



T.C.
NECMETTİN ERBAKAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**rGO/ β -CD MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI,
KARAKTERİZASYONU VE AKI
PERFORMANSININ BELİRLENMESİ**

Emine ÖZKAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Nanobilim ve Nanomühendislik
Anabilim Dalı**

**Ocak-2021
KONYA
Her Hakkı Saklıdır**

TEZ KABUL VE ONAYI

Emine ÖZKAN tarafından hazırlanan “rGO/ β -CD MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE AKI PERFORMANSININ BELİRLENMESİ ” adlı tez çalışması 04/01/2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü NANOBİLİM VE NANOMÜHENDİSLİK Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Prof. Dr. Sabri ALPAYDIN

.....

Danışman

Doç. Dr. Ahmet Özgür SAF

.....

Üye

Doç. Dr. Mustafa ÖZMEN

.....

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

Prof. Dr. Süleyman Savaş DURDURAN
FBE Müdürü

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.

Emine ÖZKAN

Tarih: 04.01.2021

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

rGO/ β -CD MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI KARAKTERİZASYONU VE AKI PERFORMANSININ BELİRLENMESİ

Emine ÖZKAN

Necmettin Erbakan Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Nanobilim ve Nanomühendislik
Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ahmet Özgür SAF

2021, 54 Sayfa

Jüri

Doç. Dr. Ahmet Özgür SAF
Prof. Dr. Sabri ALPAYDIN
Doç. Dr. Mustafa ÖZMEN

Grafen esaslı membranların geliştirilmesi ayırma, arıtma ve tuz giderimi gibi birçok uygulamalar için oldukça önemlidir. Grafen membranların etkinliği iyi ayarlanmış nano kanallar ve yüksek su geçirgenliği ile tanımlanır. Grafenin kimyasal olarak kararlı türevi olan indirgenmiş grafen oksit, enerji depolama ve su arıtma gibi alanlarda kullanımı son zamanlarda büyük ilgi çekmektedir.

Bu çalışmada grafen oksitten çıkarak tek basamakta indirgenmiş grafen oksit/ beta-siklodekstrin (rGO/ β -CD) sentezlenerek Raman ve FTIR ile karakterize edildi. Vakum filtrasyon tekniği ile MCE destek maddesi üzerinde farklı miktarlarda rGO/ β -CD biriktirilerek farklı kalınlıkta membranlar hazırlandı. Hazırlanan membranların yüzeysel ve kesitsel morfolojileri FE-SEM ile incelendi. Hazırlanan membranların saf su akı performansı ile akıya kalınlık, basınç ve zamanın etkisi incelendi. Hazırlanan membranlardan en ince olanın en yüksek akıya (31.21 L/m² hbar) sahip olduğu ve en yüksek akının da 5 barlık basınçta gerçekleştiği tespit edildi. 5 bar uygulama basıncındaki akıların zaman ilerledikçe keskin bir şekilde azaldığı ve 30 dk sonrasında stabil değerlere ulaştığı gözlemlendi. Bununla birlikte, 3 bar ve 1 bar uygulama basıncındaki saf su akılarının daha stabil olduğu görüldü.

Anahtar Kelimeler: Beta-siklodekstrin, İndirgenmiş grafen oksit, Membran filtrasyon, Saf su akısı.

ABSTRACT

MS THESIS

PREPARATION of rGO/ β -CD MEMBRANES, CHARACTERIZATION AND DETERMINATION OF THEIR FLUX PERFORMANCE

Emine ÖZKAN

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF
NECMETTİN ERBAKAN UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE IN NANOSCIENCE AND
NANOENGINEERING

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Ahmet Özgür SAF

2021, 54 Pages

Jury

Assoc. Prof. Dr. Ahmet Özgür SAF
Prof. Dr. Sabri ALPAYDIN
Assoc. Prof. Dr. Mustafa ÖZMEN

The development of graphene-based membranes is critical for many applications such as separation, refining and desalination. The efficiency of graphene membranes is defined by well-adjusted nano-channels and high water permeability. The use of reduced graphene oxide, which is a chemically stable derivative of graphene, in fields such as energy storage and water treatment has gained great interest recently.

In this study, reduced graphene oxide/beta-cyclodextrin (rGO/ β -CD) was synthesized from graphene oxide in one step and characterized by Raman and FTIR. Membranes of different thickness were prepared by depositing different amounts of rGO/ β -CD on the MCE support material with vacuum filtration technique. The surface and cross-sectional morphologies of the prepared membranes were examined by FE-SEM. The effect of thickness, pressure and time on the pure water flux performance of the prepared membranes was examined. It was determined that the thinnest membranes had the highest flux (31.21 L/m² hbar) and the highest flux occurred at 5 bar pressure. It was observed that fluxes at 5 bars decreased sharply as time progressed and reached stable values after 30 minutes. However, it was observed that pure water fluxes at 3 bar and 1 bar were more stable.

Keywords: Beta-cyclodextrin, Membrane filtration, Pure water flux, Reduced graphene oxide.

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Necmettin Erbakan Üniversitesi Ahmet Keleşoğlu Eğitim Fakültesi Fen Bilgisi Eğitimi Bölümü Matematik ve Fen Bilimleri Eğitimi Anabilim Dalı Öğretim Üyelerinden Doç. Dr. Ahmet Özgür SAF danışmanlığında tamamlanarak Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Tez çalışmamın planlanmasında, araştırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalışmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren sayın hocam Doç. Dr. Ahmet Özgür SAF'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında desteğini esirgemeyen, bilgi, öneri ve deneyimleriyle bana yön veren kıymetli hocalarım Sayın Prof. Dr. Hakluk BİNGÖL ve Doç. Dr. Erhan ZOR'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca her türlü desteğini bir an olsun esirgemeyen, beni sevgiyle yetiştiren canım anneme ve en büyük destekçim sevgili ablama tüm kalbimle teşekkür ederim.

Emine ÖZKAN
KONYA-2021

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Membran Teknolojisinin Doğuşu ve Kısa Tarihi.....	3
1.2. Membran Proseslerine Giriş.....	5
1.3. Membranların Gözenek Çapına Göre Sınıflandırılması	6
1.4. Membran Materyalleri	8
1.5. Membran Uygulamalarında Nanomalzemeler	9
1.6. Grafen ve Özellikleri	11
1.6.1. Elektriksel ve optik özellikleri.....	12
1.6.2. Mekanik ve termal özellikleri.....	13
1.6.3. Fizikokimyasal özellikleri	13
1.6.4. Grafen üretim teknikleri.....	13
1.7. Grafen Oksit Özellikleri ve Üretimi	15
1.8. Grafen Oksit Membran Üretim Teknikleri	17
1.8.1. Vakum filtrasyon metodu.....	18
1.8.2. Kaplama ve döküm destekli yöntem (Coating and Casting)	19
1.8.3. Tabaka katmanlı üretim yöntemi (Layer by Layer Assembly)	20
1.8.4. GO membranlarda taşınım mekanizması	21
1.8.5. Moleküler taşınımın gerçekleşmesinde tabakalar arası kanalların etkisi.....	22
1.8.6. Moleküler taşınımın gerçekleşmesinde kusurların ve gözeneklerin etkisi....	24
1.8.7. Moleküler taşınımın gerçekleşmesinde fonksiyonel grupların varlığı.....	25
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	27
3. MATERYAL VE YÖNTEM	33
3.1. Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar	33
3.2. GO ve rGO/ β -CD Sentezi ve Karakterizasyonu.....	33
3.3. Raman	34
3.4. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FTIR).....	35
3.5. Kompozit Membranın Hazırlanması	35
3.6. Membran Karakterizasyonu	36
3.6.1. Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM)	36
3.6.2. Temas Açısı Ölçümü.....	37
3.7. Membran Performans Parametreleri.....	37
3.7.1. Saf Su Akışı.....	37

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	39
4.1. GO ve rGO/ β -CD Karakterizasyonu	39
4.1.1. Raman	39
4.1.2. FT-IR.....	39
4.2. Membran Karakterizasyonu	40
4.2.1. Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM) Analizi	40
4.2.3. Temas Açısı Ölçümleri.....	43
4.3. Membran Performanslarının Değerlendirilmesi.....	43
4.3.1. Saf Su Akısı.....	44
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	47
6. KAYNAKLAR.....	48
ÖZGEÇMİŞ.....	55



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

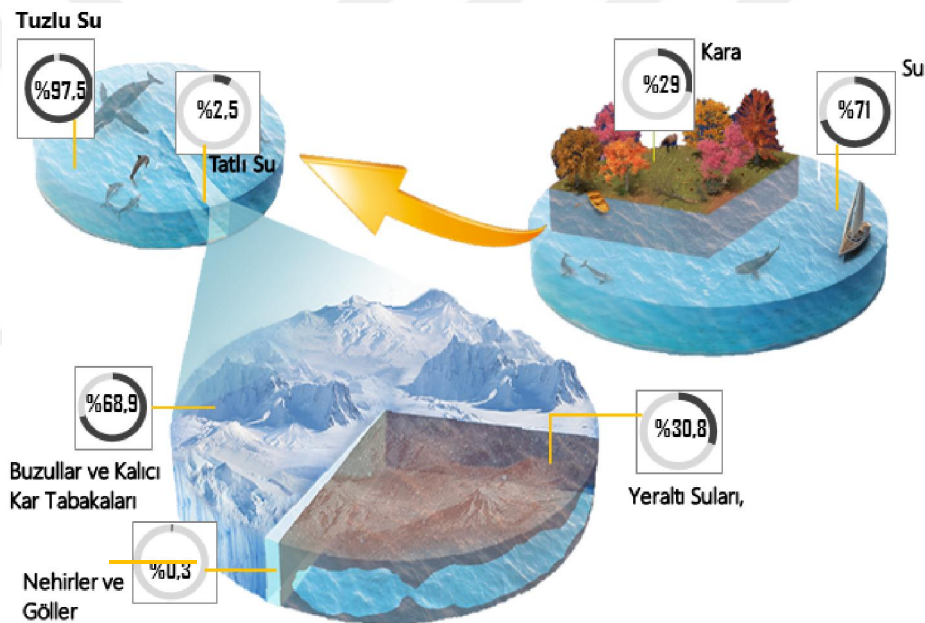
Å	: Angstrom
µm	: Mikrometre
A	: Aktif membran alanı
nm	: Nanometre
cm	: Santimetre
Ag	: Gümüş
Cu	: Bakır
S	: Siemens
GPa	: Giga Pascal
TPa	: Tera Pascal
MPa	: Mega Pascal
K	: Kelvin
W	: Watt
m	: Metre
g	: Gram
d	: Boyut
L	: Litre
h	: Saat

Kısaltmalar

GO	: Grafen oksit
rGO	: İdirgenmiş grafen oksit
βCD	: Betasiklodekstrin
CNT	: Karbon nanotüp
BCP	: Blok kopolimer
MCE	: Mixed cellulose ester
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
XRD	: X-Işını difraktometresi
FE-SEM	: Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu
AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
PES	: Polietersülfon
PSf	: Polisülfon
PP	: Polipropilen
PAN	: Poliakrilonitril
CA	: Selüloz asetat
PTFE	: Politetrafloroetilen
PE	: Polietilen
PVDF	: Polivinildenflorür
PVC	: Polivinilklorid
AAO	: Anodik alüminyum oksit
LbL	: Layer by layer
PEI	: Polietilenimin
IPC	: İzofaloil diklorür

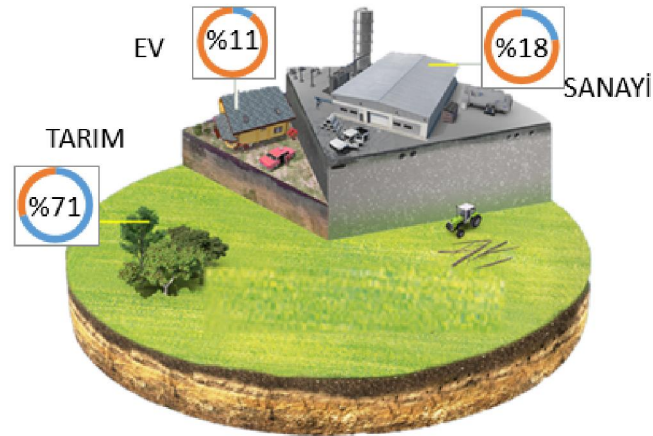
1. GİRİŞ

Günümüzdeki astronomik çalışmalarda bir gezegende hayatın olabilmesi için aranan ilk şart suyun varlığıdır. Tarihte medeniyetlerin çoğunun su kenarlarında kurulması ve uğrunda savaş vermeleri de suyun geçmişte ne kadar değerli ise gelecekte de varlığını sürdürebilmesi için günümüzde oluşturulan politikalar ve uygulanması elzem olan planlarla ne kadar değerli olduğunu gözler önüne sermektedir. Gezegenimizin 2/3'ü sularla kaplıdır. Ancak bu 2/3'lük kısım yüzdelerle ayrıldığında sadece %2.5'lik kısmı tatlı su kaynakları olup bunun da %0.3'lük kısmı içilebilir sudur. Geriye kalan %97.5'lik kısmı ise tuzlu su kaynakları olan denizler ve okyanuslar oluşturmaktadır (Anonim, 2020a). Bu dağılım Şekil 1.1'de görülmektedir. Bu nedenle bizim kullanabildiğimiz kısım %2.5 gibi bir değerle sınırlıdır.



Şekil 1.1. Dünyadaki Su Kaynaklarının Dağılımı (Anonim, 2020a)

Bu %2.5'lik kısmın nerelerde ve hangi amaçlar için kullanımına bakıldığında evsel kullanım, tarım ve sanayi sektörleri altında 3 kategori altında incelenebilir. Dünyadaki tatlı su kaynaklarının genel tüketimine bakıldığında en çok tüketen faaliyet toplam tüketimin yaklaşık olarak %71'ini oluşturan tarımsal sulama alanıdır. Geriye kalan %29'luk kısmın %18'si endüstriyel uygulamalarda, %11'i ise evsel uygulamalarda kullanılmaktadır (Anonim, 2020b) (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. Dünya Geneline Suyun Sektörel Kullanımı
(https://bilimgenc.tubitak.gov.tr/sites/default/files/SU/images/grafik_1.png)

Hızlı nüfus artışı, teknolojik gelişmeler, şehirleşme ve sanayi devrimi ile başlayan toplumların endüstriyelleşme yarışını gibi pek çok sebep suya olan talebi artırmış ve arz-talep dengesi sağlanamayarak suyun aşırı kullanımı ile su döngüsünde bozulmalar meydana gelmiştir. Bu da var olan su kaynaklarının azalmasına neden olmuştur. Sonuç olarak temiz su kaynaklarının giderek artan nüfusun ihtiyacını karşılayamama olasılığı, yanlış uygulanan su politikaları, tarım arazilerinin aşırı sulanması, şehirleşme, artan yaşam standartları, sanayileşme gibi pek çok sebep iklim değişiklikleri ve küresel ısınma problemlerinin doğmasına yol açmış ve bütün bunlar da suyun sadece miktarını azaltmakla kalmayıp kirlenmesine de neden olmuştur. Bu anlamda suyun güvenliğinin ve yönetiminin etkin bir şekilde yürütülmesi gerekliliği ile su problemlerini ortadan kaldırmak için çözüm arayışı içine girilmiştir. Yağmur ve deniz suyunun arıtılması, gri su ve atık suyun geri kazanımı fikirleri çözüm arayışı için oldukça önemli bir rol oynamaktadır. Suyu tek kullanımlık olmaktan çıkararak alternatif kaynak oluşturması, şu ana kadarki uygulamalarda hiçbir sağlık riskinin rapor edilmemiş olup güvenli olması, etkin su kullanımına katkıda bulunması, temiz su kaynaklarını kullanmadığından onların hacimlerinde azalmaya sebep olmaması, suyun sürdürülebilirliğini sağlaması açısından önemlidir. Ayrıca gelişmekte olan ülkelerin yeterli su temini yapamadığı durumlarda atık su önemli bir kaynak olarak kullanıldığından suyun geri kazanımı bu noktada önemli bir yaklaşımdır. Bütün bunlara rağmen yaygın şekilde kullanılan arıtma teknolojilerinin kullanımı yeterli düzeye ulaşamamıştır. Bu bakımdan elde edilen suyun kalitesinin yüksek olması ve geri kazanımdaki üstün birçok yönünden dolayı membran sistemleri su geri kazanımı sektöründe en önemli uygulamalardan birini oluşturmaktadır (Koyuncu ve Taşdemir, 2018).

1.1. Membran Teknolojisinin Doğuşu ve Kısa Tarihi

Günümüzde su ve atıksu arıtımına alternatif bir teknoloji olarak geliştirilen membran sistemler, 18. yüzyılın sonlarına doğru osmoz kavramının tanımlanmasıyla ortaya çıkmıştır. Membran teknolojileri bilim insanlarının günümüze kadar yapmış olduğu katkılarla ve Feynman'ın 1959 "Aşağıda oldukça fazla yer var" başlıklı tarihi konuşmasıyla birlikte yeni bir araştırma alanı olarak doğan nanoteknoloji ile birlikte nanokompozit membranlara kadar gelişim göstermiştir. Membran teknolojisinde 1700-2000 yıllarını kapsayan kilit rol oynayan olaylar Şekil 1.3'te verilmiştir. Membran sistemlerinin gelişimini gösteren 1748-2000'li yılları kapsayan kronolojiye baktığımızda ilk deneysel çalışmanın 1748'de French Abbe Nollet tarafından gerçekleştiği görülmektedir. Nollet yaptığı deneyde bir kaba şarap ruhunu yerleştirmiş ve ağzını bir hayvan mesanesi ile kapatıp suya daldırmıştır. Mesane suya göre şaraptan daha geçirgen olduğundan, mesane şişmiş ve hatta patlamıştır. Hayvan mesanesi burada yarı geçirgenlik göstererek suyun geçişini sağlamış ve böylelikle de ilk osmoz deneyi gerçekleştirilmiştir (Singh, 2015).



Şekil 1.3. Membran teknolojisinin kilometre taşları

1855 yılında Fick, nitroselülozdan ilk sentetik membranı hazırlamış ve membran kalınlığı boyunca taşınımın ne şekilde gerçekleştiğini tanımlamayı sağlayan difüzyon kanunlarını yayınlamıştır. 1861 yılında ise Graham tarafından sentetik membran ile ilk difüzyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Traube ve Pfeffer, 1867'de yapay membranlar üretmişler ve bu membranlarla Traube, Van't Hoff ve Pfeffer ozmotik basınç üzerine çalışmalar gerçekleştirmişlerdir (Singh, 2015). Bu çalışmalar 1887'de limit yasasının gelişmesine yol açarak Van't Hoff ozmotik basınç eşitliğinin doğmasına yol açmıştır (Tewari, 2015). 1907 yılında Bechhold düzenli gözenek boyutlu nitroselüloz membranların üretimi için bir teknik bulmuştur. Bu teknik Elford, Zsigmondy, Bachmann ve Ferry gibi bilim insanları tarafından kullanılarak geliştirilmiş (Tewari, 2015) ve 1910

yılında mikro gözenekli membranlar üretilmiştir. 1927 yılında Almanya'daki bir şirket tarafından membran filtreler ilk kez ticarileştirilmiştir (Singh, 2015). Membranların ilk önemli uygulamaları 2. Dünya Savaşı sırasında güvenli içme suyuna duyulan ihtiyacın karşılanması amacıyla içme sularını teste tabii tutmak için Almanya ve diğer Avrupa ülkeleri tarafından kullanılması ile gerçekleşmiştir (Baker, 2012). 1911 yılında Donnan, membranda elektrolitlerin varlığında denge ve potansiyel teorileri konularını çalışmıştır. 1944 yılında ise Kolff tarafından ilk hemodiyaliz cihazı üretilmiş ve membranlar biyomedikal alanda da kullanılmıştır (Koyuncu ve Taşdemir, 2018). 1945 yılına kadar gaz ve sıvılardan mikroorganizmaları ve partikülleri uzaklaştırmak ve difüzyon çalışmalarında partiküllerin şekil ve boyutlarını tahmin etmek için mikro gözenekli membranlar kullanılmıştır. 1950'li yıllarda mikro gözenekli membranların gözenek boyutunun büyük olmasından dolayı deniz suyundan tuzu uzaklaştırmak için uygun olmadığı keşfedilince gelecekteki tatlı su talebini karşılamak için ters ozmoz çalışmaları başlatılmıştır. Bu yıllarda Reid ve Berton tuzu yüksek oranda reddeden polimerik membranları keşfetmişler ancak bu membranların kalın olmasından dolayı akı oranının oldukça düşük olması problemiyle karşılaşmışlardır. Membran kalınlığı ile akı arasındaki ters orantı ilişkisine dayanarak ince membranlar üretmeye çalışmışlar fakat bu kez de membranları kusursuz bir şekilde üretememişlerdir (Singh, 2015).

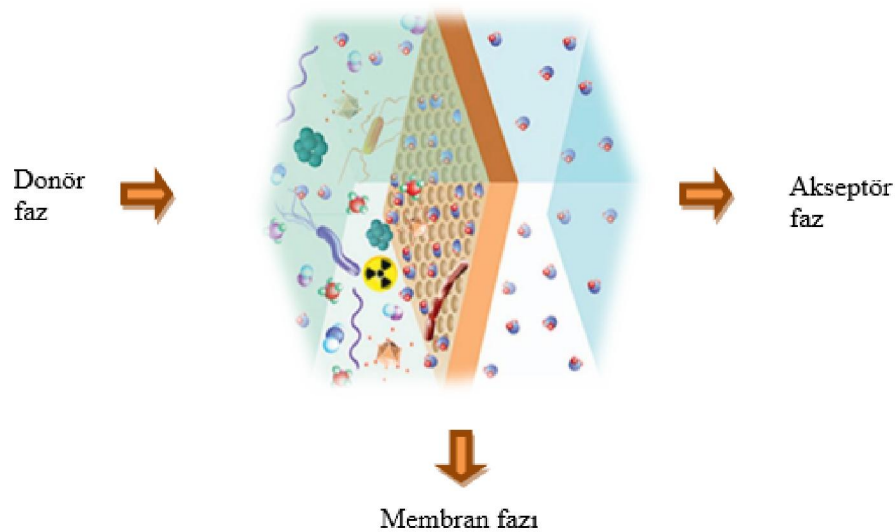
Membran çalışmalarına en büyük katkı 1959 yılında Sourirajan ve Loeb tarafından ince selüloz asetat membranların yapımı için bir metodun geliştirilmesiyle gerçekleşmiştir (Singh, 2015). Bu iki araştırmacının hazırladığı asimetrik membranlar ultra ince ve tuz reddini sağlayan seçici yüzey katmanı ve membrana mekanik destek sağlayan mikrogözenekli bir alt katmandan oluşuyordu. Bu membranlar o dönemde var olan ters ozmoz membranlardan 10 kat daha fazla akıya sahipti ve bu özellik onu tuzlu suyu arıtmak için potansiyel bir metot haline getirmiştir. Bu metot membranların laboratuvarlardan endüstriyel aşamaya geçmesini sağlayan en önemli gelişme olarak görülmüştür (Baker, 2012). Bu membranların üretimi ile birkaç yıl içinde çeşitli ters ozmoz membran modülleri geliştirilmiştir. 1960'ların ortalarında Haven ve Guy tübüler membranları; 1960'ların sonunda ise Westmoreland ve Bray spiral sargılı ters ozmoz membran modüllerini geliştirmişlerdir (Singh, 2015). Ardından Mahon ve arkadaşları selüloz triasetat kullanarak hollow fiber membranı geliştirmişlerdir. 1960'ların sonunda ise selülozik yapıda olmayan poliamid kullanılarak üretilen hollow fiber membranlar Henry Hoehn ve George Milford tarafından geliştirilmiştir. 1970'lerin başlarında Cadotte ve Rozelle gözenekli uygun bir substrat üzerine poliamid biriktirerek ara yüzey

polimerizasyonu ile ince film kompozit ters ozmoz membranları geliştirmişlerdir. Bu membranlar divalent iyonlara karşı iyi reddetme oranı ve yüksek akı göstermesine rağmen klor iyonlarına karşı da yüksek geçirgenlik gösterdiğinden gevşek ters ozmoz membran gibi davranmış ve Petersen tarafından nanofiltrasyon olarak adlandırılmıştır (Singh, 2015).

2000'li yıllarda ise nanoteknoloji kavramının doğuşuyla düşük basınç koşullarında işletilebilen, yüksek akı ve geçirgenlik gösterebilen biyomimetrik olarak doğada var olan yapı, sistem ve modellerden yararlanılarak taklit edilmesi yolu ile membranların geliştirilmesine başlanmıştır (Koyuncu ve Taşdemir, 2018).

1.2. Membran Proseslerine Giriş

Membran, iki ortamı birbirinden ayıran ve maddelerin seçici bir şekilde basınç, konsantrasyon, sıcaklık gibi yürütücü bir kuvvet eşliğinde taşınmasını sağlayan yarı geçirgen malzemelerdir. Membran sistemleri kabaca, karışım halinde bulunan maddelerin moleküler büyüklükleri arasında doğan farktan yararlanılması esasına dayanarak ayırma olarak sağlayan yapılardır (Köseoğlu, 2005). Membran esaslı ayırma uygulamalarında amaç, bir çözelti karışımı içerisindeki bazı bileşenlerin geçişine izin verirken, bazılarının ise tutulmasını sağlayarak tercihli geçişe izin vermektir (Tewari, 2015). Şekil 1.4'te şematik olarak bir membran sistemi gösterilmektedir.



Şekil 1.4. Membranın şematik gösterimi (Singh, 2015)

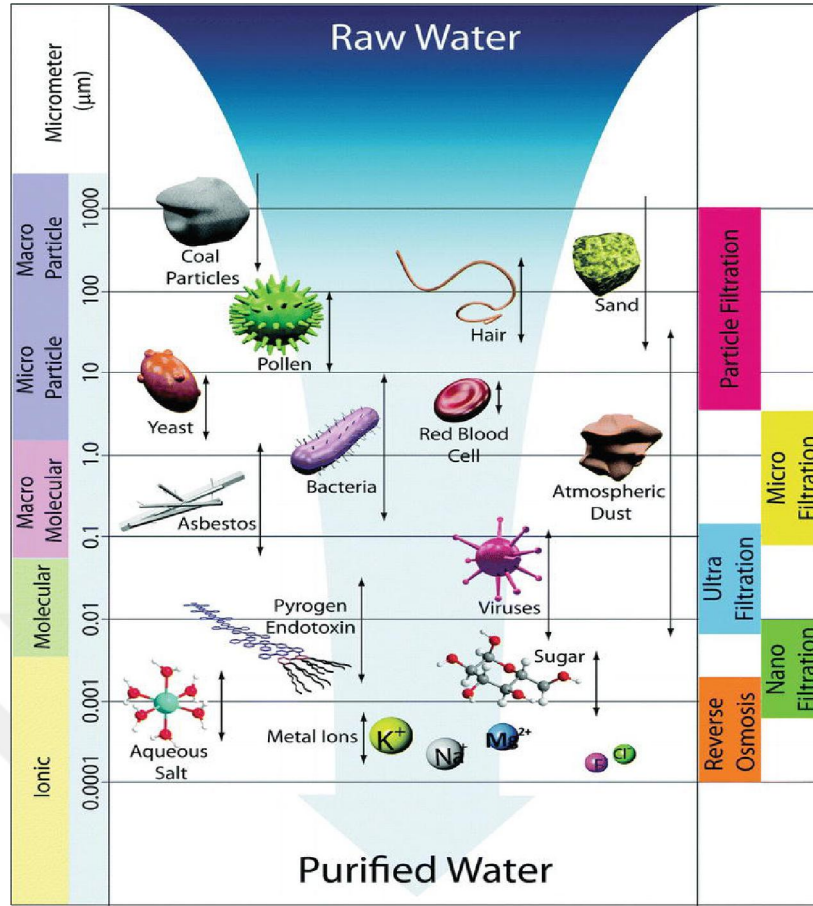
Membran sistemleri başta su arıtımı ve deniz suyunun tuzsuzlaştırılması (Köseoğlu, 2005) olmak üzere gıda, kâğıt, tekstil, ilaç, kozmetik ve kimya (Koçak, 2007)

sanayi alanları gibi daha pek çok alanda kullanım alanı bulmaktadır. Amerikan Çevre Koruma Teşkilatı (EPA), membran tekniklerinin en iyi arıtma teknolojileri arasında yer aldığını belirterek membran sistemlerinin önemine vurgu yapmıştır (Köseoğlu, 2005). Membran sistemleri, kullanımlarının basit olması, enerji tüketiminin az olması, modüler olarak tasarlanabilmesi ve birçok polimer veya inorganik malzemelerin üretim için kullanılabilir olması gibi avantajlara sahiptirler. Bu avantajlarının yanısıra bazı dezavantajlara da sahiptirler. Bunlar; membran seçiciliğinin sınırlı olması, zamanla membranın gözeneklerinin tıkanarak akı miktarının azalması, kısa ömürlü olmaları ve yüksek sıcaklıklarda işletilememesidir (Aslan, 2016).

1.3. Membranların Gözenek Çapına Göre Sınıflandırılması

Membran prosesleri gelişen teknoloji ile birlikte kendine birçok uygulama alanı bulmuş ve bu alanlardaki üretim ve araştırma-geliştirme faaliyetleri de buna bağlı olarak artış göstermiştir. Bu alanda artan çalışmalar sebebiyle membranların sistematik olarak kategorilendirilmesi söz konusu olmuştur. Membranların sınıflandırılması için çeşitli kriterler göz önünde bulundurulmuş olup burada yalnızca gözenek çapına göre yapılan sınıflandırmadan bahsedilmiştir (Uyak, Güçlü ve Koyuncu, 2018). Gözenek çaplarına göre membranlar mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters osmoz olarak 4 ana grupta incelenirler (Uyak ve diğ., 2018). Basıncın yürütücü kuvvet olarak kullanıldığı bu prosesler, uzaklaştırılmak istenen maddelerin tane boyutunu ve membranın sahip olduğu gözenek çapını temel alarak partiküllerin moleküler eleme yoluyla membrandan geçişini engelleyip tutulmasını sağlarlar. Bu membranların tuttuğu partiküllerin çap büyüklükleri 10 Å'dan 10 µm'ye kadar değişiklik gösterebilmektedir (Özel, 2006). Şekil 1.5'de gözenek çapına göre yapılan sınıflandırma gösterilmiştir.

Mikrofiltrasyon prosesi, 0.1-10 µm aralığında çap büyüklüğüne sahip kolloidal parçacıklar ve bakteriler gibi büyük partiküllerin membrandan geçişini engellerken virüsler, tek ve çok değerlikli iyonlar ile su gibi moleküler yapıllı maddelerin geçişine izin verir. Membranın direnci düşük olduğundan uygulama basıncı 0-2 bar arasında değişiklik göstermektedir (Gönüldaş, 2017).



Şekil 1.5. Membranların gözenek çapına göre sınıflandırılması (Lee ve diğ., 2016)

Ultrafiltrasyon prosesi 1-100 nm aralığında gözenek boyutuna sahip olup makromoleküllerin, kolloidlerin, virüslerin, bakterilerin çözelti içerisinde bulunan askıda kalmış maddelerin ve molekül ağırlığı 1000 Da'dan daha büyük olan partiküllerin tutulmasını sağlar (Hasar, Ürper, Güçlü ve Koyuncu, 2018). Ancak, gözenek boyutundan küçük olan çözülmüş tuzlar ile küçük moleküllerin geçişine izin verir (Köseoğlu, 2005). Ultrafiltrasyon sistemleri 1-10 bar aralığında uygulama basıncında kullanılırlar. Ultrafiltrasyon membranlarda seçicilik, ayrımı istenen partikülün boyut farkına, bileşenlerin yüzey yüküne, membranın karakteristiğine ve hidrodinamik şartlara bağlı olarak gerçekleşmektedir (Fane, Wang ve Jia, 2011).

Nanofiltrasyon ise FilmTec tarafından besleme fazından süzüntü fazına bazı iyonik türlerin bilerek geçişine izin veren seçici bir ters osmoz prosesi olarak tanımlanmıştır (Fane ve diğ., 2011). Nanofiltrasyon membranlar 1 nm çapındaki partiküllerin tutulmasında kullanılmaktadır (Sert, 2015). Bu membranlar ile bakteriler, virüsler, askıda kalan maddeler ile çok değerlikli bazı iyonların giderimi sağlanabilmektedir (Eren, 2014). Tek değerlikli iyonları gidermede %50'den daha düşük

olup iki değerlikli iyonlarda %95'den daha büyük bir giderme verimine sahiptir (Singh, 2015). Bu kıyaslamalardan nanofiltrasyon membranların ultrafiltrasyon membranlar ile ters osmoz membranlar arasında bir seçiciliğe sahip olduğu söylenebilir.

1.4. Membran Materyalleri

Membran üretim aşamasında temel alınması gereken ilk şey membranın hedeflenen uygulamaya uygunluğudur. Bu nedenle bir membran talep edilen morfoloji, kimyasal ve mekanik dayanım, kirlenme direnci, ayırma kabiliyeti, akı, seçicilik, maliyet ve işletim koşullarının uygunluğuna bağlı olarak üretilmelidir. Bunun için de membranın performansını belirleyen en önemli faktör membran malzemesinin karakteristik özelliğidir (Saleh ve Gupta, 2016). Genel olarak membran proseslerinde kullanılan materyallerin şu özelliklere sahip olması beklenir:

- Yüksek kimyasal mekanik ve termal dayanım
- Yüksek oranda seçicilik ve geçirgenlik
- Uygun maliyet (Uyak ve diğ., 2018)

Membran materyalleri 3 temel başlık altında kategorize edilmiştir. Bunlar:

- Sentetik materyaller
- Modifiye doğal materyaller
- İnorganik materyaller (Uyak ve diğ., 2018)

Bu malzemelerin membran üretiminde kullanılması ile de 3 farklı membran çeşidi ortaya çıkmaktadır. Bunlar polimer vb. sentetik materyaller veya selüloz kaynaklı modifiye doğal materyallerin oluşturduğu organik membranlar; seramik ve metal gibi inorganik materyallerin oluşturduğu inorganik membranlar ve organik maddelerin kendi arasında karışımı, inorganik maddelerin kendi arasında karışımı ve organik ile inorganik maddelerin karışımını içeren kompozit membranlardır (Uyak ve diğ., 2018).

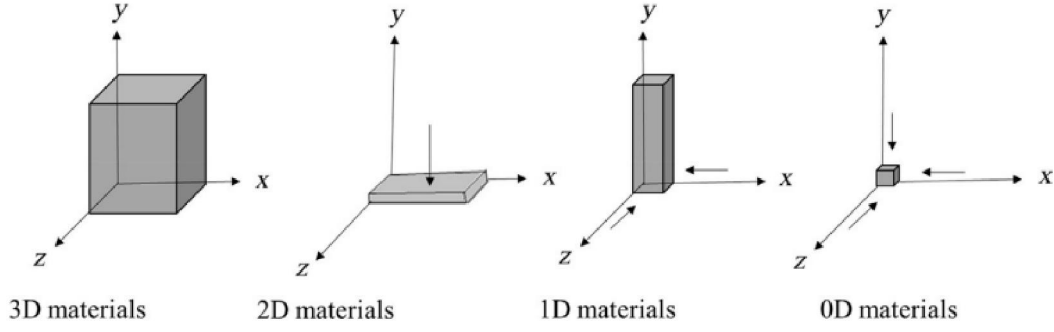
Organik membranlar polietersülfon (PES), polisülfon (PSf), Polipropilen (PP), poliakrilonitril (PAN), selüloz asetat (CA) ve Naylon gibi çeşitli polimerik malzemelerden üretilirler. Bu membranların düşük termal dayanım, solvent ve korozif maddelere karşı düşük kimyasal ve mekanik kararlılık gibi dezavantajları olmasına rağmen kolay hazırlama, düşük maliyet ve az enerji ihtiyacı, yüksek seçicilik ve geçirgenlik, membran konfigürasyonunda esneklik gibi özelliklerinden dolayı da hala su ve atık su arıtımı uygulamalarında geniş kullanım alanı bulmaktadır (Ladewig, Al-Shaeli ve Zeman, 2017).

İnorganik membranların üretiminde alüminyum oksit, zirkonyum oksit, titanyum oksit, palladyum ve onun alaşımları (Ladewig ve diğ., 2017), zeolit ve karbon (Gönüldaş, 2017) gibi materyaller kullanılmaktadır. İnorganik membranlar, yüksek termal kararlılığa, geniş pH toleransına, iyi tanımlanmış gözenek boyutuna sahip olmaları (Saleh ve Gupta, 2016) gibi özellikleri inorganik membranların organik membranlara üstünlüğünü göstermektedir. Ancak, inorganik membranların bu üstün özelliklerinin yanısıra üretim sürecindeki zorluklar, kırılabilir yapıda olmaları, yüksek maliyet gerektirmeleri (Saleh ve Gupta, 2016), yüksek kirlenme oranına bağlı olarak akının düşmesi (Ladewig ve diğ., 2017) gibi dezavantajları uygulama alanlarını sınırlayan etmenlerdir.

Kompozit membranlar ince film kompozit membranlar olarak adlandırılıp iki farklı polimer tabakasından oluşur. Bu tabakalardan altta olan membrana destek görevi gören gözenekli bir polimer türüdür. Bu alt tabaka üzerine esas işlevi gören ultra ince ve yoğun bir yapıya sahip seçiciliği sağlayacak olan materyal biriktirilir. Membranda her iki katman da yüksek sıkışma direnci ve mekanik dayanım sunarken istenilen seçicilik ve geçirgenlik performansı için hedef ürüne uygunluğu kontrol edilerek optimizasyonu sağlanabilir. Kompozit membranlar son yıllarda deniz suyu ve tuzlu sulardan tuz gideriminin sağlanarak tatlı su eldesinde, biyolojik ve kimyasal ürünlerin saflaştırılması ve ayrılması proseslerinde büyük ilgi görmüştür (Ladewig ve diğ., 2017). Bu tür membranlar nanoteknolojik tekniklerle üretilerek son dönemde yoğun çalışmaların yürütüldüğü nanokompozit membranların doğmasına yol açmıştır (Uyak ve diğ., 2018).

1.5. Membran Uygulamalarında Nanomalzemeler

Nanomateriyaller 1-100 nm seviyesinde bulunan malzemeler olarak tanımlanabilir. Nanomateriyaller boyutlarına göre sıfır, bir, iki ve üç boyutlu nanomalzemeler olmak üzere 4 farklı kategori altında incelenmiştir (Şekil 1.6). Sıfır boyutlu nanomateriyallerin her üç boyutu da nano seviyede olduğu için nokta şeklinde gözükmürler. Bu gruba nanopartiküller, nanoküreler, kuantum noktacıklar ve fullerenler (Kubesa, 2017) örnek olarak verilebilir. Bir boyutlu nanomalzemeler bir yönde büyüme gösterirler ve nano ölçek seviyesinde bir çapa sahiptirler. Nanoteller, nanotüpler, nanofiberler ve nanoçubuklar bu gruba ait nano materyallerdir (Kebede ve Imae, 2019).



Şekil 1.6. Nano ölçekli materyallerin boyutsal gösterimi (Kebede ve Imae, 2019)

2 boyutlu nanomateryaller x ve y boyutları üzerinde genişlerken üçüncü boyut nano metre düzeyinde kaldığından ince film veya katman şeklindeki yapılardır (Kebede ve Imae, 2019). Bu yapılara nano kaplamalar ve grafit tabakasının her bir katmanını oluşturan grafit tabakası örnek olarak verilebilir (Alemdar, 2019). 3 boyutlu nanoyapılar ise materyalin her üç boyutunun da büyüdüğü ancak nano ölçekli boyutunu da kaybetmeden bünyesinde barındırmaya devam ettiği yapılardır. Üç boyutlu nanomateryallerin yapı taşları, kendinden daha düşük boyuttaki nano yapılardır. Çoklu nanotabakalar, nanoçubuk ve nanotel yığınları ile nanokristaller bu grupta yer alan materyallerdir (Kebede ve Imae, 2019).

Nanoteknoloji birçok alanda etkin bir şekilde kullanılmakla birlikte artan çevre sorunlarına da çözüm bulma arayışı içindedir. Günümüzde en büyük problemlerden biri olan suyun aşırı kullanımı ve kirlenmesinin durdurulamamasından dolayı hızla tükenmekte olan su kaynaklarının etkin kullanımını sağlayacak teknolojiler sunma yolunda adımlar atılmaktadır. Bu bağlamda adsorpsiyon, membran ve membran prosesleri, fotokataliz, dezenfeksiyon ve mikroorganizma kontrolü, algılama ve izleme nanoteknolojinin su ve atık su arıtımı uygulamalarında kullanılan potansiyel uygulama alanlarındandır (Tablo 1.1) (Qu, Alvarez ve Li, 2013).

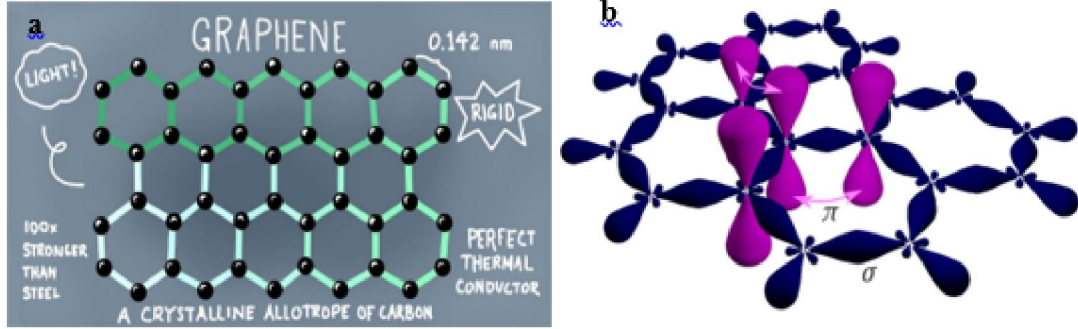
Tablo 1.1. Nanoteknolojinin su ve atık su arıtımında mevcut ve potansiyel uygulamaları (Qu ve diğ., 2013)

Uygulamalar	Temsil Eden Nanomateryal	Arzu edilen nanomalzeme özellikleri
Adsorpsiyon	Karbon nanotüpler	Yüksek spesifik yüzey alanı, yüksek adsorpsiyon alanı, çeşitli kirletici-CNT etkileşimleri, ayarlanabilir yüzey kimyası, kolay yeniden kullanım
	Nano ölçekli metaloksitler	Yüksek spesifik yüzey alanı, kısa partikül difüzyon mesafesi, yüksek adsorpsiyon bölgesi, önemli yüzey alanı azalması olmadan sıkıştırılabilirlik, kolay yeniden kullanım, bazıları süperparamanyetiktir.
Membran ve membran prosesler	Çekirdek kabuk yapısına sahip nanofiberler	Seçici adsorpsiyon için özel kabuk yüzey kimyası, bozunma için reaktif çekirdek, kısa iç difüzyon mesafesi
	Nanozeolitler	Moleküler elek, hidrofilitiklik
	Nano-Ag	Güçlü ve geniş spektrumlu antimikrobiyal aktivite, insanlar için düşük toksisite
	Karbon nanotüpler	Antimikrobiyal aktivite (hizalanmamış karbon nanotüpleri). Küçük çap, iç yüzeyin atomik pürüzsüzlüğü, yüksek mekanik ve kimyasal kararlılık
Fotokataliz	Aquaporin nano-TiO ₂	Yüksek geçirgenlik ve seçicilik, Fotokatalitik aktivite, hidrofilitiklik, yüksek kimyasal kararlılık
	Nanomanyetik	Ayarlanabilir yüzey kimyası, süperparamanyetik
Dezenfeksiyon ve mikrobiyal kontrol	Nano TiO ₂	UV altında fotokatalitik aktivite, görülebilir ışık aralığı, insan sağlığına karşı düşük toksisite, yüksek kararlılık, düşük maliyet
	Fulleren türevleri	Fotokatalitik aktivite, yüksek seçicilik
Algılama ve izleme	Nano-Ag	Güçlü ve geniş spektrumlu antimikrobiyal aktivite, insan sağlığı için düşük toksisite, kullanım kolaylığı
	Karbon nanotüpler	Antimikrobiyal aktivite, lif şekli, iletkenlik
	Nano- TiO ₂	Fotokatalitik ROS üretimi, yüksek kimyasal kararlılık, insan sağlığı için düşük toksisite ve maliyet
Dezenfeksiyon ve mikrobiyal kontrol	Kuantum noktalar	Parçacık büyüklüğü ve kimyasal bileşenle ölçeklenen geniş emme spektrumu, dar, parlak ve kararlı emisyon
	Soy metal nanoparçacıklar	Gelişmiş lokal yüzey plazmon rezonansları, yüksek iletkenlik
	Boya katkılı silika nanoparçacıklar	Yüksek hassasiyet ve stabilite, kolay konjugasyon için zengin silika kimyası
	Karbon nanotüpler	Geniş yüzey alanı, yüksek mekanik mukavemet ve kimyasal stabilite, mükemmel elektronik özellikler
Dezenfeksiyon ve mikrobiyal kontrol	Manyetik nanoparçacıklar	Ayarlanabilir yüzey kimyası, süperparamanyetizma

1.6. Grafen ve Özellikleri

Grafen, karbon atomlarının atomlararası mesafesi 1.421 Å olan sp² bağlanarak altıgen petek yapısında düzenlenmiş tek atom kalınlığa sahip 2 boyutlu karbon temelli bir nanomalzemedir (Şekil 1.7-a) (Zulhairun, Abdullah, Ismail ve Goh, 2019). Grafen tabakasını oluşturan her karbon atomu 120°'lik bağ açısına sahip (Zulhairun ve diğ.,

2019) olup diğer komşu 3 atom ile birer sigma bağı ve düzlem dışı bir π -bağı olmak üzere toplamda dört bağı sahiptir (Şekil 1.7-b). Karbon atomları arasındaki bu bağlar grafenin sıradışı özellikler kazanmasına neden olur (Roy, 2015).



Şekil 1.7. a) Tek tabakalı grafen yapısı (<https://www.tribonet.org/wp-content/uploads/2017/07/image-result-for-graphene-1.jpg>), b) Grafende karbonlar arası bağlar (<https://en.wikipedia.org/wiki/Graphene>)

1.6.1. Elektriksel ve optik özellikleri

Karbon atomu $1s^2 2s^2 2p^2$ elektron konfigürasyonuna sahiptir. Karbonun 2s orbitalinin sahip olduğu elektronlardan biri 2p orbitaline geçerek karbon 4 valans elektronuna sahip olur. 2s, $2p_x$ ve $2p_y$ orbitallerinde bulunan elektronlar her karbon atomunun komşu karbon atomlarıyla sigma bağlarını oluşturur. $2p_z$ 'de kalan tek elektron ise delokalize olur ve π elektronlarının grafende serbest bir şekilde hareket etmesine olanak sağlayan sürekli bir elektron bulutu meydana getirir. Bu elektron bulutu grafene olağanüstü elektriksel iletkenlik özelliği kazandırmaktadır (Davidovikj, 2018). Grafenin umut vaat edici elektriksel iletkenlik özellikleri onun enerji depolama ve üretme, fotokatalitik malzemeler, çevre sensörleri ve yeni elektronik aletler geliştirilmesi alanlarında kullanımına imkan sağlamaktadır (Perreault, Fonseca de Faria ve Elimelech, 2015).

Grafen elektromanyetik dalga spektrumunda görünür bölgeden kızılötesi alana kadar ışığı yaklaşık %97.7'lik gibi bir oranla geçiren saydam bir malzemedir (Roy, 2015). Bu yüksek geçirgenlik değeri, gelen ışığın sadece %2.3'ünün absorplandığını göstermektedir (Davidovikj, 2018). Grafenin sahip olduğu optik özellikler onun organik fotovoltaik cihazlar, organik ışık yayan diyotlar (OLED) (Roy, 2015)(Roy, 2015) ve biyomedikal uygulamalar ile biyogörüntüleme (Kılıç, 2019) gibi çeşitli alanlarda kullanımı için potansiyel oluşturmuştur.

1.6.2. Mekanik ve termal özellikleri

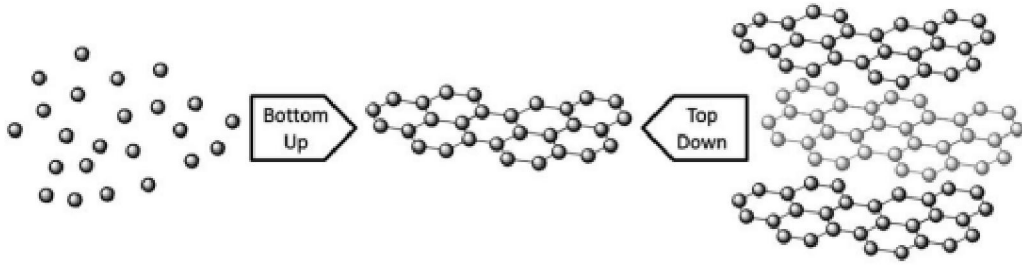
Grafen çelikten yaklaşık 100 kat daha güçlü (Kılıç, 2019) olup günümüze kadar test edilen materyallerden en güçlüsü (Roy, 2015) olarak bilinmektedir. Grafene bu yüksek mukavemet özelliği yapısında bulunan C-C bağları tarafından kazandırılmıştır (Kubesa, 2017). Grafen sahip olduğu kuvvetli karbon-karbon(C-C) bağı, tek katmanlı kusursuz yapısı ve termal genleşme katsayısının düşük olması nedeniyle yüksek termal iletkenlik gösterir (Goenka, Sant ve Sant, 2014). Grafenin oda sıcaklığındaki termal iletkenliği yaklaşık 5000 W/mK'dir ki o da bakırdan 10 kat daha fazladır (Kılıç, 2019).

1.6.3. Fizikokimyasal özellikleri

Grafendeki serbest pi elektronları grafenin hem üst hem de alt tabakasında bir elektron yoğunluğu meydana getirir ve grafenin birçok organik molekül ile kolayca etkileşmesini sağlayarak nükleofilik katılma reaksiyonlarına kıyasla daha kolay elektrofilik katılma reaksiyonları vermesine sebep olur. Aynı zamanda grafenin düzlemsel yapısı klik (click), halkalı eklenme (cyclo-additions) ve karben katılması (carbene insertion) reaksiyonları vermesine neden olur. Bu reaksiyonlar grafenin sp^2 yapısından sp^3 yapısına dönüştürürken yapıda topolojik kusurlar, çatlaklar, boşluklar ve safsızlıkların absorbe edilmesine yol açar (Loh, Bao, Ang ve Yang, 2010).

1.6.4. Grafen üretim teknikleri

Diğer tüm nanomateryaller gibi grafenin de sahip olduğu fiziksel, kimyasal, optik, elektronik, mekanik gibi pek çok özelliği materyalin sahip olduğu kalınlık, boyut, bileşim vb. özelliklerinden etkilenerek doğduğu için istenilen yapı ve kalitede grafen üretmek için araştırmacılar çeşitli sentez metotları geliştirmişlerdir. Grafen üretim teknikleri bakımından iki farklı yaklaşım tabanında sınıflandırılmıştır. Bunlar: aşağıdan yukarıya üretim ve yukarıdan aşağıya üretim teknikleridir (Al-nafiey, 2016). Bu iki yaklaşımdan aşağıdan yukarıya sentez yöntemleri tek tabaka grafen eldesi için grafen katmanlarının kümelenmiş hali olan grafitin başlangıç maddesi olarak alınıp parçalanması esasına dayanırken yukarıdan aşağıya sentez yöntemleri diğer alternatif karbon kaynaklarından doğrudan grafen üretimi esasına dayanmaktadır (Şekil 1.8) (Edwards ve Coleman, 2013). Grafen üretim tekniklerinden en çok kullanılanları mekanik eksfoliasyon (mechanic exfoliation), kimyasal buhar biriktirme, epitaksiyel büyüme ve grafen oksitin kimyasal indirgenmesi metotlarıdır (Galpaya, 2015). Bu metotlar Tablo 1.2'de verilmiştir.



Şekil 1.8. Aşağıdan yukarı ve yukarıdan aşağı grafen sentez yaklaşımları şematik gösterimi (Edwards ve Coleman, 2013)

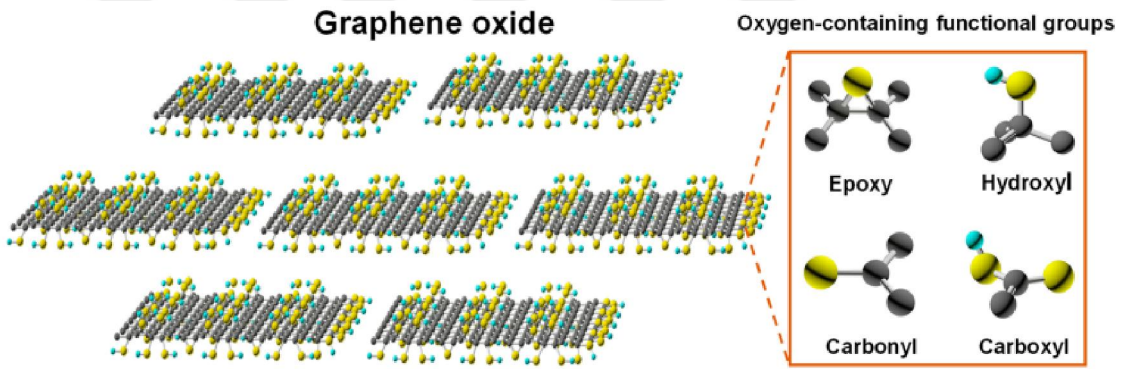
Tablo1.2. Grafen üretim teknikleri(Galpaya, 2015)

Metot	Gösterim	Resim	Avantaj	Dezavantaj
Mekanik Eksfoliasyon			<ul style="list-style-type: none"> • Kusursuzdur. 	<ul style="list-style-type: none"> • Ne ölçeklenebilir ne de kütle üretimine uygundur.
Epitaksiyel Büyütme			<ul style="list-style-type: none"> • Her tekli grafen tabakası için kusursuzdur. 	<ul style="list-style-type: none"> • Süreksizdir.
Kimyasal Buhar Biriktirme			<ul style="list-style-type: none"> • Güncel CMOS teknolojileri ile uyumludur. 	<ul style="list-style-type: none"> • Maliyeti yüksektir. • Transfer süreci karmaşıktır.
GO'nun İndirgenmesi			<ul style="list-style-type: none"> • Düşük maliyetlidir. • Kütle üretimi için uygundur. 	<ul style="list-style-type: none"> • Kusurların çoğu giderilebilir.

Grafen tabanlı kompozit membranlar üretmek için birçok metot vardır. Bu metotların hepsinde anahtar faktör membranın mekanik performansını artırmaktır. Grafenin polimerler ile mümkün olan bağlanma seçeneklerini artırmak için alternatif seçeneklerden birincisi grafenin yüzeyinin kimyasal olarak fonksiyonlandırılmasıdır. Diğer bir seçenek ise grafen oksit gibi yüzeyde bol miktarda fonksiyonel gruplar bulunduran grafen türevlerini kullanarak hidrojen bağı ve kovalent bağlanma gibi bağ yapma kapasitelerini artırarak grafen tabanlı kompozit elde edilebilmesidir (Fan, 2017).

1.7. Grafen Oksit Özellikleri ve Üretimi

Grafen oksit, grafit tabakalarının güçlü oksitleyici ajanlarla reaksiyonu sonucu elde edilen, yapısında farklı oranlarda oksijen, hidrojen ve karbon ihtiva eden bir grafen malzeme türevidir. Grafen oksidin yapısı şematik olarak Şekil 1.9’da verilmiştir.



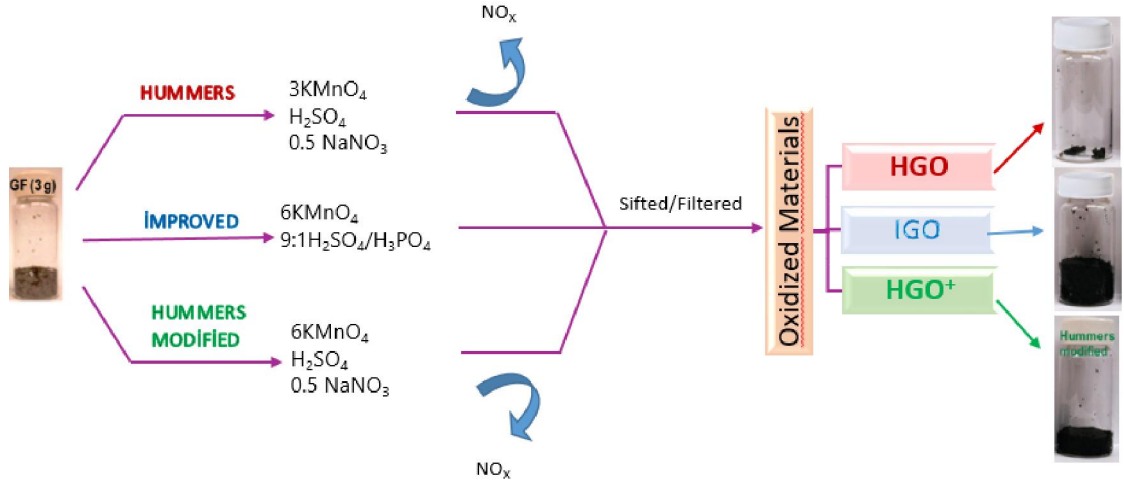
Şekil 1.9. Grafen oksitinin şematik moleküler yapısı (Yang et al., 2019)

Grafitin güçlü oksitleyici ajanlarla muamelesi ile oksidasyonu tabakalar arası mesafenin genişlemesine neden olup yapının hidrofilik hale gelmesini sağlayan hidroksil, epoksi, karbonil ve karboksil gibi oksijen içeren formların yapıya dâhil olmasına yol açar. Bu özellik grafit oksitinin sonikasyon ile suda dağılmasını sağlayarak birçok oksijenli grup ve kusurlara sahip bir veya birkaç katmanlı grafen tabakalarından oluşan GO üretilmesine olanak sağlar (Tang, 2017). Ayrıca GO tabakasının dış kenarlarında bulunan karboksilat grupları koloidal kararlılık ve pH’ya bağlı negatif yüzey yükü oluşmasına (Park ve diğ., 2009); bazal düzlemde bulunan epoksit ve hidroksil grupları yüksüz olmakla birlikte zayıf polar etkileşimlere, hidrojen bağlarına ve diğer yüzey reaksiyonlarına imkân sağlar (Kim et al., 2010). Grafen tabakasının bozulmamış alanlarında bulunan π elektronları da π - π etkileşimleri ile kovalent olmayan fonksiyonlandırma sağlar. Ancak oksidasyon sonucu

meydana gelen bu fonksiyonel yapılar birçok avantaj sağlamakla birlikte GO tabakasının azalan mekanik, elektrik ve termal özellikler göstermesine sebep olur (Karlický, Kumara Ramanatha Datta, Otyepka ve Zbořil, 2013). Grafen oksit üretim tekniklerinden ilki 1859 yılında Brodie tarafından yapılmıştır. Brodie, oksitleyici ajan olarak potasyum perklorat ve nitrik asit kullanarak grafitik asit adını verdiği ve molekül formülü $C_{11}H_4O_5$ olan maddeyi yapmıştır. Brodie'nin sentezi yaklaşık 40 yıl sonra Staudenmaier tarafından geliştirilmiştir. Bu iki üretim tekniği arasındaki ana farklılık oksidasyon sürecinin farklılaştırılması esasına dayanmaktadır. Brodie'nin sentezi tekrarlı oksidasyon aşamalarını içerirken Staudenmaier, oksidasyonu tek seferde ancak yavaş yavaş oksitleyici ajan ilavesini içerecek şekilde geliştirmiş ve daha sonra konsantre sülfürik asit (H_2SO_4) ilavesi ile çözeltinin asitliğini artırmıştır (Aba, 2016). Bunun sonucunda daha fazla oksitlenmiş GO ortaya çıkmıştır.

1958'de William S. Hummers ve Richard E. Offeman tarafından Hummers metodu olarak bilinen yeni bir sentez metodu geliştirilmiştir (Pedersen ve Jensen, 2016, s. 4). Amaçları reaksiyon sürecinin kısaltmasını sağlamak ve potasyum perklorattan doğan zararları elimine etmek (Mathkar, 2013) olan bu iki bilim insanı geliştirdikleri yöntemde konsantre sülfürik asit (H_2SO_4), sodyum nitrat ($NaNO_3$) ve potasyum permanganat ($KMnO_4$) kullanmıştır. Bu yöntemlerden en ılımlısı Hummers metodu olmasına rağmen üç metodun da dezavantajı azot dioksit (NO_2), diazot tetraoksit (N_2O_4) veya klor dioksit (ClO_2) gibi toksik gazların ortaya çıkmasıdır (Kubesa, 2017).

Hummers metodu sonucu elde edilen üründe oksitlenmemiş grafit varlığının ortaya çıkışı ile bu metodun ön işleme tabi tutulması gerekliliği ortaya çıkmıştır (Mohan, Lau, Hui ve Bhattacharyya, 2018). Bu işlem ilk kez Kovtyukhova tarafından 1999 yılında grafitin sülfürik asit (H_2SO_4), potasyum persülfat ($K_2S_2O_8$) ve fosfor pentaoksit (P_2O_5) kimyasalları ile $80^\circ C$ 'de karıştırılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem modifiye Hummers metodu olarak kayıtlara geçmiştir (Mathkar, 2013). 2010 yılında ise Marcano ve arkadaşları tarafından Hummers metodu daha da geliştirilerek $NaNO_3$ sentez prosedüründen çıkarılmış, potasyum permanganat miktarı artırılmış ve fosforik asit ilave edilmiştir. Bu metod ile üretim aşamasında toksik gaz çıkışı gerçekleşmemiş olup daha fazla miktarda ürün elde edilmiş ve daha kolay bir üretim prosesi sağlanmıştır. Bu üretim prosesi Şekil 1.10'da gösterilmiştir.



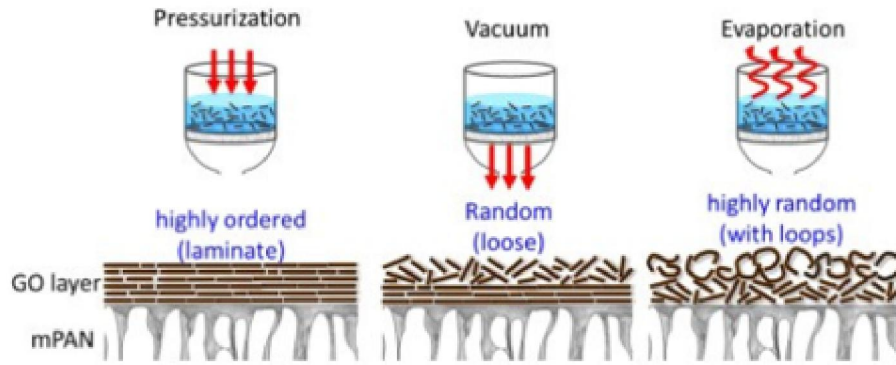
Şekil 1.10. Grafen oksit sentez yaklaşımları (Pedersen ve Jensen, 2016)

1.8. Grafen Oksit Membran Üretim Teknikleri

Grafen oksit membranların çeşitli uygulama alanlarında kullanımını sağlayan farklı üretim teknikleri mevcuttur. Grafen oksit membranların üretimi için iki ana teknik vardır. Bu teknikten biri grafen oksit membranların bağımsız bir şekilde doğrudan üretimi, diğeri ise bir destek membran üzerinde tabaka halinde biriktirilmesidir. Membran üzerinde biriktirme metotları sırasıyla vakum filtrasyon, buharlaştırma, basınçlandırma ve döndürerek kaplama, daldırma kaplama, püskürterek kaplama ve damla döküm metotlarıdır (Aba, 2016). Daha pekçok üretim tekniği olmakla birlikte tabaka katmanlı (layer by layer) ve Langmuir – Blodgett üretim teknikleri de yukarıda bahsedilen tekniklere dâhil edilebilir (Ma, Ping ve Dong, 2017).

Farklı teknikler sonucunda elde edilen bütün membranlar farklı nanofiltrasyon performansına sahiptir (Shao, Zhao ve Qu, 2020). Bunun nedeni, her bir üretim metodunun elde edilen GO membranların membran kusurları vb. etkileyen mikro yapısına hükmetmesidir (Aba, 2016). Birbirinden farklı üç üretim metodu olan vakum destekli filtrasyon, basınç destekli filtrasyon ve buharlaştırma yöntemi kullanılarak üretilen GO membranların 3 farklı mikroyapı sergilediği bulunmuştur (Şekil 1.11). Bunlar gevşek düzenlenmiş, iyi düzenlenmiş ve rastgele düzenlenmiş yapı oluşumlarıdır. Membranların bu farklı istiflenme durumları sonucunda da her membran farklı performans göstermiştir. Bu üç metot arasında en iyi metot basınç destekli yöntem ile elde edilmiş olup bu yöntemin diğer iki yöntemle kıyasla başarısı, tabakalarının düzenli bir şekilde istifli olmasına bağlanmıştır (Tsou ve diğ., 2015). Aynı zamanda membranda tabakalar arası su geçişine elektrostatik kuvvet ve Van der Waals kuvvetlerinin yanısıra

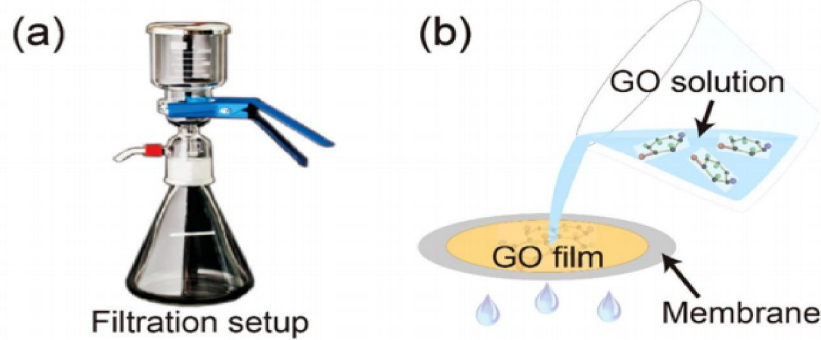
grafen membranların laminer yapı üzerinde düzenli bir birikim göstermesinin de etki ettiği düşünülmektedir (Liu, Jin ve Xu, 2015).



Şekil 1.11. Üç farklı teknikle üretilen GO/mPAN membranların şematik diyagramı (Tsou ve diğ., 2015)

1.8.1. Vakum filtrasyon metodu

En basit ve kullanımı en yaygın olan membran hazırlama yöntemidir (Zhang ve Chung, 2017). Vakum filtrasyon düzeneği şematik olarak Şekil 1.12’de gösterilmiştir.



Şekil 1.12. a) Filtrasyon düzeneği. b) Basit vakum filtrasyon şeması (Xu et al., 2017)

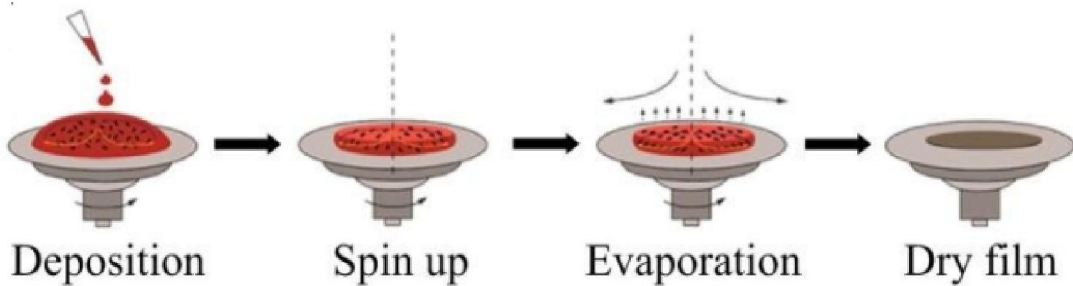
Vakum filtrasyon yöntemiyle üretilen membranların kalınlığı filtrasyon sistemine dökülen GO çözeltisi ile ayarlanabilmektedir (Huang, Ying ve Peng, 2014). Yüksek miktarda GO çözeltisi kullanıldığında membranın kalınlığı mikrometre seviyesine kadar artarken, yetersiz miktarda çözelti kullanımı da ciddi kusurlara sahip membranların oluşumuna yol açabilmektedir. Bu nedenle membran üretiminde kullanılacak GO çözeltisinin miktarını uygun bir şekilde belirlemek önemlidir (Su, Wang, Li, Tang ve Li, 2020). Substrat üzerinde GO çözeltisinin birikmesi filtrasyon aşamasında uygulanan yürütücü kuvvet (vakum şiddeti) ile değiştirilebilmektedir (Sabir, Wasim, Shafiq ve Jamil, 2019). Aynı zamanda GO çözeltisinin destek üzerinde birikme hızı da membranın yapısına ve geçirgenlik karakterine etki etmektedir (Su ve diğ., 2020).

Xu ve ark.(2017) vakum filtrasyonla biriktirilen GO tabakalarının birikme hızının GO membranın tabakalar arası yapısına etki ederek akı ve seçicilikte değişikliklere neden olduğunu gösteren bir çalışma gerçekleştirmişlerdir.

Bu proseste membranın fizikokimyasal yapısında değişiklik gözlenmez. Çünkü grafen oksit tabakaları arasındaki etkileşimler kovalent bağ gibi güçlü etkileşimler olmayıp elektrostatik itme kuvveti, hidrojen bağı ve Van der Waals kuvvetleri gibi zayıf etkileşimleri içerir (Huang ve diğ., 2014). Ayrıca, bu teknik ile büyük ölçekte membran üretimi gerçekleştirilebilmektedir.

1.8.2. Kaplama ve döküm destekli yöntem (Coating and Casting)

Döndürerek kaplama, püskürterek kaplama, daldırma kaplama ve damla döküm yöntemlerini kapsayan kaplama ve döküm yaklaşımları da GO membranların üretimi için kullanılan metotlar arasındadır (Su ve diğ., 2020). Döndürerek kaplama yönteminde GO çözeltisi santrifüj kuvveti etkisinde destek katmanı üzerine eşit bir şekilde yayılır ve ultra ince katmanlı bir GO membran oluşumuna neden olur (Şekil 1.13). Döndürerek kaplama yönteminde biriktirme hızı ile çözücünün buharlaşma hızı GO membranların üretimi için kritik önem taşımaktadır. GO çözeltisinin substrat yüzeyinde hızlı birikimi döndürerek kaplama işlemi esnasında GO çözeltisinin taşmasına neden olabilirken, çözücünün daha hızlı buharlaşması da homojen olmayan dağılım gösteren GO nanotabakaların oluşmasına neden olur. Bu nedenle bu iki değişkenin kontrolünü sağlamak önem arz etmektedir (Su ve diğ., 2020).

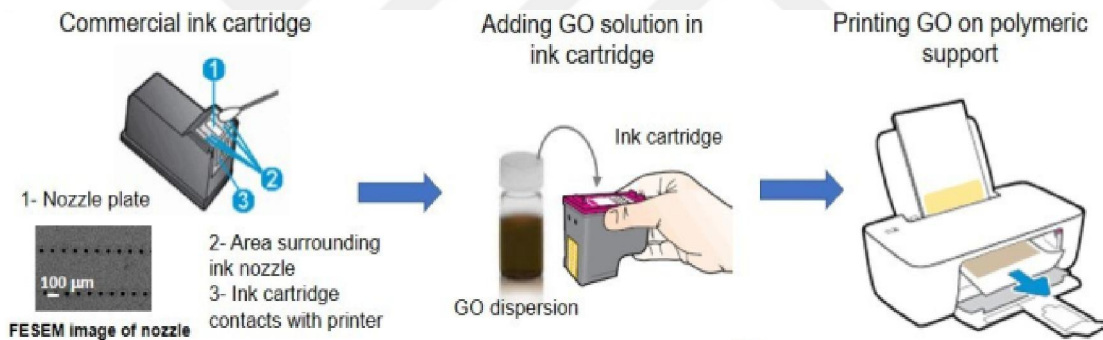


Şekil 1.13. Döndürerek kaplama (spin coating) metodu şematik diyagramı (Chi ve diğ., 2016)

Damla döküm yöntemi ise GO çözeltisinin silika veya kâğıt gibi düzgün bir substrat yüzeyi üzerinde damla damla dökülerek oda sıcaklığında kurutulması ve daha sonra da alttaki substrattan soyularak ayrılması ile elde edilmektedir (Huang ve diğ., 2014). Sun ve diğ.(2013) damla döküm yöntemi ile katmanlar arası mesafesi 0,82 nm'ye kadar azaltılmış bağımsız GO membran üretmişlerdir. Üretilen membran, sodyum tuzunun

organik kirleticiler ve bakırdan etkili bir şekilde ayrımını sağlamak için kullanılmıştır. Aynı zamanda hazırlanan membrandan sodyum tuzları gibi küçük iyonlar hızlı bir şekilde geçerken ağır metal tuzları daha yavaş bir şekilde geçmiş olup bakır(II)sülfat ve organik kirleticiler membran tarafından tamamıyla engellenmiştir.

Büyük ölçekte GO membran üretimi için püskürterek kaplama yöntemi geliştirilmiş olup basit, ölçeklenebilir ve düşük enerji tüketimine sahip olma gibi avantajlarından dolayı membran üretimi çalışmalarında potansiyel bir metot olarak değerlendirilmiştir (Su ve diğ., 2020). Fathizadeh ve ark.(2017) modifiye edilmiş poliakrilonitril üzerine sprey baskı yöntemi kullanarak geniş yüzey alanına sahip GO nanofiltrasyon membran üretmişlerdir (Şekil 1.14). Bu membranlar geleneksel nanofiltrasyon membranlardan daha fazla su geçirgenliği ve daha fazla küçük organik molekül reddi göstermişlerdir. Bununla birlikte bu çalışmada kullanılan farmasötikler için ticari polimerik nanofiltrasyon membranlar %50'nin altında bir oranla giderme verimi sunarken bu çalışmada hazırlanan membranlar en az %76.4 oranında giderim sağlamıştır.



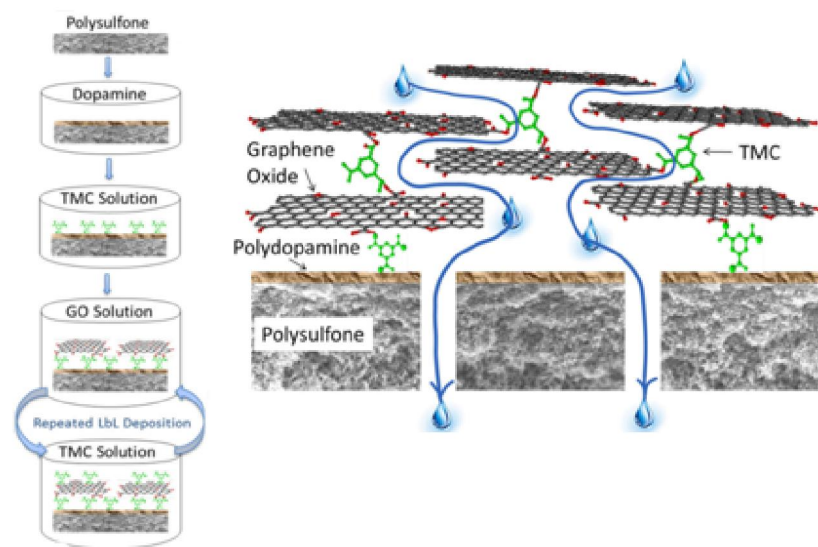
Şekil 1.14. GO membranların yazdırma prosedürünü gösteren şema (Fathizadeh ve diğ., 2017)

Kaplama ve döküm destekli membran hazırlama tekniklerinde, kullanılacak membran substratının seçimi önemlidir. Bu nedenle GO nanotabakaları ile reaksiyona girebilmesi için bol miktarda fonksiyonel grup içeren, GO nanotabakalarına karşı iyi bir afiniteye ve zıt yüke sahip substratlar bu metotlar için daha uygundur. Çünkü bu özellikler üretilen membranların kararlılığını, devamlılığını ve homojenliğini geliştirmeye katkı sağlamaktadır (Su ve diğ., 2020).

1.8.3. Tabaka katmanlı üretim yöntemi (Layer by Layer Assembly)

GO nanotabakalarının oksijen içeren fonksiyonel gruplara sahip olması ve katmanlı bir yapı sergilemesi onun bu yöntem ile tabakalı yapıda GO membranların

üretilmesine olanak sağlamaktadır (Su ve diğ., 2020). Bu yöntemde dengeli bir şekilde GO nanotabalarının birikmesini sağlayan iki ana etken kovalent bağ ve elektrostatik etkileşimlerdir. GO tabakaları hidroksil ve karboksil asit gruplarının varlığından dolayı negatif yüklüdür. Pozitif yüklü bir substrat ile negatif yüklü GO tabakaları arasında güçlü elektrostatik etkileşimler oluşur ki bu da GO tabakalarının substrat üzerinde birikimini artırmaktadır (Lyu ve diğ., 2018). Bu metot ile hazırlanan GO membranın kalınlığı LbL birikim döngüsünün sayısının değişimi ile kolayca ayarlanabilmektedir (Liu ve diğ., 2015). Hu ve Mi(2013) polidopamin yüklü polisülfon destek tabakası üzerinde GO nanotabakalarını biriktirip 1,3,5-benzen trikarbonil triklorür(TMC) ile çapraz bağlayarak LbL metoduyla membran üretmişlerdir (Şekil 1.15). Araştırmacılar farklı sayıda katmana sahip GO membranlar üretmişler ve membranın saf su akısı, boya ve tuz giderim performanslarını incelemişlerdir. Üretilen membranların akısının 80 - 276 LMH/MPa aralığında olduğunu bulmuşlar ve bu oranın da çoğu ticari nanofiltrasyon membranlardan yaklaşık 4-10 kat daha fazla olduğunu belirtmişlerdir. Bu membranların giderim performanslarını etkileyen iki ana sebebin GO tabakaları arasındaki mesafe ile bu tabakalar üzerindeki yükler olduğunu söylemişlerdir.



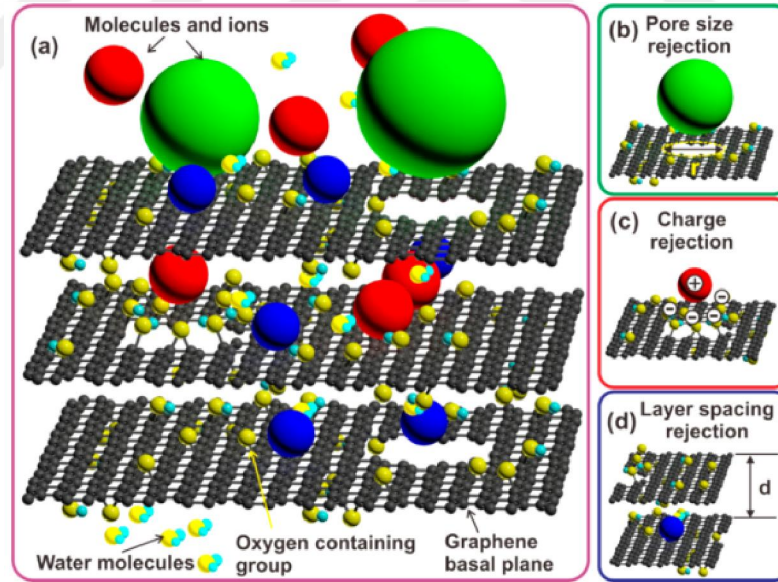
Şekil 1.15. GO membranın LbL sentez prosedürünün ve GO ile TMC arasındaki reaksiyon mekanizmalarının şematik gösterimi (Hu ve Mi, 2013)

1.8.4. GO membranlarda taşınım mekanizması

Grafenin, grafitten izole edilmesinden sonra Bunch ve arkadaşları (2008) saf grafen membran ile çalışma gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada saf grafen membranların helyum dâhil tüm gazlara karşı geçirimsiz olduğunu keşfetmişlerdir. Daha sonra yapılan

çalışmalar ile bunun nedeni gözeneksiz saf grafen membranlarda, grafenin kafes içerisinde yer alan karbonlar arası bağların sıkı bir şekilde düzenlenmesi ve yapıdaki delokalize olan pi elektron bulutlarının aromatik halkalardaki boşlukları doldurarak içinden geçmeye çalışan atom ve molekülleri engelleyecek büyüklükte olması sebebiyle tüm gaz ve sıvı moleküllere karşı oldukça geçirimsiz olmasına bağlanmıştır (Joshi, Alwarappan, Yoshimura, Sahajwalla ve Nishina, 2015).

Bununla birlikte grafen türevlerinden biri olan GO, birçok fonksiyonel gruptan oluşan zengin yüzey kimyasına sahiptir. İyonlarla GO arasında farklı etkileşimler gerçekleştirerek üstün kütle taşınım özellikleri sergilediğinin keşfedilmesi ile de ilk grafen membran denemeleri gerçekleştirilmeye başlanmıştır. Yapılan deneyler ve teorik çalışmalar sonucunda GO membranların kütle taşınım mekanizmasına etki eden ana faktörlerin nanotabakalar içerisindeki kusur ve porların sinerjistik etkisi, nanotabakalar arası arakatman kanalları ve GO tabakasında bulunan fonksiyonel gruplar olduğu tespit edilmiştir (Su ve diğ., 2020). GO membranlarda iyon veya moleküllerin geçişi Şekil 1.16'da gösterilmiştir.

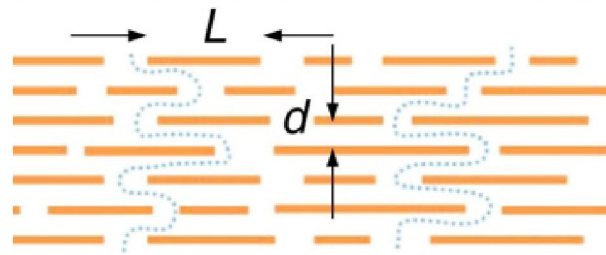


Şekil 1.16. a) İstiflenmiş GO tabakalarından iyon veya moleküllerin geçişi ile GO membranların temel taşıma mekanizmalarının şematik gösterimi. b) Düzlem içi gözenek veya kusurlar. c) Oksijen içeren fonksiyonel gruplarla etkileşimler (yük etkisi). d) Ara katman mesafesi (Yang ve diğ., 2019)

1.8.5. Moleküler taşınımın gerçekleşmesinde tabakalar arası kanalların etkisi

Grafen oksit katmanları boyunca saf su taşınımı ile ilgili ilk çalışmayı Nair ve arkadaşları (2012) gerçekleştirmişlerdir. Gerçekleştirdikleri çalışmada vakum filtrasyon

metodu ile grafen oksit membran üretmişler ve bu membranların tüm sıvılara, buharlara ve helyum kadar küçük gazlar dâhil olmakla birlikte geçirimsiz olduğunu ancak sadece su buharını engellemeyip membrandan nüfuz etmesine izin verdiğini gözlemlemişlerdir. Deneyden elde ettikleri veriler ışığında GO katmanlarında bulunan hidroksil ve epoksi fonksiyonel gruplarının yapıda boşluk oluşturduğunu ve aynı zamanda grafitten GO sentezlendiğinde grafen yapısından kalan bozulmamış alanların da 2D kılcal damar ağı benzeri yapılar oluşturduğunu belirtmişlerdir. Buradan yola çıkarak GO tabakalarında bulunan oksitlenmiş alanlardaki fonksiyonel yapıların su ile etkileşime girerek suyun geçişini yavaşlatırken, yapıda oluşan 2D kanalların su moleküllerinin sürtünmesiz ilerlemesine sebep olup tabakalardan hızlı bir şekilde geçişini sağladığını belirtmişlerdir (Şekil 1.17). Yine deneysel çalışmaları sonucunda elde ettikleri verilere dayanarak GO katmanlarındaki suyun klasik sıvı rejimine göre hesaplanan değerden yüzlerce kat daha fazla çıkması sonucunda su buharının GO tabakaları boyunca geçişine etki eden faktörün tabakalar arasındaki suyun klasik sıvılar gibi davranmayıp Hagen-Poiseuille eşitliğine göre sıvı akış hızının sınır katmanında sıfır olması gerekirken bu kabulü reddederek bozulmamış alanlardaki hızın sıfır olmayıp 10-100 nm gibi bir arayüzey kayma uzunluğuna sahip olduğu şeklinde belirtmişlerdir (Nair ve diğ., 2012).



Şekil 1.17. GO tabakaları boyunca su buharının olası taşınım yolları (Nair ve diğ., 2012)

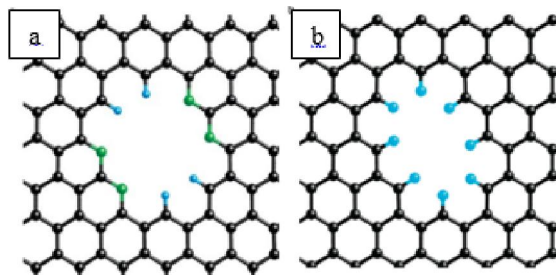
Daha sonraki yıllarda Han ve ark.(2013) kimyasal dönüştürülmüş grafen kullanarak ultraince grafen membranlar yapmışlar ve membran akısının Hagen–Poiseuille ilkesine göre hesaplanan değerden 4 kat daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir. Deneysel değerle teorik hesaplama sonucunda elde edilen değer arasındaki farkı, mümkün olabileceğini düşündükleri iki sebebe dayandırmışlardır. Bunlardan birincisi, suyun grafen tabakalarının sahip olduğu kusurlardan geçmesidir. İkincisi ise kayma akış teorisi olup grafenin fonksiyonel grup içermeyen bozulmamış alanlarında suyun sürtünmesiz bir şekilde taşınma hızının sıfır olmadığı ve bu nedenle daha yüksek akı ile sonuçlanmasına sebep olmasıdır. Çünkü grafen tabakasındaki oksijen içeren gruplar su

molekülleri ile güçlü etkileşimlerde bulunarak su moleküllerinin membrandan geçişini engeller ve suyun hızlı taşınımından sadece bozulmamış grafen tabakaları sorumlu olur. Bu açıklama aynı zamanda farklı polaritedeki sıvılarla gerçekleştirilen deneyle de desteklenmiştir. İzopropanol, etanol, hekzan, siklohekzan, toluen ve sudan oluşan sıvılar grafen membrandan geçirilip aynı basınçtaki akı değerleri karşılaştırıldığında daha hidrofobik olan sıvıların grafen duvarları ile daha fazla etkileşime girerek düşük akıya sebep olduğu bulunmuş olup deneyde en düşük akının en hidrofobik sıvı olan hekzanda, en yüksek akının ise en hidrofilik olan suda gözlemlendiği belirtilmiştir.

GO membranlarda tabakalar arası mesafenin moleküler ayırma için oldukça önemli olduğunun keşfedilmesi ile tabakalar arası nanokanalların fiziksel ve kimyasal metodlarla kontrol edilerek membranın moleküler ayırma mekanizmasını daha etkin hale getirmek için modifiye edilmesinin mümkün olduğu ortaya çıkmıştır.

1.8.6. Moleküler taşınımın gerçekleşmesinde kusurların ve gözeneklerin etkisi

Grafen oksit membranlarda kütle transfer işlemlerinde moleküller ilk olarak GO tabakalarında bulunan kusurlardan ve gözeneklerden içeriye girerler ve daha sonra kanallar boyunca taşınırlar. Bu nedenle tek veya çok katmanlı grafen oksit nanotabakalarına sahip grafen membranlarda porlar ve iç kusurlar ana taşınım yolları olup molekül boyutu esasına dayanan işlemlerde kritik rol oynarlar (Su ve diğ., 2020).



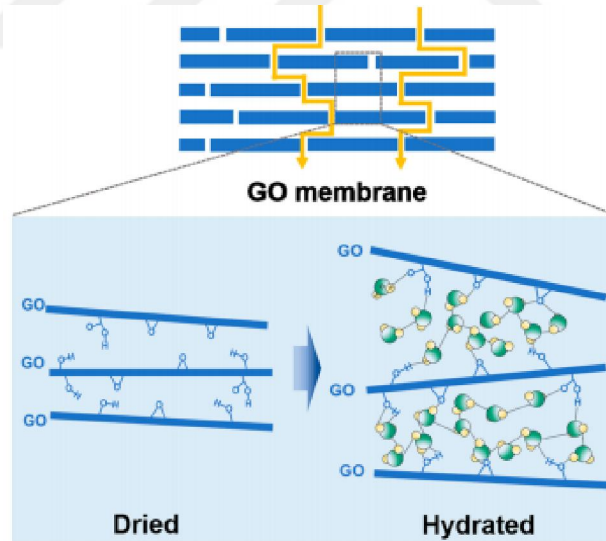
Şekil 1.18. a) Grafen oksit tabakaları içerisinde azot ile fonksiyonlandırılmış gözenekler. **b)** Gözeneği hidrojen ile pasifleştirilmiş grafen tabakası (Jiang ve diğ., 2009).

Jiang ve ark.(2009) farklı fonksiyonel gruplar ile fonksiyonlandırılmış tek katmanlı grafen tabakalarındaki nanogözenekler boyunca seçici iyon taşınımını sağlayan ilk teorik çalışmayı gerçekleştirmişlerdir (Şekil 1.18). Bu çalışma sonucunda elde edilen veriler ışığında grafen membranların seçici iyon taşınımının porların fonksiyonelliği ile sağlanabildiği ve grafenin ayırma membranı olarak kullanılabileceği ortaya konulmuştur.

Ying ve ark(2014). Gözenekli GO nanotabakaları üretmişler ve bu gözenekli tabakaları membran içerisine yerleştirmişlerdir. Bozulmamış GO membran ile gözenekli GO membranların saf su akısı performanslarını kıyasladıklarında gözenekli GO membranın 2-3 kat daha yüksek akı değerine sahip olduğunu, ancak 3-5 nm gözenek boyutunun tuz iyonlarının geçişini engellemek için yeterince küçük olmadığını belirtip tuz giderimini sağlamaya uygun olmadığını ifade etmişlerdir. Fakat iyi bir membranın sadece yüksek akı değil aynı zamanda yüksek bir seçicilik performansı sergilemesi beklendiğinden GO membranların tabakalar arası mesafesinin ve gözenek boyutlarının iyi bir şekilde kontrol edilmesi gereklidir.

1.8.7. Moleküler taşınımın gerçekleşmesinde fonksiyonel grupların varlığı

GO yapısında bulunan epoksi, hidroksil, karbonil ve karboksil grupları çeşitli modifikasyonlara olanak sunarak membranın kimyasal ve mikroyapısının kontrol edilmesi yoluyla fizikokimyasal özelliklerinin ayarlanmasını sağlar (Liu ve diğ., 2015). Bununla birlikte GO tabakasında fonksiyonel yapılar haricinde grafenden kalan bozulmamış alanlar da mevcuttur.



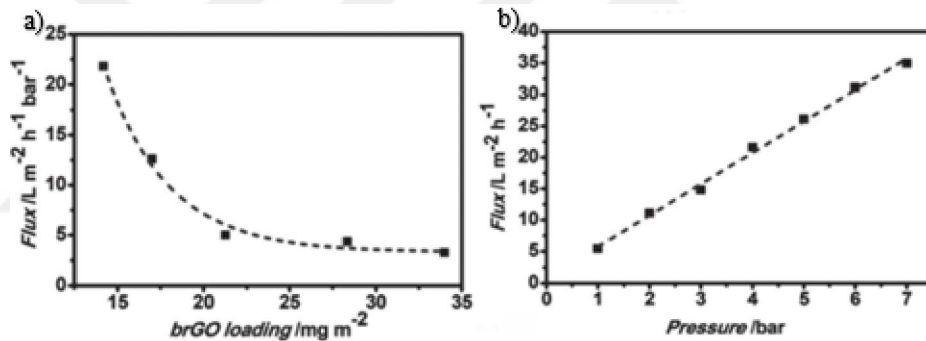
Şekil 1.19. Kuru ve sulu ortam şartlarında GO membranların tabakalar arası mesafesinin gösterimi (Kim ve diğ., 2019)

GO tabakasında bulunan fonksiyonel yapılar bitişik GO tabakaları arasına girerek tabakaları ayıran ve hidratlanmış ortamda suyun tabakalar arasına girmesine yardımcı kısımlar olarak işlev görür. Bozulmamış bölgeler ise suyun grafen oksit tabakaları boyunca sürtünmesiz şekilde geçişine izin veren kılcal ağ benzeri yapıların oluşmasını

sağlar. Kuru fazda GO'in tabakalar arası boşluğu $9 \pm 1 \text{ \AA}$ olup vakum geçirmeyen bir yapıdadır (Nair ve diğ., 2012). Ancak GO tabakaları sulu çözeltiler içerisinde bulunduğunda GO yapısında bulunan hidroksil ve epoksi grupları ile su molekülleri arasında güçlü itici hidrasyon kuvvetleri oluşarak GO tabakalarının birbirlerinden ayrılmasına neden olur (Şekil 1.19). Aynı zamanda GO yapısının uç kısımlarında yer alan karboksil grupları hidrasyon durumunda negatif yüklenerek GO tabakaları arasında elektrostatik itme kuvveti uygularlar (Xi ve diğ., 2016) ve bu itme kuvvetleri sonucunda GO membranın tabakalar arası mesafesi genişleyerek 13 \AA ' dan daha büyük bir değere ulaşır (Joshi ve diğ., 2014). Tabakalar arası mesafenin genişlemesi membranın sadece seçicilik performansının azalmasına neden olmayıp sulu ortamdaki kararlılığını da önemli ölçüde etkileyerek membranın parçalanmasına sebep olabilmektedir (Huang ve diğ., 2019). GO membranların gelişmesindeki en büyük engeli oluşturan sudaki stabilitesinin düşüklüğünü artırmaya yönelik çalışmalar kapsamında kullanılan birçok yöntem mevcuttur. Bunlardan biri de GO'nun indirgenerek rGO olarak kullanılmasıdır. rGO, GO ile benzer özellikler sergilemekle birlikte arasındaki küçük farklar farklı membran performansı sergilemelerine neden olur. Aşağıda rGO membranlar ile yapılan çalışmalara örnekler verilmiştir. Gerçekleştirilen çalışmalar ile rGO'nun GO'ya karşı avantajları değerlendirilmiş olmakla birlikte dezavantajlarını gidermek için de yeni yöntem arayışlarına girilmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

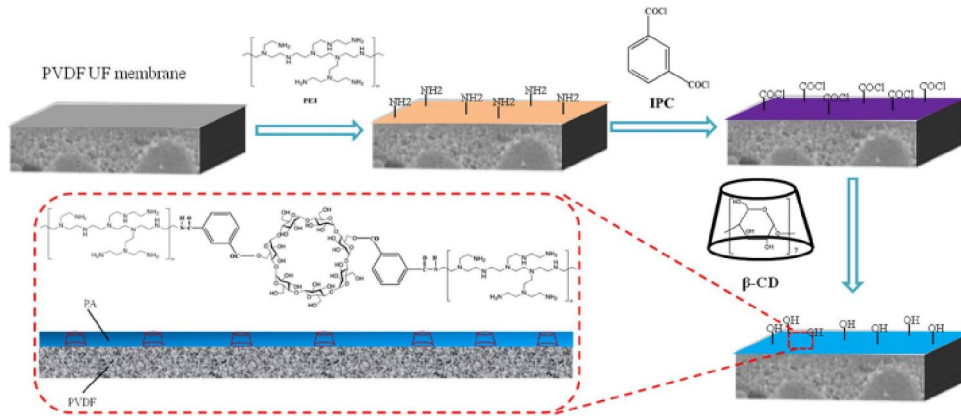
Han ve ark.(2013) farklı destek membranları kullanarak farklı kalınlıklarda grafen nanofiltrasyon membranlar üretmişler ve membranların su arıtma performansını belirlemişlerdir. Çalışmalarında basıncın ve membran kalınlığının membran performansına etkisini de araştırmışlardır. 14.1, 17.0, 21.2, 28.3 ve 34.0 mg/m² oranlarında rGO çözeltilerini destek membranı üzerinde vakum filtrasyon sistemi ile biriktirip 22, 26, 33, 44 ve 53 nm kalınlıklarında membranlar elde etmişlerdir. Hazırladıkları membranların akı performansı ile kalınlıkları arasında ters orantılı bir ilişki bulmuşlardır (Şekil 2.1-a). Araştırmacı ekip akı ile kalınlık arasındaki bu ters orantılı ilişkiyi Hagen–Poiseuille denklemi ve kayma akış teorisini esas alarak açıklamışlardır. Aynı zamanda hazırlanan membranlar içerisinde seçilen 28.3 mg/m² membrana 7 bara kadar farklı basınç şiddetinde kuvvetler uygulayarak basınçla akı arasındaki ilişkiyi incelemişler ve artan basınçla birlikte su akısında da doğrusal bir artış gözlemlemişlerdir (Şekil 2.1-b)



Şekil 2.1. a) Membran üzerinde biriktirilen madde miktarına bağlı kalınlık değişimi. b) 28.3 mg/m² madde yüklü rGO membranının basınçla karşı akı grafiği.

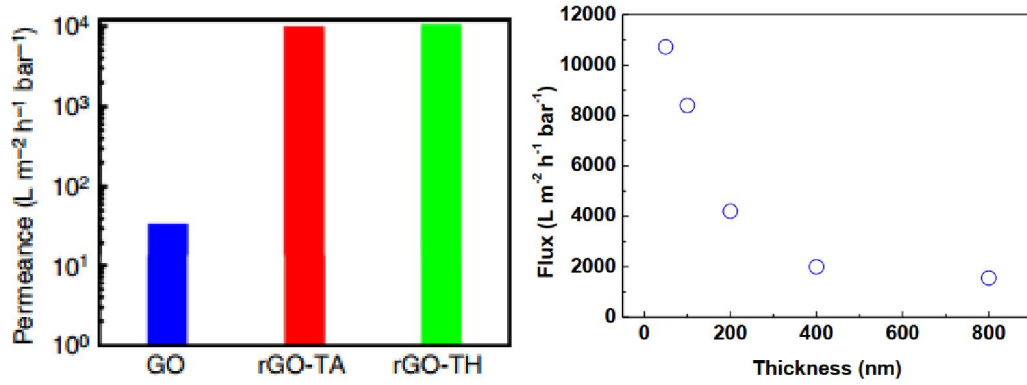
He ve ark.(2019) tarafından gerçekleştirilen çalışmada araştırmacılar PEI/IPC/ β -CD hollow fiber kompozit nanofiltrasyon membran üretmişler (Şekil 2.2) ve üretilen membranlara eklenen β -CD miktarının artışı ile süzüntü akısının arttığını gözlemlemişlerdir. Sonuçlardan yola çıkarak süzüntü akısı ile β -CD miktarı arasında doğru orantılı bir ilişki olduğunu tespit etmişlerdir. β -CD'nin süzüntü akısında artışa sebep olmasını ise 2 etkene bağlamışlardır. Bunlardan ilki β -CD'nin sahip olduğu bol miktardaki -OH (hidroksil) gruplarının su molekülleri ile membran yüzeyi arasında hidrojen bağı etkileşimini artırarak membranda hidrofilikliğini artırmasıdır. Artan hidrofiliklik, temas açısı ölçümleri ile karakterize edilerek belirlenmiştir. β -CD miktarının artışı membranların temas açılarında azalmaya sebep olmuş ve bu da artan hidrofiliklik ve kirlenmeye karşı direnç ile sonuçlanmıştır. İkinci etken ise β -CD'nin dış

hidrofilik yüzey ile nispeten iç hidrofobik yüzey özelliği gösteren spesifik yapısının suyun geçişini kolaylaştıran kanal yapısı sunması olarak belirtmişlerdir.



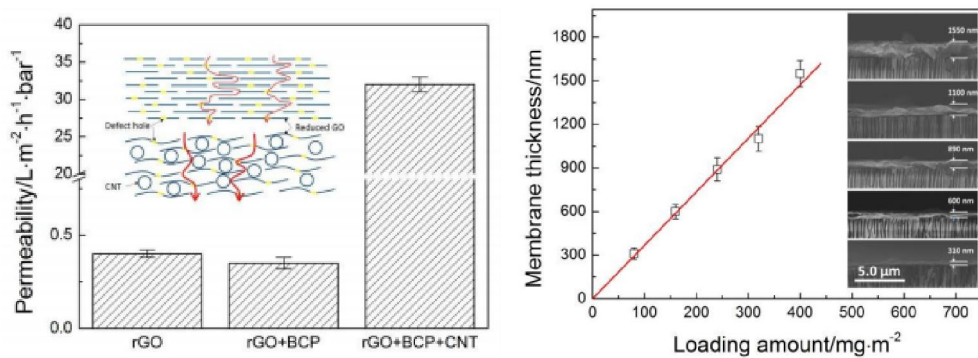
Şekil 2.2. PEI/IPC/β-CD hollow fiber kompozit nanofiltrasyon membranının hazırlanışının şematik gösterimi (He ve diğ., 2019)

Thebo ve ark. (2018) GO membranların su arıtımı ve tuz giderimi uygulamalarında sulu ortamda dağılma, saf su geçirgenlik performansını artırma gibi sınırlılıkları azaltabilmek amacıyla bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Çalışmaya göre GO membranın ara katman mesafesi 7.6 Å iken, theanine amino asit ve tannik asit ile ayrı ayrı indirgenip çapraz bağlandığında üretilen rGO-TA ve rGO-TH membranların ara katman mesafeleri sırasıyla 9.9 Å ve 8.5 Å olarak ölçülmüştür. Katkılı ve katkısız membranlar arasındaki bu farkın tannik asit ve theanine amino asitinin rGO tabakaları arasına girerek tabakalar arası mesafeyi artırmasından kaynaklandığını ve artan tabakalar arası mesafenin su taşımını hızlandırarak akıda artışa sebep olduğunu belirtmişlerdir. Membranların geçirgenlik performansı daha önceden üretilen GO membranlar ve ticari membranlarla kıyaslandığında 10-100 kat daha yüksek olup 10000 Lm²h⁻¹bar⁻¹ seviyesine ulaştığını belirtmişlerdir (Şekil 2.4-a). Aynı zamanda ara katman mesafesi theanine amino asit ile genişletilmiş 5 farklı kalınlığa sahip rGO membran hazırlamışlardır. Hazırlanan membranların akı performans çalışmaları yürütüldüğünde artan rGO-TH membran kalınlığı ile akıda bir azalma meydana geldiğini tespit etmişlerdir(Şekil 2.4-b). Akıdaki bu azalmayı artan kütle transfer direncinin bir sonucu olarak değerlendirmişlerdir.



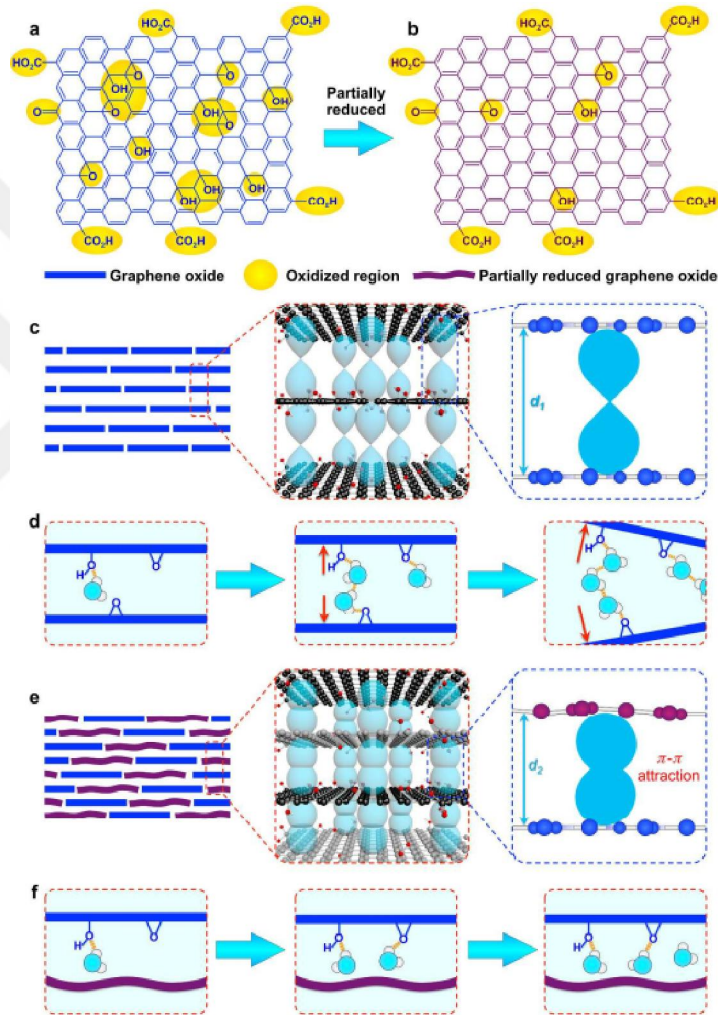
Şekil 2.4. a) GO, rGO-TA ve rGO-TH membranların saf su geçirgenlik performansları b) rGO-TH membranın farklı kalınlıklardaki akı performansı.(Thebo ve diğ., 2018)

Chen ve ark.(2016) AAO destekli rGO-CNT membran üretmişler ve CNT katkılı membranların rGO membranlara göre yaklaşık iki kat daha yüksek saf su geçirgenliğine sahip olduğunu belirtmişlerdir. rGO membrana eklenen CNT'lerin su taşıma kanallarını genişletip yolu kısaltmasına bağlı olarak suyun taşıma direncini düşürdüğünü ve akıyı artırdığını ileri sürmüşlerdir. Bu hipotezlerini de Darcy kanunu ile desteklemişlerdir. Bununla birlikte CNT'lerin dağılım ortamı olarak kullanılan blok kopolimerin membranın saf su geçirgenliğinde önemli bir etkisi olmadığını, geçirgenlikteki artışa sebep olan anahtar faktörün CNT'lerin membran yapısına katılması olduğunu ifade etmişlerdir (Şekil 2.3-a). Araştırmacılar farklı yükleme miktarlarında rGO-CNT kullanarak minimum 310 nm ile maksimum 1550 nm kalınlığa kadar değişken kalınlıklara sahip hazırladıkları 5 membranın yükleme miktarı ile membran kalınlığı arasında doğrusal bir ilişkinin varlığını gözlemlemişler ve artan membran kalınlığı ile geçirgenlik arasındaki ilişkiyi incelemişlerdir. Membran geçirgenliğinin kalınlık artışı ile azaldığını en ince membranın en yüksek akıya en kalın membranın ise en düşük akıya sahip olduğunu ifade etmişlerdir (Şekil 2.3-b).



Şekil 2.3. a) Farklı bileşenlere sahip çeşitli membranların saf su geçirgenlikleri ve CNT'nin membran performansına etkisi. b) Yüklenen miktarın membran kalınlığına etkisi.(Chen et al., 2016)

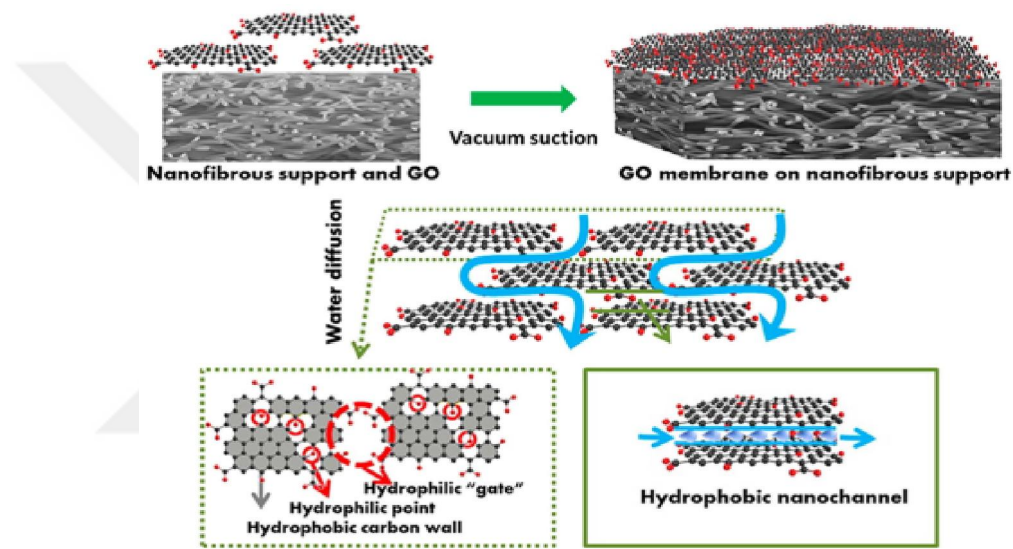
Xi ve ark.(2016) GO tabakalarının sahip olduğu fonksiyonel gruplar nedeniyle membran kararlılığının sağlanamaması temel probleminden yola çıkarak rGO (indirgenmiş grafen oksit) tabakaları ile katkılanmış GO membranlar sentezlemişlerdir (Şekil 2.4). Gerçekleştirilen deneylerle prGO (parçalı indirgenmiş grafen oksit) katkılı GO membranların tabakalar arası itici hidrasyon kuvvetlerinin zayıflamasına ve güçlü π - π etkileşimlerinin oluşmasına sebebiyet vererek GO membranın sulu ortamlardaki kararlılığının ve iyon veya moleküler seçicilik performansının artmasına katkı sağladığını belirtmişlerdir.



Şekil 2.4. a) GO tabakası. b) prGO tabakası Saf GO membranlarda tabakalar arası mesafesi. c) Saf GO membranın geniş ara katman mesafesi. d) Sulu çözelti ortamında GO membranlarda oksijenli fonksiyonel grupların tabakalar arası meydana getirdiği güçlü itici hidrasyon kuvveti. e) prGO katkılı GO Membranlarda tabakalar arası daha küçük ara katman mesafesi ve güçlü π - π etkileşimleri. f) Sulu ortamda daha kararlı bir yapı sergilemesine sebep olan zayıf itici hidrasyon kuvveti (Xi ve diğ., 2016).

Wang ve ark.(2016) GO-PAN nanofiltrasyon membran yapmışlardır. Üretilen membranın saf su akışının GO kalınlık artışı ile azaldığını ve bu azalmanın kalınlık artışına bağlı olarak artan kütle transfer direncinden kaynaklandığını dile getirmişlerdir.

Bununla birlikte 34 nm kalınlığa sahip GO filmin, 33 nm kalınlığa sahip GO filminden daha düşük akı değerine sahip olması beklenirken 1,6 kat daha yüksek akı değeri ile sonuçlanması membranda taşınma etki eden farklı mekanizmaların olduğuna işaret etmiştir. Araştırmacılar bu sonucu Hagen-Poiseuille teorisini esas alarak Şekil 2.5'te görselleştirerek açıklamışlardır. Şekildeki GO tabakalarını hidrofobik karbon duvarlar; GO tabakaları arasındaki boşluğu da hidrofobik 2 boyutlu kanallar olarak betimlemişlerdir. Suyun GO tabakasındaki hidrofilik kapı olarak adlandırdıkları kusurlardan girerek hidrofobik karbon duvarlarından 2 boyutlu nanokanalların içine kayarak membrandan ilerlediğini ve akı artışına sebep olduğunu ifade etmişlerdir.

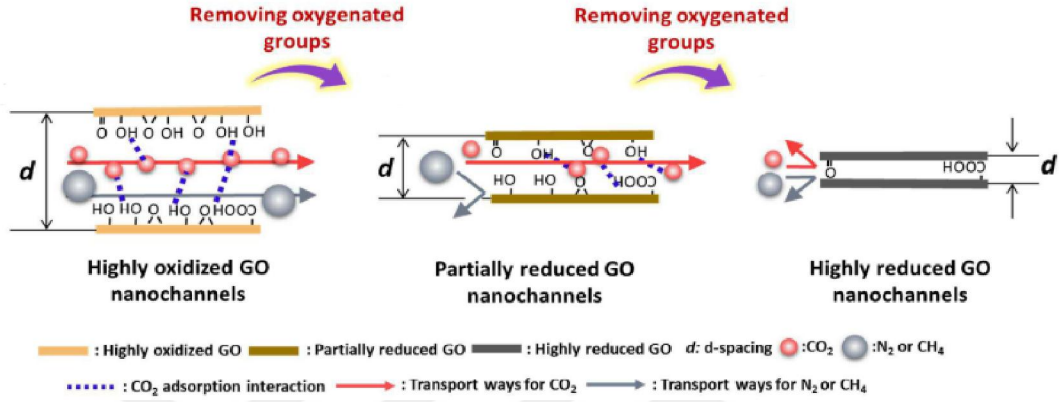


Şekil 2.5. Hidrofilik kapı ve hidrofobik kanalların şematisel gösterimi (Wang ve diğ., 2016)

Li ve ark.(2013) 1.8 ile 20 nm aralığında kalınlıklara sahip indirgenmiş grafen oksit membran hazırlamışlar ve membranın su ve gaz geçirgenlik performanslarını ele almışlardır. İndirgeme yoluyla ara katman mesafesini daraltarak yaptıkları istiflenmiş grafen membranlarda suya karşı geçirgenliğin kalınlık artışı ile azaldığını ancak gaz geçişinde herhangi bir değişikliğin olmadığını belirtmişlerdir. Bu gözlemlerini de membranda gazın ana taşınım yolunun tabakalar arası ara katman mesafesinden ziyade grafen yapısındaki iç kusurlardan olduğunu dile getirerek açıklamışlardır.

Shen ve ark.(2016) GO tabakasında yer alan oksijenli fonksiyonel grupları termal indirgeme metodu kullanarak O/C oranlarını değiştirmişler, tabakalar arası mesafeyi kontrol etmek suretiyle seçici gaz taşınımını gerçekleştirmişlerdir (Şekil 2.6). Bu çalışmada tabakalar arası farklı d mesafelerinde membranlar üretilmiş olup 0.36 nm olan membranın

uygun dinamik çapa sahip CO₂ molekülleri ile GO'nin daha fazla etkileşime girmesine bağlı olarak diğer gazlara oranla daha hızlı taşındığını belirtmişlerdir. Bununla birlikte tabakalar arası mesafesi 0.04 ve 0.27 olan membrandan hiçbir molekülün geçişinin sağlanmadığını, tabakalar arası mesafesi 0.5 nm olan membranda da seçici taşınımın sağlanması için gerekli olan d mesafesinin büyük olmasından dolayı gaz geçirgenliğinin artıp seçiciliğinin azaldığını belirtmişlerdir.



Şekil 2.6. Kontrollü oksijenli gruplara sahip GO nanokanallarının mikro yapısı ve taşınım mekanizması (Shen ve diğ., 2016)

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar

Sentez, karakterizasyon ve performans çalışmalarında kullanılan cihazların listesi Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1. Kullanılan cihazlar

Kullanılan Cihazlar	Temin Edildiği Firma
Etüv	Nüve
Mikropipet	Eppendorf
Hassas terazi	Denver Instrument
Dead-End filtrasyon hücresi	Sterlitec
Homojenizatör	Bandelin
Sonikatör	Bandelin
Taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM)	Zeiss Gemini SEM 500
Raman spektroskopisi	Renishaw İnvia Reflex
Yüzey temas açısı ölçüm cihazı	Biolin Scientific Attension Theta Lite
Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FTIR)	Thermo Scientific/Nicolet IS20
Saf su cihazı	Millipore

GO ve rGO/ β -CD sentezinde kullanılan kimyasallar Tablo 3.2’de verilmiştir.

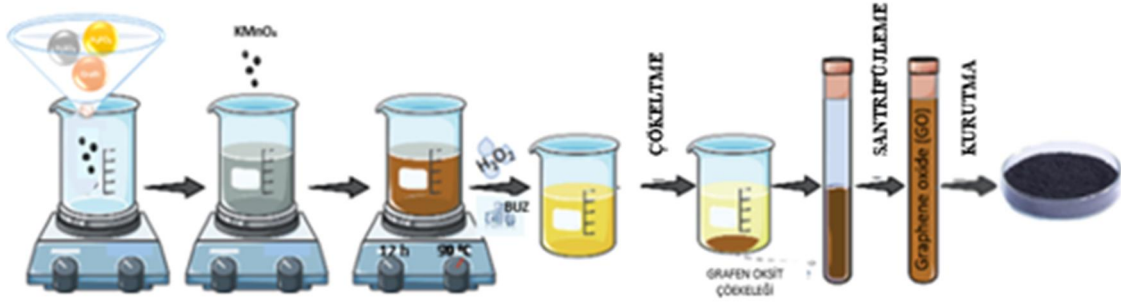
Tablo 3.2. GO ve rGO/ β -CD sentez reaksiyonlarında kullanılan kimyasallar

Kimyasal adı	Marka
Sülfürik asit (H ₂ SO ₄)	Sigma-Aldrich
Fosforik asit (H ₃ PO ₄)	Sigma-Aldrich
Potasyum permanganat (KMnO ₄)	Merck
Hidrojen peroksit (H ₂ O ₂)	Merck
Hidrazin (N ₂ H ₄)	Sigma-Aldrich
Amonyum hidroksit (NH ₄ OH)	Merck
Betasiklodekstrin	TCI

3.2. GO ve rGO/ β -CD Sentezi ve Karakterizasyonu

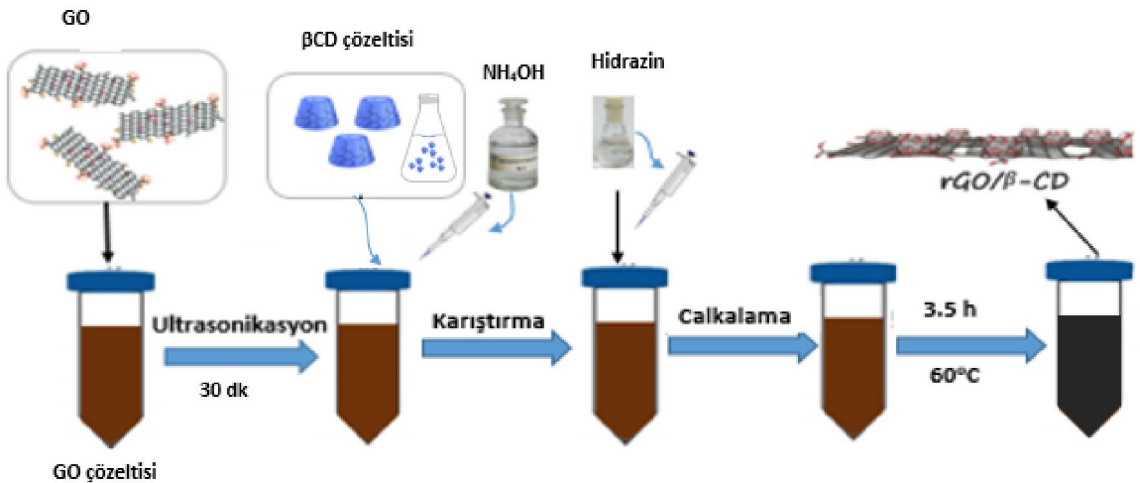
Grafenoksit(GO) sentezi: Tezin bu aşamasında grafen oksit sentezi gerçekleştirilmiş olup Tour metodu kullanılmıştır (Marcano ve diğ., 2010). İlk olarak 3 g grafit tozuna 9:1 oranında sülfürik asit-fosforik asit (H₂SO₄:H₃PO₄,360:40 mL) karışımı eklenerek 10°C’nin altında karıştırılırken aşamalı olarak 18 g KMnO₄ eklenmiştir. Reaksiyon ortamının sıcaklığı 50°C’ye ayarlanarak 12 saat karışması sağlanmıştır. Oda sıcaklığına getirilen karışım tuz-buz banyosuna yerleştirilip reaksiyon kabına %30 H₂O₂ (3 mL) ilave edilmiştir. Karışım birkaç gün bekletildikten sonra çökelen kısım santrifüj

ile birbirinden ayrılmıştır. Elde edilen son ürün 0,45 µm selüloz asetat membrandan süzülerek kurutulup toz haline getirilmiştir. Sentez şeması Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1. GO sentez şeması

rGO/β-CD kompozit malzemenin sentezi: β-siklodekstrin ile fonksiyonlandırılmış rGO sentezi Guo ve ark.’nın (2011) geliştirdiği yöntem ile Zor vd. (2017; 2015) yılında yaptıkları çalışmalardakine benzer şekilde gerçekleştirilmiştir. Buna göre 0.5 mg/mL olacak şekilde 250 mL GO çözeltisi hazırlanarak 30 dk sonike edilmiştir. Daha sonra 250 mL β-CD çözeltisi (4 mg/mL) ile karıştırılıp 3.75 mL amonyak çözeltisi ile eklenmiştir. Ardından 250 µL hidrazin ilave edilip birkaç dakika çalkalanmıştır. Siyah renkli bir çökelek elde edilene kadar 3.5 saat su banyosunda 60°C’de bekletilmiştir. Reaksiyon tamamlanınca elde edilen ürün saf su ile vakum filtrasyonda yıkanmıştır (Şekil 3.2). Sentezlenen GO ve rGO/β-CD’in karakterizasyon işlemleri Raman ve FTIR cihazları kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 3. 2. rGO/β-CD sentez şeması

3.3. Raman

Raman spektroskopisi, numune üzerine gönderilen belirli bir dalga boyundaki ışının molekül içerisindeki bağlar tarafından esnek olmayan şekilde saçılması sonucu

gelen ışın ile saçılan ışının dalga boyu arasındaki farkın ölçülmesi prensibine dayanır. Maddenin yapısal ve niceliksel analizi hakkında tanılayıcı bilgiler sunar. Ayrıca kızılötesi aktif olmayıp kutuplaşma değişimi gösteren moleküllerin raman aktif özellik göstermesi dolayısıyla bazı maddelerin analizinde infrared spektroskopisi ile birlikte tamamlayıcı rol oynar.

Çalışmamızda raman analizi GO'nun indirgenmesi ve β -CD ile katılanmasıyla oluşan, rGO/ β -CD malzemesinin GO'nun yapısında meydana getirdiği değişimleri ispatlamak için CCD detektöre sahip Renishaw Invia Reflex cihazı ile 400-4000 cm^{-1} aralığında gerçekleştirilmiştir.

3.4. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FTIR)

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi(FTIR) katı, sıvı veya gaz numunelerin emisyon ve absorpsiyon davranışlarını baz alarak numunedeki fonksiyonel grupların varlığını belirlemek için kullanılan analiz cihazıdır. Çalışmamızda sentezlenen GO ve rGO/ β -CD kompozit malzemelerinin sahip oldukları fonksiyonel yapıları karakterize etmek için Thermo Scientific/Nicolet IS20 marka ve model cihaz kullanılmış olup 400-4000 cm^{-1} aralığında analiz işlemi gerçekleştirilmiştir.

3.5. Kompozit Membranın Hazırlanması

rGO/ β -CD çözeltisi 12000 rpm'de 10 dk santrifüjlenerek tabakaların büyüklüklerine göre ayrılması sağlandı. Çöken kısım ile süzüntü kısmı farklı şişelerde biriktirildi. rGO/ β -CD çökeleğinden belirli miktarda alınarak sulu çözeltisi oluşturuldu. Konsantrasyonunu belirlemek için hazırlanan çözeltiden 10 mL alınıp darası alınmış bir petri kabına konuldu ve etüvde suyu uçurulduktan sonra konsantrasyonu hesaplandı. Hazırlanan rGO/ β -CD çözeltisinin konsantrasyonu 0.089 mg/mL olarak belirlendi. Sonrasında, rGO/ β -CD çözeltisinden sırasıyla 674 μL , 899 μL ve 1123 μL alınarak sulu çözeltileri hazırlandı. Ardından hazırlanan her bir çözelti Şekil 3.3'de gösterilen vakum filtrasyon sisteminden geçirilerek MCE (mixed cellulose ester) destek membran üzerinde biriktirildi. Daha sonra elde edilen membranlar etüvde 40°C'de kurutuldu. MCE yüzeyinde biriken madde miktarları sırasıyla 45.45 mg/m^2 , 60.61 mg/m^2 ve 75.76 mg/m^2 olarak hesaplandı.

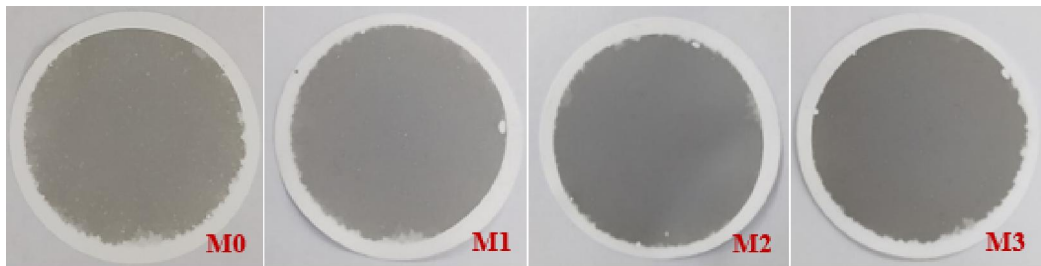


Şekil 3.3. Membran filtrasyon şeması

Hazırlanan membranların bileşimleri Tablo 3.3'te, membran görüntüleri Şekil 3.4'te verilmiştir.

Tablo 3.3. GO ve rGO/β-CD sentez reaksiyonlarında kullanılan kimyasallar

Membran	Madde miktarı(mg/m ²)	Kalınlık(nm)
MCE	--	--
M0	30.3	35.38
M1	45.45	47.46
M2	60.61	68.55
M3	75.76	84.38



Şekil 3.4. Hazırlanan membrablara ait görüntüleri

3.6. Membran Karakterizasyonu

3.6.1. Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM)

Hazırlanan membranların FE-SEM görüntüleri ZEISS Gemini SEM 500 marka cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Membranların yüzey görüntüleri 5000 büyütmede, enine kesit görüntüleri 50000 büyütmede alınmıştır. Enine kesit görüntülerini elde etmek için

membranlar sıvı azota daldırılıp çıkartılarak pens yardımıyla kırıldı. Yüzeylerin iletkenliğini arttırmak amacıyla membranlar Au/Pd ile kaplandı.

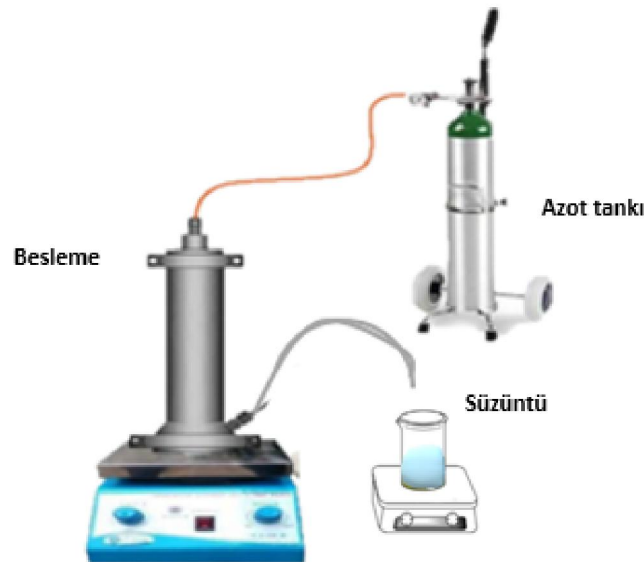
3.6.2. Temas Açısı Ölçümü

Hazırlanan membranların hidrofilik karakterini belirlemek için membran yüzeyine 4 μ L saf su damlatılarak 2 saniye sonunda temas açıları ölçülmüştür. Temas açısı ölçümleri Biolin Scientific Attension – Theta Lite marka cihaz ile gerçekleştirilmiştir.

3.7. Membran Performans Parametreleri

3.7.1. Saf Su Akısı

rGO/ β -CD membranların saf su akı performanslarını değerlendirmek için 0.00146 m² lik aktif membran alanına sahip Sterlitec HP4750 markalı dead-end filtrasyon sistemi kullanılmıştır. Kullanılan filtrasyon düzeneği Şekil 3.5'te şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Dead-end filtrasyon hücresi

Membranların saf su akıları, filtrasyon sistemine yerleştirilen membrandan geçen suyun kütlesinin belirli zaman aralıklarında ölçülerek aşağıdaki akı formülünde yerine konulmasıyla hesaplanmıştır. Membranlar sisteme yerleştirildikten sonra ilk olarak 5 barda 30 dk sıkıştırılmış ardından da 1, 3 ve 5 bar basınçlarda ölçümlere geçilmiştir. 90

dakika boyunca her 5 dakikada bir toplanan su miktarı kütle olarak ölçülüp, akı hesapları için aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır.

$$J = \frac{m}{\rho A t P}$$

Bu eşitlikte;

J: Su akışını (kg/m²hbar)

ρ: Suyun yoğunluğunu (1 kg/L)

m: Süzütünün kütesini (kg)

A: Aktif membran alanı (m²)

t: Zaman aralığı (h)

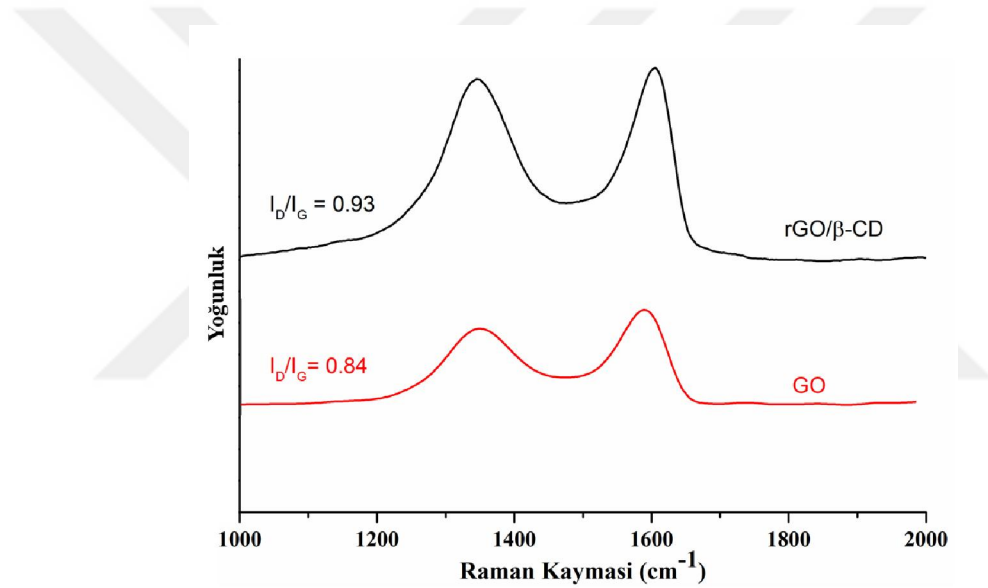
P: Basınç(bar) temsil etmektedir(Li ve diğ., 2020).

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. GO ve rGO/ β -CD Karakterizasyonu

4.1.1. Raman

Grafen oksitten çıkarak rGO/ β -CD sentezi sonrası maddelerde meydana gelen yapısal değişiklikleri karakterize etmek için Raman spektroskopisi kullanıldı. Şekil 4.1'de GO ve rGO/ β -CD'nin Raman spektrumları gösterilmektedir. Spektrumlar, I_D/I_G yoğunluk oranının hesaplanarak karbon materyallerindeki bozulma derecesini belirlemede kullanılmaktadır.

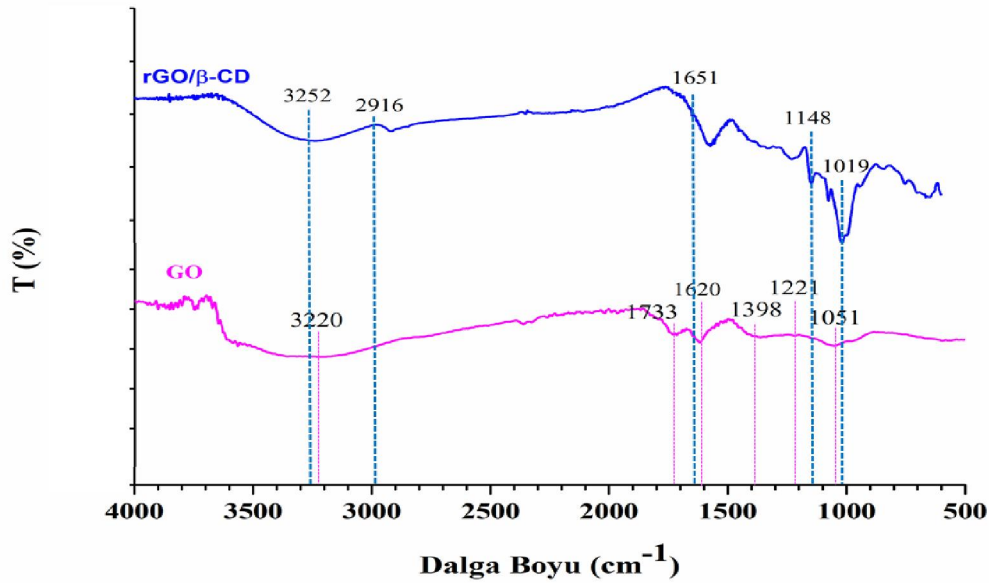


Şekil 4.1. GO ve rGO/ β -CD'in Raman spektrumları

I_D/I_G oranının yüksek olması karbon temelli malzemedeki bozukluğun fazla olduğuna işaret etmektedir (Gong ve diğ., 2015). GO için D ve G piklerinin yoğunluk oranı (I_D/I_G) 0,84 iken hidrazin eklendikten sonra elde edilen rGO/ β -CD'nin D ve G piklerinin yoğunluk oranı 0,93 olmuştur. Bu oranın GO'dan yüksek çıkması GO'nun hidrazin ile indirgenmesi ile oluşan yapıda kusurların arttığının kanıtı olup rGO'ya dönüştüğünü göstermektedir (Wang ve diğ., 2018).

4.1.2. FT-IR

Çalışmada sentezlenen GO ve rGO/ β -CD'nin yapısal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla FT-IR analizleri yapılarak Şekil 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.2. GO ve rGO/β-CD'in FT-IR spektrumları

Şekil 4.2'de 3000-3500 cm^{-1} aralığındaki geniş bant, $-\text{OH}$ 'ın gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır (Vu ve diğ., 2015). 1620 cm^{-1} 'deki titreşim bandı GO tabakasında yer alan aromatik $\text{C}=\text{C}$ bağına aittir (Guo ve diğ., 2009). Diğer piklerden 1733 cm^{-1} 'deki $\text{C}=\text{O}$ karbonil bağına (Gong ve diğ., 2015), 1398 cm^{-1} $\text{C}-\text{O}$ karboksil bağına, 1221 cm^{-1} $\text{C}-\text{O}$ epoksi (Zor ve diğ., 2015) ve 1051 cm^{-1} $\text{C}-\text{O}$ alkoksi (Bera ve diğ., 2017; Zor ve diğ., 2015) bağlarına aittir. GO'nun rGO/β-CD'ye dönüşmesi sonucunda karbonil bağı yok olurken karboksil, epoksi ve alkoksi bağlarının pik şiddeti azalmıştır (Zor ve diğ., 2015). GO'nun yapısında meydana gelen bu değişimler rGO/β-CD'nin oluştuğunun göstergesidir. Bununla birlikte 1148 cm^{-1} , 2916 cm^{-1} ve 1019 cm^{-1} 'deki pikler β-CD'nin karakteristik pikleri olup rGO tabakasının üzerinde olduğunun açıkça göstergesidir (Guo ve diğ., 2010; Zor diğ., 2015).

4.2. Membran Karakterizasyonu

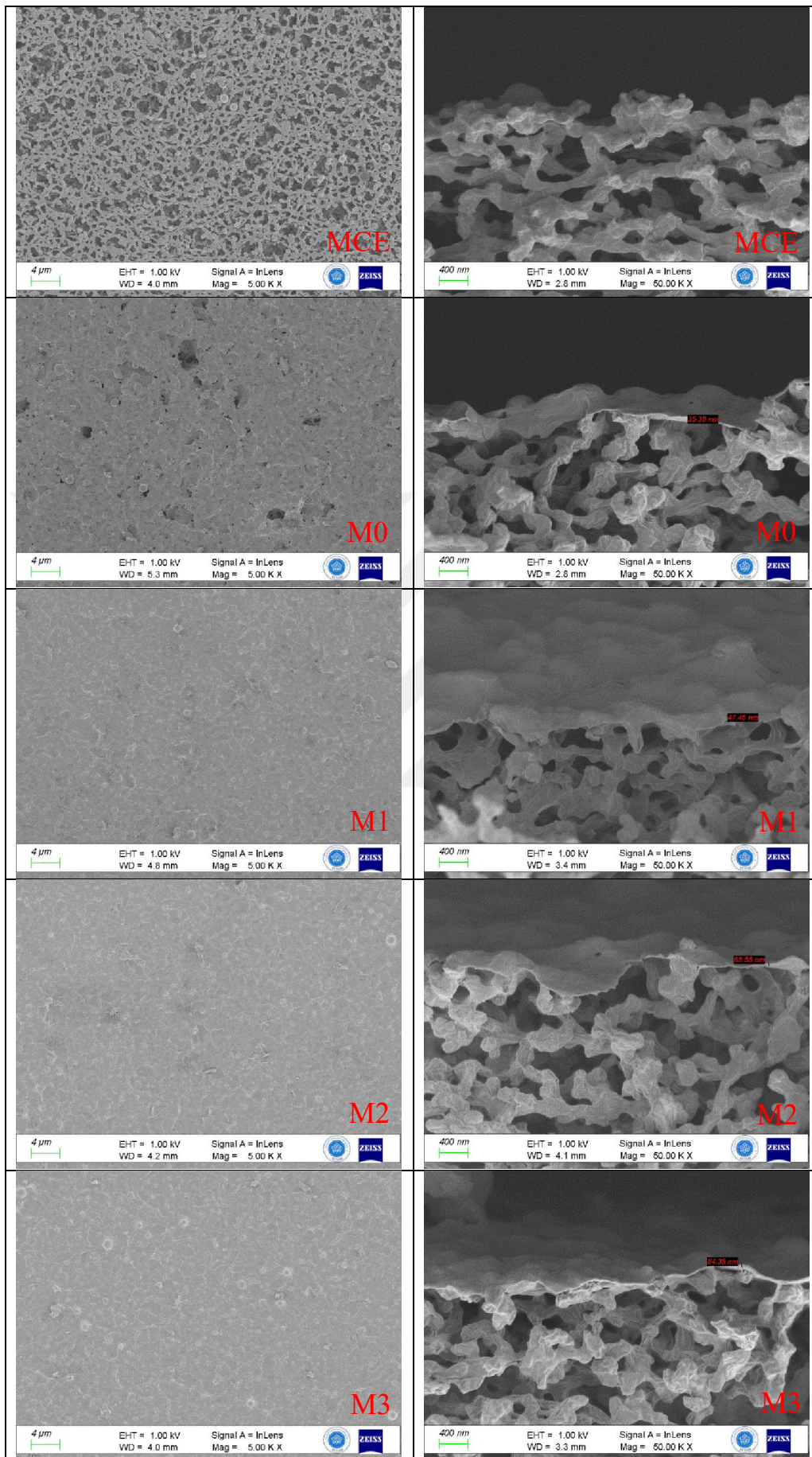
4.2.1. Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM) Analizi

MCE membranının ve MCE üzerinde biriktirilerek elde edilen rGO/β-CD membranların yüzey ve kesitsel FE-SEM görüntüleri Şekil 4.3'de verilmiştir. Şekil 4.3'de MCE yüzeyinin başlangıçta boşluklu yapıda olduğu görülmektedir. MCE üzerinde farklı miktarlarda hazırlanan M1, M2 ve M3 membranların rGO/β-CD tarafından yüzeylerinin tamamen kaplandığı görülmektedir. Ancak en az miktarda rGO/β-CD ile hazırlanan M0

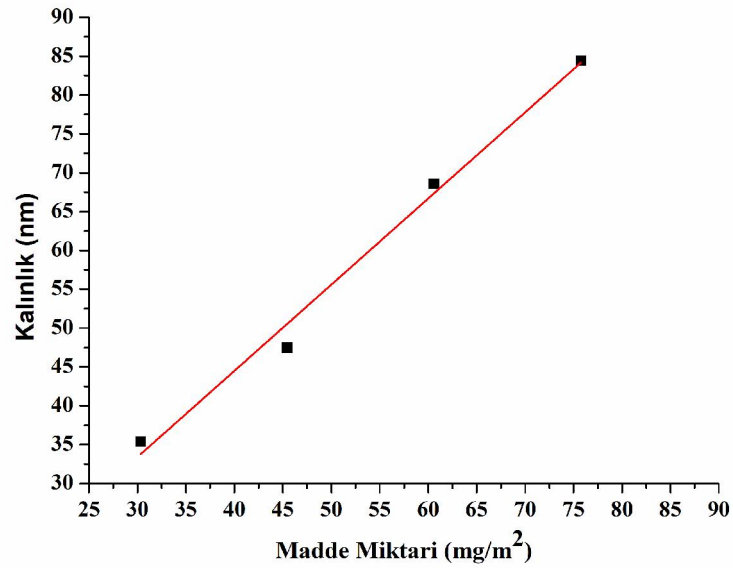
membranının yüzeyinde kaplanmanın tamamen olmadığı, boşluklar ve kusurların olduğu görülmektedir.

rGO/ β -CD membranların enine kesit görüntülemeleri alınarak membranların kalınlıkları belirlenmiştir. M0, M1, M2 ve M3 membranlarının kalınlıkları sırasıyla 35.38, 47.46, 68.55 ve 84.38 nm olarak ölçülmüştür. rGO/ β -CD membranlarının kalınlıklarının, başlangıç süspansiyonundaki rGO/ β -CD kütlesi ile doğrusal olarak arttığı Şekil 4.4'de gösterilmiştir. Bu da vakum filtrasyon basamağında rGO/ β -CD miktarı ile membran kalınlığının ayarlanabileceğini göstermektedir(Li ve diğ., 2019; Wang ve diğ., 2016).





Şekil 4.3. Membranların FE-SEM’de yüzey ve kesit görüntüleri



Şekil 4.4. Madde miktarı ile kalınlık arasındaki ilişki

4.2.3. Temas Açısı Ölçümleri

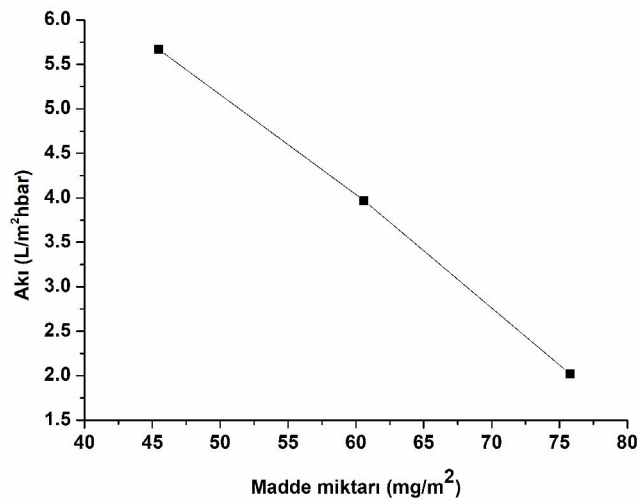
Temas açısındaki azalma membranın hidrofilikliğinde artışın olduğunu gösterir (Zinadini, Rostami, Vatanpour ve Jalilian, 2017). Hazırlanan rGO/ β -CD membranların yüzey hidrofilikleri temas açısı ölçümleri ile belirlenmiş olup; MCE için 23.25° ve M1, M2 ve M3 membranlar için sırasıyla 62.22° , 68.48° ve 72.16° olarak ölçülmüştür. Modifiye edilmemiş rGO membranın hidrofobik bir yüzeye sahip olduğu ve temas açısının 90° civarında olduğu belirtilmektedir (Lee ve diğ., 2016). Ölçümler sonucunda rGO/ β -CD membranların rGO membrana kıyasla daha hidrofilik yüzeye sahip olduğu görülmektedir. Bu durumun rGO'nun yapısına giren β -CD moleküllerinin hidrofilik grupları içermesinden kaynaklandığı belirtilmiştir (Chen ve diğ., 2013).

4.3. Membran Performanslarının Değerlendirilmesi

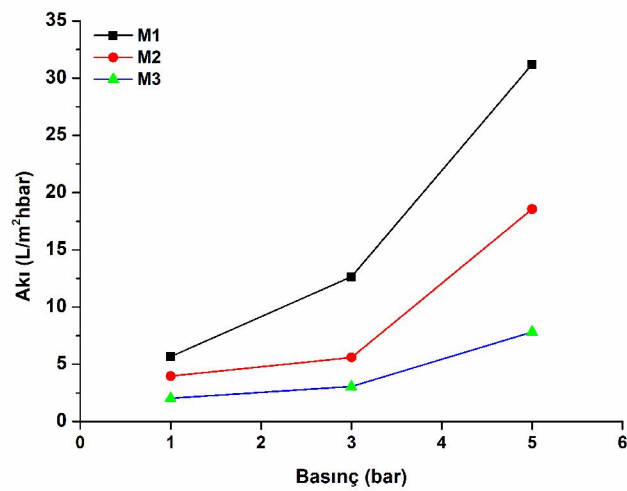
β -CD katkılı rGO membranların saf su akısına membran kalınlığı, basınç ve zamanın etkisi incelenmiştir.

4.3.1. Saf Su Akısı

Dead-end cell filtrasyon sistemi ile 1 bar uygulama basıncında gerçekleştirilen çalışmalarda M1, M2, M3 membranların akı değerlerinde azalmalar olduğu görülmüştür (Şekil 4.5). Membranların madde miktarı ve kalınlıklarındaki değişmelerin akıyı etkilediği bilinmektedir (Han ve diğ., 2013). Bu durum, artan membran kalınlığı ile saf su akısındaki azalmanın membran kalınlığına bağlı olarak artış gösteren kütle transfer direncinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Thebo ve diğ., 2018; J. Wang ve diğ., 2016b).

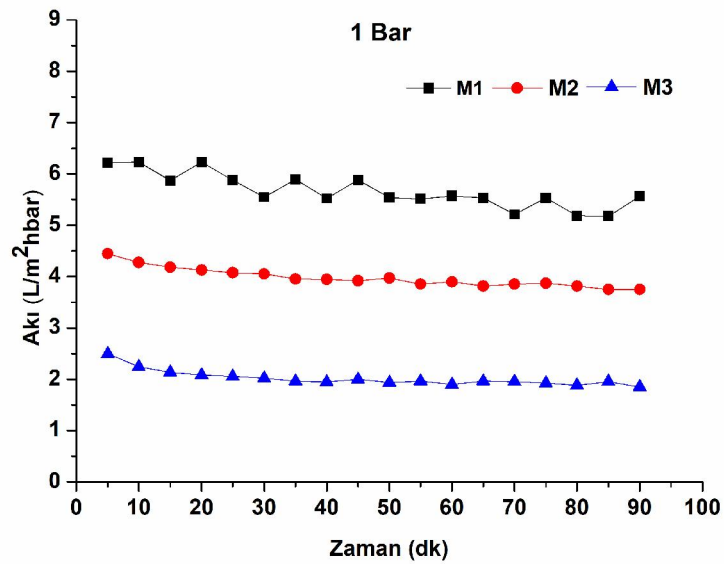


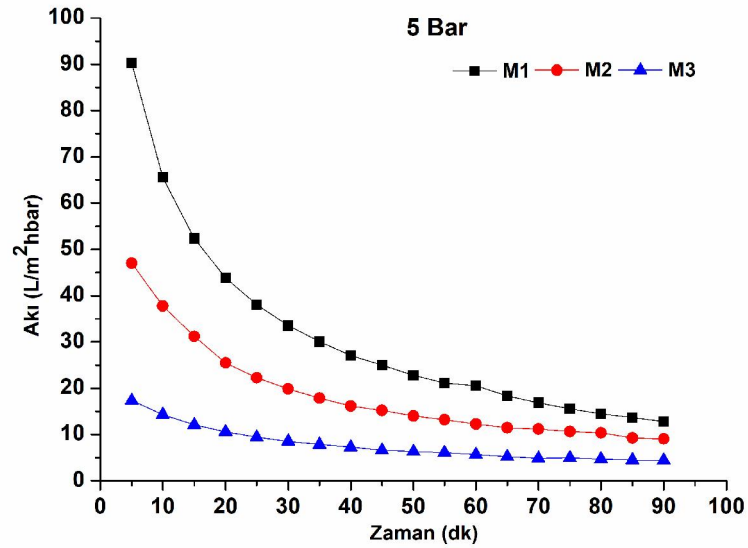
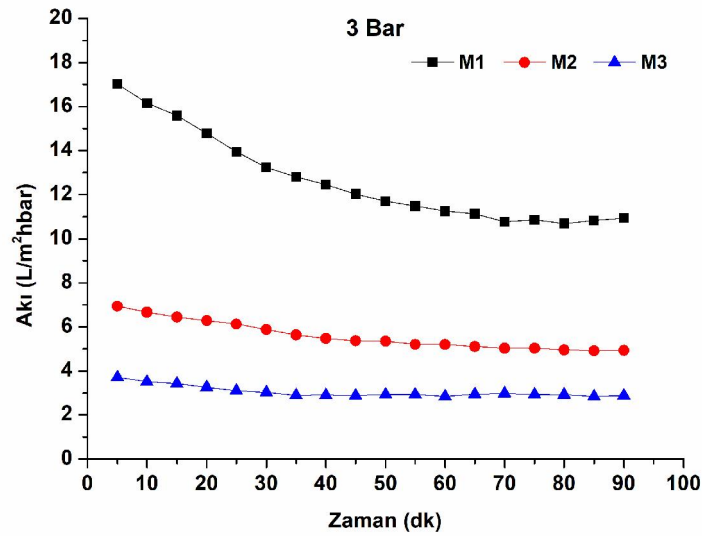
Şekil 4.5. Madde miktarı ile akı arasındaki ilişki



Şekil 4.6. Membranların farklı basınçlardaki akı değişimi

Membranların 1, 3 ve 5 bar basınçtaki saf su akısına basıncın etkisi incelenerek akı grafikleri Şekil 4.6.'da verilmiştir. Membranların 1 bar uygulama basıncındaki ortalama saf su akıları M1, M2, M3 membran için sırasıyla 5.67, 3.97 ve 2.02 L/m²hbar; 3 bar uygulama basıncındaki ortalama saf su akıları 12,65, 5.59, 3.05 L/m²hbar ve 5 bar uygulama basıncındaki ortalama saf su akıları 31.21, 18.57 ve 7.82 L/m²hbar'dır. Grafik incelendiğinde saf su akılarının çok yüksek değerlerde olmadığı bununla birlikte en yüksek akının her zaman en yüksek uygulama basıncı olan 5 bar basınçta ve en ince membran olan M1 membranda elde edildiği görülmüştür. Grafiklerden elde edilen sonuçlara göre her bir membranda uygulama basıncının artışı ile daha yüksek akı elde edilmiş olup bu sonuçlar Han ve ark.(2013), Li ve ark.(2020), Song ve ark.(2017) ile Lee ve ark.(2013) tarafından gerçekleştirilen çalışmalarla uyum içerisindedir. Aynı zamanda artan uygulama basıncı ile artış gösteren membran akısı Huang ve ark.(2013) tarafından gerçekleştirilen deneysel ve moleküler dinamik simülasyon çalışması ile de incelenmiş olup basınçla birlikte nanokanalların şekillerinde değişmelerin meydana gelerek gözenek boyutlarının genişlediği ve buna bağlı olarak da akının arttığı belirtilmiştir.





Şekil 4.7. Membranların saf su akılarının zamanla değişimi (farklı basınçlarda)

Hazırlanan membranların 90 dakika boyunca 1, 3 ve 5 bar uygulama basınçlarındaki saf su akı performansları Şekil 4.7’de verilmiştir. Şekil 4.7’deki grafikler incelendiğinde 90 dakika boyunca 1 ve 3 bar basınçtaki saf su akı performansının stabil olduğu ve hızlı akı düşüşlerinin olmadığı görülmüştür. Ancak 5 bar basınçtaki akı değerleri incelendiğinde filtrasyonun ilk 30 dakikası boyunca akının hızlı bir şekilde düştüğü, sonrasında stabil bir değere ulaştığı gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Han ve ark.(2013), Wei ve ark.(2016) Yang ve ark.(2017) tarafından yapılan çalışmalar ile uyum göstermektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında grafen türevlerinden grafen oksit(GO) ekonomik ve çevre dostu üretim teknikleri kullanılarak sentezlenmiş ve betasiklodekstrin(β -CD) malzemesi ile fonksiyonlandırılarak indirgenmiş grafen oksit betasiklodekstrin(rGO/ β -CD) kompozit malzemesi elde edilmiştir. GO ve rGO/ β -CD malzemelerinin yapısal karakterizasyonları Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi ve Raman spektroskopi teknikleri ile gerçekleştirilmiştir. Ardından elde edilen rGO/ β -CD maddesinin belirli oranlardaki sulu çözeltileri hazırlanıp vakum filtrasyon tekniği kullanılarak MCE destek membranı üzerinde biriktirilmesi sağlanmıştır. Hazırlanan membranların karakterizasyon işlemleri temas açısı ölçümü, alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu(FE-SEM) ile gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan membranlar dead-end cell filtrasyon sistemine yerleştirilerek saf su akısına kalınlık, basınç ve zamanın etkisi incelenmiştir.

Bu aşamada öncelikle MCE üzerinde biriktirilen rGO/ β -CD miktarının membranların akı performansına etkisine bakılmış ardından bütün membranların farklı basınçlardaki akı değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen veriler ışığında madde birikimine bağlı olarak artan membran kalınlığı ile akı arasında ters bir orantı olduğu belirlenirken basınç ile akı arasında doğru orantılı bir ilişki tespit edilmiştir. Buna göre hazırlanan membranlardan en ince olan M1 nolu membranın 5 bardaki uygulama basıncında 31.21 L/m²hbar akıya sahip olduğu tespit edilmiştir. En yüksek akının en ince membran kalınlığında gelmiş olması kütle transfer direncinin en az olmasından kaynaklanmakta iken en yüksek basınç değerinde yüksek akı gelmesi basınçla birlikte nanokanalların şekillerinde meydana gelen değişimlere atfedilmiştir. Aynı zamanda hazırlanan membranların her biri için farklı basınçlardaki zamana karşı akı grafikleri oluşturulduğunda bütün membranların en yüksek akı değerini 5 bar basınçta verdiği görülmekle birlikte bu basınçtaki akıların stabil ilerlemeyip keskin bir düşüşle ilk 30 dk'da azaldığı görülmüştür. Bununla birlikte 1 ve 3 bar uygulama basınçlarında saf su akılarının çok yüksek olmamasına karşın oldukça stabil olduğu görülmüştür.

6. KAYNAKLAR

- Aba, N.D.B., 2016. Development of graphene oxide hollow fibre membranes for solution-based applications. Doctoral Thesis, *Imperial College London*.
- Al-nafiey, A K.H., 2016. Reduced graphene oxide-based nanocomposites : Synthesis , characterization and applications. Doctoral dissertation, *Lille 1*.
- Alemdar, S., 2019. Grafen katkılı ultrafiltrasyon membranların hazırlanması ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, *Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Anonim, 2020a. Dünyadaki su. (<https://bilimgenc.tubitak.gov.tr/dergimiz/dunyadaki-su>), [Ziyaret tarihi: 22.11.2020]
- Anonim, 2020b. Kırılğan döngü: Suyun Sektörlere Göre Kullanım Oranları. [<https://sutema.org/kirilgan-dongu/suyun-sektorlere-gore-kullanim-oranlari.9.aspx>], [Ziyaret tarihi: 22.11.2020]
- Aslan, M., (2016). Membran teknolojileri (1. bs.). *Ankara: TC Çevre ve Şehircilik Bakanlığı*.
- Baker, R.W., 2012. Membrane technology and applications (2. bs.). *Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd*.
- Bunch, J. S., Verbridge, S. S., Alden, J. S., van der Zande, A. M., Parpia, J. M., Craighead, H. G. ve McEuen, P. L., 2008. Impermeable atomic membranes from graphene sheets. *Nano Letters*, 8(8), 2458–2462.
- Chen, M., Meng, Y., Zhang, W., Zhou, J., Xie, J. ve Diao, G., 2013. β -Cyclodextrin polymer functionalized reduced-graphene oxide: Application for electrochemical determination imidacloprid. *Electrochimica Acta*, 108, 1–9.
- Chen, X., Qiu, M., Ding, H., Fu, K. ve Fan, Y., 2016. Reduced graphene oxide nanofiltration membrane intercalated by well-dispersed carbon nanotubes for drinking water purification. *Nanoscale*, 8(10), 5696–5705.
- Chi, C., Wang, X., Peng, Y., Qian, Y., Hu, Z., Dong, J. ve Zhao, D., 2016. Facile preparation of graphene oxide membranes for gas separation. *Chemistry of Materials*, 28(9), 2921–2927.
- Davidovikj, D., 2018. Two-dimensional membranes in motion. *Delft University of Technology*.
- Edwards, R.S. and Coleman, K.S., 2013. Graphene synthesis: relationship to applications. *Nanoscale*, 5(1), 38–51.
- Eren, K., 2014. Fabrication and characterization of silver embedded polymeric membranes for water and wastewater treatment. Master Thesis, *Marmara University, Institute of science, İstanbul*.

- Fan, Y., 2017. Synthesis of graphene and graphene-based composite membrane. Dissertation Thesis, *University of Nebraska-Lincoln*, Lincoln.
- Fane, A. G. (Tony), Wang, R. ve Jia, Y., 2011. Membrane technology: past, present and future. L. K. Wang, J. P. Chen, Y.-T. Hung ve N. K. Shamma (Ed.), *Membrane and Desalination Technologies içinde*. Totowa, NJ: Humana Press.
- Fathizadeh, M., Tien, H. N., Khivantsev, K., Chen, J.-T. ve Yu, M., 2017. Printing ultrathin graphene oxide nanofiltration membranes for water purification. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(39).
- Galpaya, D., 2015. Synthesis, characterization and applications of graphene oxide-polymer nanocomposites. Doctoral Dissertation, *Queensland University of Technology, Science and Engineering Faculty*.
- Goenka, S., Sant, V. ve Sant, S., 2014. Graphene-based nanomaterials for drug delivery and tissue engineering. *Journal of Controlled Release*, 173(1), 75–88.
- Gönüldaş, H., 2017. Nanoparçacık ile fonksiyonelleştirilmiş pes/grafen oksitli kompozit membran sentezi ve antibakteriyel özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, *Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Mersin.
- Han, Y., Xu, Z. ve Gao, C., 2013. Ultrathin graphene nanofiltration membrane for water purification. *Advanced Functional Materials*, 23(29), 3693–3700.
- Hasar, H., Ürper, G. M., Güçlü, S. ve Koyuncu, İ., 2018. Membran prosesler. İ. Koyuncu (Ed.), *Su/Atıksu arıtılması ve geri kazanılmasında membran teknolojileri ve uygulamaları içinde* (ss. 59–99). Ankara.
- He, Y., Miao, J., Jia, Z., Tu, K., Yang, H., Chen, S., Zhang, R., 2019. Improving the anti-fouling property and permeate flux of hollow fiber composite nanofiltration membrane using β -cyclodextrin. *Scientific Reports*, 9(1), 1–10.
- Hu, M. ve Mi, B., 2013. Enabling graphene oxide nanosheets as water separation membranes. *Environmental Science & Technology*, 47(8), 3715–3723.
- Huang, H.-H., Joshi, R. K., De Silva, K. K. H., Badam, R. ve Yoshimura, M., 2019. Fabrication of reduced graphene oxide membranes for water desalination. *Journal of Membrane Science*, 572, 12–19.
- Huang, H., Song, Z., Wei, N., Shi, L., Mao, Y., Ying, Y., Peng, X., 2013. Ultrafast viscous water flow through nanostrand-channelled graphene oxide membranes. *Nature Communications*, 4(1), 1–9.
- Huang, H., Ying, Y. ve Peng, X., 2014. Graphene oxide nanosheet: an emerging star material for novel separation membranes. *J. Mater. Chem. A*, 2(34), 13772–13782.
- Jiang, D., Cooper, V. R. ve Dai, S., 2009. Porous graphene as the ultimate membrane for gas separation. *Nano Letters*, 9(12), 4019–4024.

- Joshi, R.K., Alwarappan, S., Yoshimura, M., Sahajwalla, V. ve Nishina, Y., 2015. Graphene oxide: the new membrane material. *Applied Materials Today*, 1(1), 1–12.
- Joshi, R. K., Carbone, P., Wang, F. C., Kravets, V. G., Su, Y., Grigorieva, I. V., Nair, R. R., 2014. Precise and ultrafast molecular sieving through graphene oxide membranes. *Science*, 343(6172), 752–754.
- Karlický, F., Kumara Ramanatha Datta, K., Otyepka, M. ve Zbořil, R., 2013. Halogenated graphenes: Rapidly growing family of graphene derivatives. *ACS Nano*, 7(8), 6434.
- Kebede, M. A. ve Imae, T., 2019. Nanoarchitectonics of low-dimensional materials. K. Ariga ve M. Aono (Ed.), *Advanced supramolecular nanoarchitectonics* içinde (1. bs., ss. 3–16).
- Kim, C., Hong, S., Li, R., Kim, I. S. ve Wang, P., 2019. Janus graphene oxide-doped, lamellar composite membranes with strong aqueous stability. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 7(7), 7252–7259.
- Kim, J., Cote, L. J., Kim, F., Yuan, W., Shull, K. R. ve Huang, J., 2010. Graphene oxide sheets at interfaces. *Journal of the American Chemical Society*, 132(23), 8180–8186.
- Kılıç, E., 2019. Grafen esaslı yeşil nanokompozitlerin hazırlanması, karakterizasyonu ve çeşitli uygulamalarda kullanılması. Doktora Tezi, *Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.
- Koçak, İ., 2007. Ters osmoz sistemi ile sudan borun uzaklaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.
- Köseoğlu, H., 2005. Hibrit siyanürleme ve yüksek basınçlı membran prosesiyle madencilik atıksularından gümüş geri kazanımı-sentetik su deneyleri. Yüksek Lisans Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen bilimleri enstitüsü*, Isparta.
- Koyuncu, İ. ve Taşdemir, R.Ş., 2018. Giriş. İ. Koyuncu (Ed.), Su/Atıksu arıtılması ve geri kazanılmasında membran teknolojileri ve uygulamaları içinde (1. bs., ss. 3–39). Ankara: Türkiye Çevre Koruma Vakfı.
<http://www.cevresehir Kutuphanesi.com/assets/files/slider/cilt-1.pdf> adresinden erişildi.
- Kubesa, O., 2017. Use of graphene for biosensors. Masaryk University, *Faculty Of Science Department Of Biochemistry*, Brno.
- Ladewig, B., Al-Shaeli ve Zemam, M. N., 2017. Fundamentals of membrane processes. *Fundamentals of Membrane Bioreactors* içinde (ss. 13–37). Singapore: Springer.
- Lee, A., Elam, J. W. ve Darling, S.B., 2016. Membrane materials for water purification: design, development, and application. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2(1), 17–42.
- Lee, B., Li, K., Yoon, H. S., Yoon, J., Mok, Y., Lee, Y., Kim, Y. H., 2016. Membrane of

- functionalized reduced graphene oxide nanoplates with angstrom-level channels. *Scientific Reports*, 6(1), 1–6.
- Lee, J., Chae, H. R., Won, Y. J., Lee, K., Lee, C. H., Lee, H. H., Lee, J. min. (2013). Graphene oxide nanoplatelets composite membrane with hydrophilic and antifouling properties for wastewater treatment. *Journal of Membrane Science*, 448, 223–230.
- Li, H., Song, Z., Zhang, X., Huang, Y., Li, S., Mao, Y., Yu, M., 2013. Ultrathin, molecular-sieving graphene oxide membranes for selective hydrogen separation. *Science*, 342(6154), 95–98.
- Li, Y., Yuan, S., Xia, Y., Zhao, W., Easton, C. D., Selomulya, C. ve Zhang, X., 2020. Mild annealing reduced graphene oxide membrane for nanofiltration. *Journal of Membrane Science*, 601, 117900.
- Li, Y., Zhao, W., Weyland, M., Yuan, S., Xia, Y., Liu, H., Zhang, X., 2019. Thermally reduced nanoporous graphene oxide membrane for desalination. *Environmental Science and Technology*, 53(14), 8314–8323. research-article.
- Liu, G., Jin, W. ve Xu, N., 2015. Graphene-based membranes. *Chemical Society Reviews*, 44(15), 5016–5030.
- Loh, K. P., Bao, Q., Ang, P. K. ve Yang, J., 2010. The chemistry of graphene. *Journal of Materials Chemistry*, 20(12), 2277–2289.
- Lyu, J., Wen, X., Kumar, U., You, Y., Chen, V. ve Joshi, R. K., 2018. Separation and purification using GO and r-GO membranes. *RSC Advances*, 8(41), 23130–23151.
- Ma, J., Ping, D. ve Dong, X., 2017. Recent developments of graphene oxide-based membranes: A review. *Membranes*, 7(3), 52.
- Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Tour, J. M., 2010. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*, 4(8), 4806–4814.
- Mathkar, A., 2013. Surface functionalization of graphene-based materials. <https://scholarship.rice.edu/handle/1911/72000> adresinden erişildi.
- Mohan, V.B., Lau, K. tak, Hui, D. ve Bhattacharyya, D., 2018. Graphene-based materials and their composites: A review on production, applications and product limitations. *Composites Part B: Engineering*, 142, 200–220.
- Nair, R.R., Wu, H.A., Jayaram, P.N., Grigorieva, I.V. ve Geim, A. K., 2012. Unimpeded permeation of water through helium-leak-tight graphene-based membranes. *Science*, 335(6067), 442–444.
- Özel, D.A., 2006. Türkiye’de ters osmoz ve nanofiltrasyon sistemleri ile içme ve kullanma suyu üretiminin maliyet analizi. Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*.

- Park, S., An, J., Jung, I., Piner, R. D., An, S. J., Li, X., Ruoff, R.S., 2009. Colloidal suspensions of highly reduced graphene oxide in a wide variety of organic solvents. *Nano Letters*, 9(4), 1593–1597.
- Pedersen, M.L.K. ve Jensen, T. R., 2016. Graphene oxide / titanium dioxide membranes. Master Thesis, *Aalborg Universitet Esbjerg*.
- Perreault, F., Fonseca de Faria, A. ve Elimelech, M., 2015. Environmental applications of graphene-based nanomaterials. *Chemical Society Reviews*, 44(16), 5861–5896.
- Qu, X., Alvarez, P. J. J. ve Li, Q., 2013. Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. *Water Research*, 47(12), 3931–3946.
- Roy, S.S., 2015. Synthesizing high-quality graphene membranes for engineering diffusion barriers.
<https://search.proquest.com/docview/1802883816?accountid=159111> adresinden erişildi.
- Sabir, A., Wasim, M., Shafiq, M. ve Jamil, T., 2019. Carbon nanotube and graphene oxide based membranes. S. Thomas, D. Pasquini, S.-Y. Leu ve D. A. Gopakumar (Ed.), *Nanoscale Materials in Water Purification* içinde (ss. 361–381). Elsevier.
- Saleh, T. A. ve Gupta, V. K., 2016. Membrane classification and membrane operations. *Nanomaterial and Polymer Membranes Synthesis, Characterization, and Applications* içinde (ss. 55–82).
- Sert, G., 2015. Membran biyoreaktör (mbr) prosesi ile arıtılan endüstriyel atık suların yeniden kullanımı için membran teknolojilerin uygulanması. Doktora Tezi, *Ege Üniversitesi, Fen bilimleri enstitüsü*, İzmir.
- Shao, C., Zhao, Y. ve Qu, L., 2020. Tunable graphene systems for water desalination. *ChemNanoMat*, 6(7), 1028–1048.
- Shen, J., Zhang, M., Liu, G. ve Jin, W., 2016. Facile tailoring of the two-dimensional graphene oxide channels for gas separation. *RSC Advances*, 6(59), 54281–54285.
- Singh, R., 2015. Membrane technology and engineering for water purification: application, systems design and operation (2. bs.). Colorado Springs, USA: Butterworth-Heinemann.
- Song, X., Zambare, R. S., Qi, S., Sowrirajalu, B. N. I. L., James Selvaraj, A. P., Tang, C. Y. ve Gao, C., 2017. Charge-gated ion transport through polyelectrolyte intercalated amine reduced graphene oxide membranes. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9(47), 41482–41495.
- Su, P., Wang, F., Li, Z., Tang, C. Y. ve Li, W., 2020. Graphene oxide membranes: controlling their transport pathways. *Journal of Materials Chemistry A*, 8(31), 15319–15340.
- Sun, P., Zhu, M., Wang, K., Zhong, M., Wei, J., Wu, D., Zhu, H., 2013. Selective ion

- penetration of graphene oxide membranes. *ACS Nano*, 7(1), 428–437.
- Tang, B. (2017). Reduced graphene oxide membranes: applications in fog collection and water purification. Doctoral Dissertation, *King Abdullah University of Science and Technology*, Kingdom of Saudi Arabia.
- Tewari, P.K., 2015. Nanocomposite membrane technology: Fundamentals and applications (1. bs.). Boca Raton: CRC Press.
- Thebo, K. H., Qian, X., Zhang, Q., Chen, L., Cheng, H. M. ve Ren, W., 2018. Highly stable graphene-oxide-based membranes with superior permeability. *Nature Communications*, 9(1), 1–8.
- Tsou, C. H., An, Q. F., Lo, S. C., De Guzman, M., Hung, W. S., Hu, C. C., Lai, J. Y., 2015. Effect of microstructure of graphene oxide fabricated through different self-assembly techniques on 1-butanol dehydration. *Journal of Membrane Science*, 477, 93–100.
- Uyak, V., Güçlü, S. ve Koyuncu, İ., 2018. Membranlar ve membranların sınıflandırılması. İ. Koyuncu (Ed.), *Su/Atıksu arıtılması ve geri kazanılmasında membran teknolojileri ve uygulamaları* içinde (1. bs., C. 1, ss. 39–59). Ankara: Türkiye Çevre Koruma Vakfı.
- Wang, J., Zhang, P., Liang, B., Liu, Y., Xu, T., Wang, L., Pan, K., 2016a. Graphene oxide as effective barrier on a porous nanofibrous membrane for water treatment. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(9), 6211–6218.
- Wang, J., Zhang, P., Liang, B., Liu, Y., Xu, T., Wang, L., Pan, K., 2016b. Graphene oxide as an effective barrier on a porous nanofibrous membrane for water treatment. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(9), 6211–6218.
- Wang, L., Wang, X., Zheng, R., Zhang, Y., Zi, Y. ve Huang, Y., 2018. A novel β - cyclodextrin functionalized reduced graphene oxide electrochemical sensor for blood glucose detection. *International journal of Electrochemical Science*, 13, 1594–1602.
- Wei, Y., Zhang, Y., Gao, X., Yuan, Y., Su, B. ve Gao, C., 2016. Declining flux and narrowing nanochannels under wrinkles of compacted graphene oxide nanofiltration membranes. *Carbon*, 108, 568–575.
- Xi, Y.-H., Hu, J.-Q., Liu, Z., Xie, R., Ju, X.-J., Wang, W. ve Chu, L.-Y., 2016. Graphene oxide membranes with strong stability in aqueous solutions and controllable lamellar spacing. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(24), 15557–15566.
- Xu, W. L., Fang, C., Zhou, F., Song, Z., Liu, Q., Qiao, R. ve Yu, M., 2017. Self-assembly: A facile way of forming ultrathin, high-performance graphene oxide membranes for water purification. *Nano Letters*, 17(5), 2928–2933.
- Xu, X., Zheng, X., He, F., Wang, Z., Subbaraman, H., Wang, Y., Chen, R. T., 2017. Observation of third-order nonlinearities in graphene oxide film at

- telecommunication wavelengths. *Scientific Reports*, 7(1), 1–7.
- Yang, E., Kim, C. M., Song, J. ho, Ki, H., Ham, M. H. ve Kim, I.S., 2017. Enhanced desalination performance of forward osmosis membranes based on reduced graphene oxide laminates coated with hydrophilic polydopamine. *Carbon*, 117, 293–300.
- Yang, T., Lin, H., Loh, K. P. ve Jia, B., 2019. Fundamental transport mechanisms and advancements of graphene oxide membranes for molecular separation. *Chemistry of Materials*, 31(6), 1829–1846. review-article.
- Ying, Y., Sun, L., Wang, Q., Fan, Z. ve Peng, X., 2014. In-plane mesoporous graphene oxide nanosheet assembled membranes for molecular separation. *RSC Advances*, 4(41), 21425–21428.
- Zhang, Y. ve Chung, T.-S., 2017. Graphene oxide membranes for nanofiltration. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 16, 9–15.
- Zinadini, S., Rostami, S., Vatanpour, V. ve Jalilian, E., 2017. Preparation of antibiofouling polyethersulfone mixed matrix NF membrane using photocatalytic activity of ZnO/MWCNTs nanocomposite. *Journal of Membrane Science*, 529, 133–141.
- Zulhairun, A. K., Abdullah, M. S., Ismail, A. F. ve Goh, P., 2019. Graphene and CNT technology. A. Basile, E. Curci ve Inamuddin (Ed.), *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes* içinde (ss. 3–26).

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Emine ÖZKAN
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Konya 1994
Telefon : 0531 942 19 58
Faks :
e-mail : 00emineozkan00@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Zeki Özdemir Lisesi, Meram, Konya	2013
Üniversite	: Necmettin Erbakan Üniversitesi	2017
Yüksek Lisans :		
Doktora :		

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2020	Necmettin Erbakan Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi(BİTAM)	Analiz personeli

UZMANLIK ALANI

YABANCI DİLLER

İngilizce
Arapça

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

YAYINLARR