek su numunesinin arıtımı işlemi sonucu süzüntüde bulunan arsenik konsantrasyonu sırasıyla 17.4; 8.5; 7.2 ve

12.2 $\mu\text{g/L}$ olarak tespit edilmiştir. PSf-GO ve PSf-iGO/ γ -SDs kompozit membranları ile yapılan denemelerde WHO'nun belirlediği limitlerin üstünde bir değere çıktığı görülmüştür.

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Projemizde su arıtım teknolojilerine yeni bir boyut kazandıracak, yüksek performanslı membran malzemeleri geliştirerek, arıtılacak su karakterine göre membran sürecinin optimizasyonunun kolaylıkla sağlanabileceği, su arıtımda birden fazla uygulama alanına hitap eden, nano gözenekli, yüksek akı, seçicilik ve kirlenmenin neden olduğu membran gözenek tıkanmasını minimize eden makromoleküller (α -, β -, γ - Siklodekstrinler) ile fonksiyonelleştirilmiş grafen oksit malzeme katkılı polimerik kompozit membranlar üretilmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda yapılan çalışmalarda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- ✓ Kimyasal bir metot olan modifiye edilmiş Hummers metodu kullanılarak grafit tozundan grafen oksit (GO) materyali elde edilmiş ve yapısal karakterizasyonu FT-IR, UV-Vis, Raman ve XPS teknikleri ile morfolojik karakterizasyonu AFM, SEM ve TEM kullanılarak başarılı ve literatürle uyumlu verilerle gerçekleştirilmiştir.
- ✓ Farklı molekül boyutlarına sahip α -, β -, γ - Siklodekstrinler(x -SDs) ile fonksiyonlandırılmış grafen oksit elde edilmiş ve elde edilen kompozit malzemelerin (iGO/ x -SDs) karakterizasyon işlemleri; FT-IR, Raman, AFM, SEM, TEM ve XPS teknikleri kullanılarak başarılı bir şekilde karakterizasyon işlemleri literatürle uyumlu halde gerçekleştirilmiştir.
- ✓ Elde edilen kompozit malzemelerin polimer matriksi (PSf) içerisinde homojen bir şekilde dağıtılıp, destek malzemesi üzerine (Hollytex) kaplanmasıyla yeni bir kompozit membran oluşturularak literatüre kazandırılmıştır. Elde edilen polimerik kompozit membranların gözenek yapısı, porozitesi, yüzey pürüzlülüğü, hidrofilitesi, membranların yüzey ve içyapısının morfolojik özellikleri AFM, SEM ve yüzey temas ölçüm teknikleri kullanarak başarılı bir şekilde karakterize edilmiştir.

Laboratuvar ortamında hazırlanan numuneler ile hazırlanan tüm kompozit membranların performans test çalışmaları: su tutma kapasiteleri, su geçirgenliği, tuz reddetme ve bovin serum albümin/ovalbumin kullanarak kirlilik testleri Prozesstechnik GmbH pres masaüstü membran pilot sisteminde her bir kompozit membran için karşılaştırılarak araştırılmıştır. Membran performans denemeleri için tuz reddetme oranı(NaCl, Na₂SO₄, MgSO₄ ve MgCl₂) ve kirlilik testleri (BSA ve ovalbumin) gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda basınç faktörünün etkili olduğu açıkça belli olmaktadır. Basıncın artmasıyla (4-40 bar) tuz reddetme oranının her bir membran için kendi içerisinde azaldığını gözlemlenmiştir. Tuz reddinde ki düşüşün sebebi ise itici kuvvetin (basınç) artması membranın gözenek boyutunun değişmesine ve membranın mekanik dayanımının azalmasına sebep olduğu düşünülmektedir. Bunun sonucunda su akışını

arttırırken tuz reddetme oranında düşüşler gözlenmektedir. Elde edilen kompozit membranlarda en iyi tuz reddetme oranları 4 bar basınç altın elde edilmiştir. PSf-GO kompozit membrana göre diğer kompozit membran türlerinde ve farklı oranlarında tuz reddetme oranda artış gözlemlenmiştir. PSf-iGO/ α -SDs kompozit membranda tüm tuz türleri için maksimum reddetme oranlarına ulaşıldığı tespit edilmiştir. Örneğin; % 0.1'lik PSf-iGO/ α -SDs kompozit membranda sırasıyla %65,86; 80,01; 65,80 ve 59,00 oranında NaCl, Na₂SO₄, MgSO₄ ve MgCl₂ tuz reddetme oranları bulunmuştur. Basınç arttıkça bu oranlarda azalma görülmektedir. İlave edilen iGO/ α -SDs miktarı arttıkça da tuz reddetme oranları artmaktadır. PSf-GO ve PSf-iGO/ α -SDs kompozit membranlarda porozite değerlerinde artış gözlenirken PSf-iGO/ β -SDs ve PSf-iGO/ γ -SDs kompozit membranlarda madde oranındaki artış doğrultusunda azalma gözlenmiştir. Sonuç olarak hazırladığımız farklı oranlarda GO, iGO/ α -SDs, iGO/ β -SDs ve iGO/ γ -SDs içeren kompozit membranların tuz reddetme performansları incelendiğinde tuz türüne göre reddetme değerleri(%) Na₂SO₄> NaCl> MgSO₄> MgCl₂ şeklinde sıralandığı ve madde miktarına bağlı olarak artış gösterdiği bulunmuştur.

Membran kirlenmesi, tersinir kirlenme ve tersinmez kirlenmeden oluşur. Hazırlanan kompozit membranlar için toplam kirlenme oranı (Rt), tersinir kirlenme oranı (Rr) ve tersinmez(geri döndürülemez) kirlenme oranı (Rir) değerleri BSA ve Ovalbumin için test edilmiştir. PSf-GO kompozit membran da ilave edilen GO miktarı arttıkça hem BSA hem de Ovalbumin'de tersinmez kirlilik artmaktadır. Elde edilen PSf-GO, PSf-iGO/ α -SDs, PSf-iGO/ β -SDs ve PSf-iGO/ γ -SDs kompozit membranlarda kendi içinde madde konsantrasyonu arttıkça tersinmez kirlilik azalmaktadır. PSf-iGO/ α -SDs, PSf-iGO/ β -SDs ve PSf-iGO/ γ -SDs kompozit membranlarda ise yapısındaki siklodekstrinin boşluklarının çapı arttıkça tersinir kirlilik artmakta olduğu görülmüştür. Bu sonuç bize siklodekstrinler bu özel yapıları sayesinde siklodekstrin boşluğuna sığabilecek büyüklükteki hidrofobik molekülleri veya amfilik moleküllerin apolar kısımlarını hidrofobik iç boşluklarında hapsederek, bu moleküllerle konuk-konak kompleksi oluşturarak proteinlerin bu boşluklarda yığılması biriktiğini göstermektedir. Siklodekstrinlerin konuk-konak türü kompleks oluşturabilme yetenekleri doğrudan siklodekstrinlerin boşluk çaplarıyla ilgili olduğu elde edilen sonuçlarla da doğrulanmıştır. PSf-GO, PSf-iGO/ α -SDs, PSf-iGO/ β -SDs ve PSf-iGO/ γ -SDs kompozit membranların Tablo 4.3.'de görüldüğü gibi farklı sürelerde elde edilen gözenek boyutu sonuçları incelendiğinde zamanla gözenek boyutunun azaldığını ve bu durumun tersinmez kirlilikteki bu artışın başlıca nedenleri arasında olduğu görülmüştür. Sonuç olarak elde ettiğimiz kompozit membranlarda tersinmez(giderilemeyen kirlilik) kirlilik oranları çok yüksek çıkmıştır. Denemelerde saf su ile temizleme işlemi uygulanarak elde edilen bu verilere göre temizleme işleminin yetersiz olduğu ve kompozit membranların yapısında bulunan α -, β -, γ - Siklodekstrin yapılarından kaynaklı tersinmez kirliliğin giderilmesi için kimyasal temizleme (düşük konsantrasyonda

asidik çözeltiler vb.) yöntemleri yapılarak tersinmez kirlilik dirençlerinin azaltılacağı düşünülmektedir.

Prozesstechnik GmbH pres masaüstü membran pilot sistemiyle sulu çözeltilerden arsenik-As(V) uzaklaştırılması üzerine etkili olabileceğini düşündüğümüz; besleme çözeltisindeki arsenik konsantrasyonu, basınç, pH ve membran türü çalışmalarıyla bir seri denemeler yapılmış ve elde edilen sonuçlar doğrultusunda Kütahya-Emet bölgesinden temin edilen gerçek su numunesinde hazırladığımız kompozit membranlar test edilerek aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- ✓ Besleme çözeltisinin konsantrasyon etkisi denemelerinde 10-100 µg/L arası beş farklı konsantrasyonda denemeler gerçekleştirilmiştir. Konsantrasyondaki artış ile arsenik giderim oranı değerlerinde dikkat edilecek düzeyde bir değişiklik meydana gelmemiştir. % 1 GO, iGO/α-SDs, iGO/β-SDs ve iGO/γ-SDs içeren PSf-GO, PSf- iGO/α-SDs, PSf-iGO/β-SDs ve PSf-iGO/γ-SDs kompozit membranlararasıyla arsenik giderim oranı %68-60, %86-80, %90-84 ve %75-67 aralığında değişmektedir. Dolayısıyla besleme çözeltisinin konsantrasyonunun arsenik giderimi üzerine pek fazla bir etkisi olmadığı görülmüştür.
- ✓ Basınç çalışmalarında ise; 4-40 bar arasında yapılan denemeler sonucu arsenik gideriminde ve akı değerlerinde artış gözlenmiştir. Ancak basınç yükseldikçe membran yüzeyinde deformasyon ve gözenek boyutunda değişiklikler meydana gelmiştir. Basıncın artması membran ömrünü kısaltacağından optimum parametrelerin belirlenmesinde 4 bar basınç altında denemeler gerçekleştirilmiştir. Buradan da basınç artışıyla arsenik gideriminin arttığı sonucunu çıkarabilir.
- ✓ pH çalışmalarında ise; besleme suyu pH değeri arttıkça anyon halindeki arsenik ($H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$, AsO_4^{3-}) ortamda baskın halde bulunacaktır. Besleme suyu pH değeri artması aynı zamanda kullanılan kompozit membranının da negatif yük ile yüklenmesine sebep olur ki bu durum anyon halindeki arsenik ile membran yüzeyi arasında elektrostatik itmenin oluşarak giderim veriminin artması sağlayacaktır. Bu durum elde edilen sonuçlarda da görülmektedir. Maksimum arsenik gideriminin pH: 5-6 civarında olduğu görülmüştür.

Yukarıda elde ettiğimiz bu verilerin her biri her membran içinde kayda değer bir arsenik giderimi sağladığı %1 PSf-iGO/β-SDs kompozit membranın PSf-GO, PSf-iGO/α-SDs ve PSf- iGO/γ-SDs kompozit membranlara göre daha fazla arsenik giderimi sağladığı görülmüştür. Sonuç olarak; elde ettiğimiz kompozit membranlar ile yapılan denemeler her ne kadar olumlu sonuç verse de her zaman yeterli gelmemektedir. Burada da gördüğümüz gibi bazı doğal su numunelerinde tek seferde arsenik için WHO'nun belirlediği 10 µg/L limitinin altına inilememiştir. Bu sorunu ortadan kaldırmak içinde çift kademeli membran uygulaması veya diğer ayırma teknikleri ile hibrid şekli düşünülebilir veya membran sistemi ile adsorpsiyon hibridi uygulanması gerekmektedir.

6. KAYNAKLAR

- Akın, I., Zor, E., Bingol, H., Ersoz, M., 2014. Green synthesis of reduced graphene oxide/polyaniline composite and its application for salt rejection by polysulfone-based composite membranes. *J. Phys. Chem. B* 118, 5707–5716.
- Akın, İ., 2010, Membran Prosesleri Kullanılarak İçme Sularından Arseniğin Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 1-108.
- Akın, İ., 2015, Nanopartikül İçerikli Kompozit Membran Hazırlama ve Uygulama Alanları, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 1-137.
- Arslan, G., Tor, A., Muslu, H., Ozmen, M., Akin, I., Cengeloglu, Y., Ersoz, M. 2009. “Facilitated transport of Cr(VI) through a novel activated composite membrane containing Cyanex 923 as a carrier”, *Journal of Membrane Science*, 337, 224–231.
- Ates, S., Zor, E., Akin, I., Bingol, H., Alpaydin, S., Akgemci, E.G., 2017. Discriminative sensing of DOPA enantiomers by cyclodextrin anchored graphene nanohybrids. *Anal. Chim. Acta* 970, 30–37. doi:<https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.03.052>
- Başkan M.B. ve Pala A. 2009. “İçme sularında arsenik kirliliği: ülkemiz açısından bir değerlendirme”, Pamukkale University Engineering Faculty, *Journal of Engineering Sciences*,15,1, 69-79.
- Bethune, D.S., Kiang, C.H., de Vries, M.S., Gorman, G., Savoy, R., Vazquez, J., Beyers, R., 1993. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls, *Nature*, 363, 605-607.
- Celik, E., Park, H., Choi, H., Choi, H., 2011.”Carbon nanotube blended polyethersulfone membranes for fouling control in water treatment”, *Water Res.* 45, 274–282.
- Celik, E., Liu, L., Choi, H., 2011. “Protein fouling behavior of carbon nanotube/polyethersulfone composite membranes during water filtration”, *Water Res.* 45, 5287–5294.
- Chen, Y., Zhang, B., Liu, G., Zhuang, X., Kang, E.-T. 2012. "Graphene and its derivatives: switching ON and OFF", *Chemical Society Reviews*, 41 (13), 4688–4707.
- Çamtepe, Y. 2006. “Kolonkaya kuyusunda arsenik.” *Akşam Gazetesi*. Uşak.
- Cengeloglu, Y., Arslan, G., Tor, A., Kocak, I., Dursun, N., 2008. Removal of boron from water by using reverse osmosis, *Sep. Purif. Technol.* 64, 2, 141-146.
- Denaro, T., Baglio, V., Girolamo, M., Antonucci, V., Arico, A.S., Matteucci, F., Ornelas, R., 2009. Investigation of low cost carbonaceous materials for application as counter electrode in dye-sensitized solar cells, *J Appl Electrochem*, 39, 2173–2179.
- Dreyer, D.R., Park, S., Bielawski, C.W., Ruoff, R.S., 2010. The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.* 39, 228–240. doi:10.1039/b920539j
- Evans, R.L.; 2008. Carbon in Charge, *Science*, 322 1338-1340

- Eigler, S., Dotzer, C., Hirsch, A., 2012. Visualization of defect densities in reduced graphene oxide. *Carbon* N. Y. 50, 3666–3673. doi:10.1016/j.carbon.2012.03.03
- Erdol, S., Ceylan, S. 1997. “Bursa yöresinde içme ve kullanma sularında arsenikle kirlenmenin araştırılması”, *Uludağ Üniversitesi Veterinerlik Fakültesi Dergisi*. 16, 119– 127.
- Farias, S.S., Casa, V.A., Vazquez, C., Ferpozzi, L., Pucci, G.N., Cohen, I.M. 2003. “Natural contamination with arsenic and other trace elements in groundwaters of Argentina Pampean Plain”, *Science of the Total Environment*, 309, 187-199.
- Feng, H., Cheng, R., Zhao, X., Duan, X., Li, J., 2013. A low-temperature method to produce highly reduced graphene oxide. *Nat. Commun.* 4. doi:10.1038/ncomms2555
- Feng, L., Zhang, Z., Mai, Z., Ma, Y., Liu, B., Jiang, L., Zhu, D., 2004. “A super-hydrophobic and super-oleophilic coating mesh film for the separation of oil and water”, *Angew. Chem.* 116,2046–2048.
- Flexer, V., Brun, N., Backov, R., Mano, N., 2010. Designing highly efficient enzyme-based carbonaceous foams electrodes for biofuel cells, *Energy Environ. Sci.*, 3, 1302–1306.
- Gahlot, S., Sharma, P. P., Gupta, H., Kulshrestha V., Jha, P.K., 2014, Preparation of graphene oxide nano-composite ion-exchange membranes for desalination application, *RSC Advances*, 4, 24662–24670
- Ganesh, B.M., Isloor, A.M., Ismail, A.F., 2013, Enhanced Hydrophilicity and Salt Rejection Study of Graphene Oxide- Polysulfone Mixed Matrix Membrane, *Desalination*, 313, 199–200.
- Geim, A.K., Novoselov, K.S., 2007. The rise of graphene, *Nature Materials*, 6,183-191.
- Gemici, Ü., Tarcan, G., Helvacı, C., Somay, A.M. 2008. “High arsenic and boron concentrations in groundwaters related to mining activity in the Bigadiç Borate Deposits (Western Turkey)”, *Applied Geochemistry*, 23, 2462-2476.
- Gholami, M.M., Mokhtari, M.A., Aameri, A., Fard, M.R.A. 2006. “Application of reverse osmosis technology for arsenic removal from drinking Water”, *Desalination*, 200, 725- 727.
- Gregor, J. 2001. “Arsenic removal during conventional aluminium-based drinking water Treatment”, *Water Research*, 35, 1659-1664.
- Guo, Y., Guo, S., Ren, J., Zhai, Y., Dong, S., Wang, E., 2010. Cyclodextrin functionalized graphene nanosheets with high supramolecular recognition capability: Synthesis and host - Guest inclusion for enhanced electrochemical performance. *ACS Nano* 4, 4001– 4010. doi:10.1021/nn100939n
- Han, Y., Xu, Z., and Gao, C., 2013, Ultrathin Graphene Nanofiltration Membrane for Water Purification, *Advanced Functional Materials*, 13, 23, 3693–3700.
- Han, B., Runnells, T., Zimbron, J., Wickramasinghe, R. 2002. “Arsenic removal from drinking water by flocculation and microfiltration”, *Desalination*, 145, 293-298.

- Hamid, N.A.A., Ismail, A.F., Matsuura, T., Zularisam, A.W., Lau, W.J., Yuliwati, E., Abdullah, M.S. 2011. "Morphological and separation performance study of polysulfone/titanium dioxide (PSf/TiO₂) ultrafiltration membranes for humic acid removal", *Desalination*, 273, 85–92.
- Harvey, C.F., Ashfaque, K.N., Yu, W., Badruzzaman, A.B.M., Ali, M.A., Oates, P.M., Michael, H.A., Neumann, R.B., Beckie, R., Islam, S., Ahmed, M.F. 2006. "Groundwater dynamics and arsenic contamination in Bangladesh", *Chemical Geology*, 228, 112-136.
- Hong, J., He, Y., 2012. "Effects of nano sized zinc oxide on the performance of PVDF microfiltration membranes", *Desalination* 302, 71–79.
- Jian, P., Yahui, H., Yang, W., Linlin, L. 2006. "Preparation of polysulfone–Fe₃O₄ composite ultrafiltration membrane and its behavior in magnetic field", *Journal of Membrane Science*, 284, 9–16.
- Jin, F., Lv, W., Zhang, C., Li, Z., Su, R., Qi, W., Yang, Q.H., He, Z. 2013. "High-Performance Ultrafiltration Membranes Based on Polyethersulfone–Graphene Oxide Composite", *RSC Advances*, 3, 21394–21397.
- Kartinen E.O., Martin C.J. 1995. "An overview of arsenic removal processes", *Desalination*, 103: 79–88
- Kaya, Y., "Nanofiltrasyon ile proses sularından organik maddelerin geri kazanımının araştırılması", Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, (2007).
- Kim, J., Van der Bruggen, B., 2010, The Use of Nanoparticles in Polymeric and Ceramic Membrane Structures: Review of Manufacturing Procedures and Performance Improvement for Water Treatment, *Environmental Pollution*, 158 (7), 2335-2349.
- Kosynkin, D.V., Higginbotham, A.L., Sinitskii, A., Lomeda, J.R., Dimiev, A., Price, B.K., Tour, J.M., 2009. Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons, *Nature*, 458, 872-877.
- Krasnovyd, S.V., Konchits, A.A., Shanina, B.D., Valakh, M.Y., Yanchuk, I.B., Yukhymchuk, V.O., Yefanov, A.V., Skoryk, M.A., 2015. Local structure and paramagnetic properties of the nanostructured carbonaceous material shungite, *Nanoscale Res Lett.*, 10, 78-85.
- Kumar, N.A., Choi, H.J., Shin, Y.R., Chang, D.W., Dai, L., Baek, J.B., 2012. Polyaniline- grafted reduced graphene oxide for efficient electrochemical supercapacitors. *ACS Nano* 6, 1715–1723. doi:10.1021/nn204688c
- Lee, Y., Um, I., Yoon, J. 2003. "Arsenic(III) Oxidation by iron(VI) (Ferrate) and subsequent removal of arsenic(V) by iron(III) coagulation", *Environmental Science & Technology*, 37, 5750-5756.
- Liang, C., Sha, G., Guo, S., 1999. Carbon membrane for gas separation derived from coal tar pitch, *Carbon* 37, 1391-1397

- Liu, J., Chen, G., Jiang, M., 2011. Supramolecular Hybrid Hydrogels from Noncovalently Functionalized Graphene with Block Copolymers. *Macromolecules* 44, 7682–7691. doi:10.1021/ma201620w
- Liu, P., Bandara, J., Lin, Y., Elgin D., Allard, L.F., Sun, Y.P., 2002, Formation of Nanocrystalline Titanium Dioxide in Perfluorinated Ionomer Membrane, *Langmuir*, 18, 10398-10401.
- Lomeda, J.R., Doyle, C.D., Kosynkin, D.V., Hwang, W.-H, Tour, J.M., 2008. Diazonium Functionalization of Surfactant-Wrapped Chemically Converted Graphene Sheets, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 16201-16206
- Ma, X., Zachariah, M.R., Zangmeister, C.D., 2012. Crumpled nanopaper from graphene oxide. *Nano Lett.* 12, 486–489. doi:10.1021/nl203964z
- Madaeni, S.S., Zinadini, S., Vatanpour, V., 2013. “Preparation of superhydrophobic nanofiltration membrane by embedding multiwalled carbon nanotube and polydimethylsiloxane in pores of microfiltration membrane”, *Sep. Purif. Technol.* 111, 98–107.
- Magnúsdóttir, A., Másson, M., Loftsson, T., 2002. Cyclodextrins in drug delivery, *J. Incl. Phenom. Macroc. Chem.* 44, 213-218.
- Mao, S., Pu, H., Chen, J., 2012. Graphene oxide and its reduction: Modeling and experimental progress. *RSC Adv.* doi:10.1039/c2ra00663d
- Marcano, D.C., Kosynkin, D. V., Berlin, J.M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L.B., Lu, W., Tour, J.M., 2010. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano* 4, 4806–4814. doi:10.1021/nn1006368
- Min, O. R., 2005. “Molecular cloning of cyclodextrin glucanotransferase gene from bacillus sp. G1”, Master thesis, Universiti Teknologi Malaysia, Malaysia.
- Mondal, P., Majumder, C.B., Mohanty, B. 2006. “Laboratory based approaches for arsenic remediation from contaminated Water: Recent Developments”, *Journal of Hazardous Materials*, B137, 464-479.
- Mulder M., 1996, *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers.
- Namchot, W., Panyacharay, N., Jonglertjunya, W., Sakdaronnarong, C., 2014. Hydrolysis of delignified sugarcane bagasse using hydrothermal technique catalyzed by carbonaceous acid catalysts, *Fuel* 116, 608-616.
- Paez-Hernandez, M.E., Aguilar-Arteaga, K., Valiente, M., Ramirez-Silva, M.T., Romero-Romo, M., Palmomar-Pardave, M. 2004. “Facilitated transport of Hg(II) through novel activated composite membranes”, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 380, 690– 697.
- Ren, Y., Xu, Q., Zhang, J., Yang, H., Wang, B., Yang, D., Hu, J., Liu Z., 2014. Functionalization of Biomass Carbonaceous Aerogels: Selective Preparation of MnO₂@CA Composites for Supercapacitors, *CS Appl. Mater. Interfaces* 6, 9689–9697;

- Robinson, J.T., Perkins, F.K., Snow, E.S., Wei, Z., Sheehan, P.E., 2008. Reduced graphene oxide molecular sensors. *Nano Lett.* 8, 3137–3140. doi:10.1021/nl8013007
- Rollins, H.W., Lin, F., Johnson, J., Ma, J.J., Liu, J.T., Tu, M.H., DesMarteau, D.D., Sun, Y.P., 2000, Nanoscale Cavities for Nanoparticles in Perfluorinated Ionomer Membranes, *Langmuir*, 16, 8031-8036.
- Ruoff, R.S., Nguyen, S.T., 2006. Graphene-based composite materials, *Nature*, 442,282- 285;
- Ruoff, R.S., 2007. Simple approach for High-Contrast Optical Imaging and Characterization of Graphene-Based Sheet Nano Letters, 7, 3569-3575
- Saf, A.Ö., 2010, Kromat İyonlarının Transportunun Tiyadiazin Türevi İçeren Polimer İçerikli Membran ile İncelenmesi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 1-117.
- Sancha, A.M. 2006. “Review of coagulation technology for removal of arsenic: Case of Chile”, *Journal of Health, Population and Nutrition*, 24, 267-272.
- Smotkin, E.S., Brown Jr., R.M., Rabenberg, L.K., Salomon, K., Bard, A.J., Campion, A., Fox, M.A., Mallouk, T.E., Webber, S.E., White, J.M., 1990, Ultrasmall particles of CdSe and CdS formed in Nafion by an Ion-Dilution Technique, *Journal of Physical Chemistry*, 94, 7543-7549.
- Steinmaus, C.M., Yuan, Y., Smith, A.H. 2005. “The temporal stability of arsenic concentrations in well water in Western Nevada”, *Environmental Research*, 99, 164- 168.
- Stankovich, S., Dikin, D.A., Piner, R.D., Kohlhaas, K.A., Kleinhammes, A., Jia, Y., Wu, Y., Nguyen, S.B.T., Ruoff, R.S., 2007. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon N. Y.* 45, 1558–1565. doi:10.1016/j.carbon.2007.02.034
- Sun, Y.-P., Atorngitjawat, P., Lin, Y., 2004, Nanoscale cavities in ionomer membrane for the formation of nanoparticles, *Journal of Membrane Science*, 245, 211-217.
- Sürücü, A., “Sulu çözeltilerden destekli sıvı membranlarla kobalt ve nikelin ayrılması”, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, (2008).
- Szejtli, J. 1989. “Downstream processing using cyclodextrins”, *Trends in Biotechnology*, 7 (7), 170-174.
- Tasaki, T., Oshima, T., Baba, Y. 2007. “Selective extraction and transport of copper(II) with new alkylated pyridinecarboxylic acid derivatives”, *Talanta*, 73: 387–393.
- Travlou, N.A., Kyzas, G.Z., Lazaridis, N.K., Deliyanni, E.A., 2013. Functionalization of graphite oxide with magnetic chitosan for the preparation of a nanocomposite dye adsorbent. *Langmuir* 29, 1657–1668. doi:10.1021/la304696y

- Van der veen BA., Uitdehaag JC., Dijkstra BW., Dijkhuizen L. 2000. "Engineering of cyclodextrin glycosyltransferase reaction and product specificity", *Biochim Biophys Acta*, 1543 (2), 336-360.
- Vatanpour, V., Madaeni, S.S., Moradian, R., Zinadini, S., Astinchap, B. 2012. "Novel antibifouling nanofiltration polyethersulfone membrane fabricated from embedding TiO₂ coated multi walled carbon nanotubes", *Separation and Purification Technology*, 90, 69–82.
- Vögtle, F., 1993, *Supramolecular Chemistry: An Introduction*, JohnWiley & Sons, New York.
- Wang, C., Feng, C., Gao, Y., Ma, X., Wu Q., and Wang, Z., 2011, Preparation of a graphene-based magnetic nanocomposite for the removal of an organic dye from aqueous solution, *Chemical Engineering Journal*, 173, 92–97.
- Wang, S., Mulligan, C.N. 2006. "Occurrence of arsenic contamination in Canada: Sources, Behaviour and Distribution", *Science of the Total Environment*, 366, 701721.
- Wickramasinghe, S.R, Han, B, Zimbron, J, Shen, Z, Karim, M.N. 2004. "Arsenic removal by coagulation and filtration: comparison of groundwaters from the United States and Bangladesh", *Desalination*, 169, 231-244.
- Wu, H., Tang, B., Wu, P., 2014, Development of novel SiO₂–GO nanohybrid/polysulfone membrane with enhanced performance, *Journal of Membrane Science*, 451, 94-102.
- Yuan, T., Luo, Q., Hu, J., Ong, S., Ng, W. 2003. "A study on arsenic removal from household drinking water", *Journal of Environmental Science and Health*, A38. 1731-1744.
- Zhou, S., Wu, H., Wu, Y., Shi, H., Feng, X., Jiang, S., Chen, J., Song,W., 2014. Hemi- ordered nanoporous carbon electrodematerial for highly selectivedetermination of nitrite in physiological and environmental systems, *Thin Solid Films* 564, 406–411;
- Zinadini, S., Zinatizadeh, A.A., Rahimi, M., Vatanpour, V., Zangeneh, H., 2014. "Preparation of a novel antifouling mixed matrix PES membrane by embedding graphene oxide nanoplates", *J. Membr. Sci.* 453 292–301
- Zor, E., Bingol, H., Ramanaviciene, A., Ramanavicius, A., Ersoz, M., 2014a. An electrochemical and computational study for discrimination of D - and L -cystine by reduced. *Analyst* 140, 313–321. doi:10.1039/C4AN01751J
- Zor, E., Esad Saglam, M., Alpaydin, S., Bingol, H., 2014b. A reduced graphene oxide/ α - cyclodextrin hybrid for the detection of methionine: electrochemical, fluorometric and computational studies. *Anal. Methods* 6, 6522. doi:10.1039/C4AY00984C
- Zor, E., Morales-Narvaez, E., Alpaydin, S., Bingol, H., Ersoz, M., Merkoçi, A., 2017. Graphene-based hybrid for enantioselective sensing applications. *Biosens. Bioelectron.* 87, 410–416. doi:10.1016/j.bios.2016.08.074
- Zor, E., Saf, A.O., Bingol, H., Ersoz, M., 2014c. Voltammetric discrimination of mandelic acid enantiomers. *Anal. Biochem.* 449, 83–89.

Zor, E., Saglam, M.E., Akin, I., Saf, A.O., Bingol, H., Ersoz, M., 2014d. Green synthesis of reduced graphene oxide/nanopolypyrrole composite: characterization and H₂O₂ determination in urine. RSC Adv. 4, 12457. doi:10.1039/c4ra00578c

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Betül KARA
Uyruğu : T.C
Doğum Yeri ve Tarihi : Konya /12.04.1997
Telefon : 05313127720
Faks :
e-mail : betullka97@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Ayşe Kemal İnanç Anadolu İHL, Selçuklu, Konya	2015
Üniversite	: Necmettin Erbakan Üniversitesi, Meram, Konya	2019
Yüksek Lisans	: Necmettin Erbakan Üniversitesi, Meram, Konya	2022
Doktora	: -	

YABANCI DİLLER

İngilizce, Arapça