

**GRAFEN OKSİT VE NANOSELÜLOZ  
KATKILI KİTOSAN ESASLI POLİMER  
MEMBRANLARIN GELİŞTİRİLMESİ VE  
ATIK SU ARITIMINDA KULLANILMASI**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Özge KURT**

**Eskişehir, 2018**

**GRAFEN OKSİT VE NANOSELÜLOZ KATKILI KİTOSAN ESASLI POLİMER  
MEMBRANLARIN GELİŞTİRİLMESİ VE ATIK SU ARITIMINDA  
KULLANILMASI**

**Özge KURT**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: Doç. Dr. Hande ÇELEBİ**

**Eskişehir**

**Anadolu Üniversitesi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Temmuz, 2018**

*Bu Tez Çalışması BAP Komisyonunca kabul edilen 1707F462 no.lu proje kapsamında desteklenmiştir.*

## JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Özge KURT'un "Grafen Oksit ve Nanoselüloz Katkılı Kitosan Esaslı Polimer Membranların Geliştirilmesi ve Atık Su Arıtımında Kullanılması" başlıklı tezi 19/07/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca, Kimya Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

<u>Jüri Üyeleri</u>	<u>Unvanı Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı)	: Doç.Dr. Hande ÇELEBİ	.....
Üye	: Doç.Dr. Abdullah Tuğrul SEYHAN	.....
Üye	: Dr.Öğr.Üyesi Zuhal AKYÜREK	.....

**Prof.Dr. Ersin YÜCEL**  
**Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü**

## ÖZET

### GRAFEN OKSİT VE NANOSELÜLOZ KATKILI KİTOSAN ESASLI POLİMER MEMBRANLARIN GELİŞTİRİLMESİ VE ATIK SU ARITIMINDA KULLANILMASI

Özge KURT

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Temmuz, 2018

Danışman: Doç. Dr. Hande ÇELEBİ

Kitosan, doğada bulunan kaynaklardan üretilen biyobozunur, biyouyumlu, toksik özellik göstermeyen doğal bir polimerdir. Bu çalışmada kitosan membranın mekanik özelliklerini ve atık sudaki Cu(II) ve Pb(II) ağır metal giderimi özelliğini arttırmak amacıyla, sentezlenen grafen oksit ve nanoselüloz katkısı uygulanmıştır. Kitosan ve kompozit membranların üretimi çözelti dökme yöntemiyle yapılmıştır. Hazırlanan kompozit membranlara çekme testi, TGA (Termogravimetrik Analiz), FTIR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi), XRD (X-Işını Difraksiyonu), temas açısı ölçümü ve SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) karakterizasyon yöntemleri uygulanmıştır. Ağır metal giderimi ise UV-VIS (Ultraviyole ve Görünür Işık) Spektrofotometresi ve ICP-OES (İndüktif Eşleşmeli Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi) yöntemleriyle incelenmiştir. Kitosan ve katkı malzemeleri arasındaki etkileşimler FTIR ve XRD ile, yüzey morfolojisi SEM ile başarılı bir şekilde gözlenmiştir. Grafen oksit katkısı ve çapraz bağlama işlemi ağır metal arıtımına olumlu etki etmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Kitosan, Polimer Membran, Ağır Metal Giderimi, Grafen Oksit, Nanoselüloz

## ABSTRACT

### DEVELOPMENT OF GRAPHENE OXIDE AND NANOCELLULOSE ADDITIVE CHITOSAN BASED POLYMER MEMBRANES AND USE IN WASTE WATER TREATMENT

Özge KURT

Department of Chemical Engineering Program

Anadolu University, Graduate School of Sciences, July, 2018

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Hande ÇELEBİ

Chitosan is a biodegradable, biocompatible, non-toxic natural polymer produced from the sources found in nature. In this work, the synthesized graphene oxide and nanocellulose additive was applied to increase the mechanical properties of chitosan membrane and to increase the Cu (II) and Pb (II) heavy metal removal properties in waste water. Chitosan and composite membranes were produced by solution casting method. TGA (Thermogravimetric Analysis), FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), XRD (X-Ray Diffraction), contact angle measurement and SEM (Scanning Electron Microscopy) characterization methods were applied to the prepared composite membranes. Heavy metal removal was investigated by UV-VIS (Ultraviolet and Visible Light) spectrophotometer and ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry) methods. Interactions between chitosan and additive materials were successfully observed with FTIR and XRD, surface morphology SEM. Graphene oxide addition and cross-linking affects heavy metal treatment positively.

**Anahtar Kelimeler:** Chitosan, Polymer Membrane, Heavy Metal Removal, Graphene Oxide, Nanocellulose

23/07/2018

## **ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ**

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilemeyen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Anadolu Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm.

Özge KURT

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
BAŞLIK SAYFASI.....	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLolar DİZİNİ.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xviii
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ.....	2
2.1. Kompozit Malzemeler.....	2
2.2. Polimerik Membranlar.....	3
2.3. Ağır Metal Kirliliği .....	5
2.3.1. Ağır metallerin giderilmesi için kullanılan yöntemler.....	5
2.3.2. Membran ayırma teknolojisi.....	6
2.4. Kitosan.....	7
2.4.1. Kitosan üretimi.....	7
2.4.2. Kitosanın fiziksel formları .....	8
2.4.3. Kitosanın kullanım alanları .....	9
2.5. Kitosanın Çapraz Bağlanması.....	10
2.6. Kitosarla Yapılmış Çalışmalar.....	11
2.7. Grafit, Grafen ve Grafen Oksit.....	12
2.8. Kitosan/Grafen Oksitle Yapılmış Çalışmalar.....	14

2.9. Nanoselüloz .....	15
2.10. Nanoselüloz Üretimi.....	15
2.11. Nanoselülozla Yapılmış Çalışmalar.....	16
2.12. Polimerlerin Karakterizasyonunda Kullanılan Yöntemler.....	17
2.12.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	17
2.12.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi ışın (FTIR) spektroskopisi.....	17
2.12.3. X-ışını difraksiyonu (XRD).....	17
2.12.4. Termal gravimetrik analiz (TGA) .....	18
2.12.5. Çekme testi.....	18
2.12.6. Temas açısı ölçümü.....	19
2.12.7. Tane boyutu dağılımı.....	20
2.12.8. Ultraviyole ve görünür ışık (UV-VIS) spektrofotometresi.....	21
2.12.9. İndüktif eşleşmeli plazma-optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) .....	21
2.12.10. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) .....	22
<b>3. DENEYSEL YÖNTEM .....</b>	<b>23</b>
3.1. Kullanılan Malzemeler.....	23
3.2. Grafen Oksit Sentezi.....	24
3.3. Grafen Oksit Karakterizasyonu.....	25
3.3.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	25
3.3.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi ışın (FTIR) spektroskopisi .....	26
3.3.3. X-ışını difraksiyonu (XRD) .....	26
3.3.4. Termal gravimetrik analiz (TGA) .....	27
3.3.5. Tane boyutu analizi .....	28
3.3.6. Ultraviyole ve görünür ışık (UV-VIS) spektrofotometresi .....	28
3.4. Nanoselüloz Üretimi.....	28
3.5. Nanoselüloz Karakterizasyonu.....	29

3.5.1. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM).....	29
3.6. Kompozit Membran Üretimi.....	30
3.7. Kompozit Membran Karakterizasyonu.....	32
3.7.1. Çekme testi .....	33
3.7.2. Temas açısı ölçümü .....	33
3.7.3. Ağır metal giderimi.....	34
<b>4. BULGULAR.....</b>	<b>35</b>
4.1. Grafen Oksit Bulguları.....	35
4.1.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	35
4.1.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi ışın (FTIR) spektroskopisi .....	35
4.1.3. X-ışını difraksiyonu (XRD) .....	36
4.1.4. Termal gravimetrik analiz (TGA) .....	37
4.1.5. Tane boyutu analizi .....	38
4.1.6. Ultraviyole ve görünür ışık (UV-VIS) spektrofotometresi .....	38
4.2. Nanoselüloz Bulguları.....	39
4.2.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi ışın (FTIR) spektroskopisi .....	39
4.2.2. X-ışını difraksiyonu (XRD) .....	40
4.2.3. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM).....	41
4.3. Kompozit Membran Bulguları.....	41
4.3.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	41
4.3.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi ışın (FTIR) spektroskopisi .....	42
4.3.3. X-ışını difraksiyonu (XRD) .....	45
4.3.4. Termal gravimetrik analiz (TGA) .....	46
4.3.5. Çekme testi .....	47
4.3.6. Temas açısı .....	49
4.3.7. Ağır metal giderimi.....	49

4.3.7.1. Ultraviyole ve görünür ışık (UV-VIS) spektrofotometresi.....	49
4.3.7.2. İndüktif eşleşmeli plazma-optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) .....	51
<b>5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>52</b>
<b>KAYNAKÇA.....</b>	<b>53</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>59</b>

## TABLULAR DİZİNİ

<b>Tablo 2.1.</b> <i>Membran işlemlerinin sınıflandırılması</i> .....	4
<b>Tablo 2.2.</b> <i>Metal uzaklaştırma işlemlerinin avantaj ve dezavantajları</i> .....	5
<b>Tablo 2.3.</b> <i>Kitosanın kullanım alanları</i> .....	10
<b>Tablo 3.1.</b> <i>Kullanılan malzemelerin özellikleri</i> .....	23
<b>Tablo 3.2.</b> <i>Hazırlanan membranların kütlece kompozisyonları</i> .....	31
<b>Tablo 4.1.</b> <i>Kitosan membranların temas açısı ölçümleri</i> .....	51
<b>Tablo 4.2.</b> <i>Kitosan membranların ICP sonuçları</i> .....	51

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Membran çalışma prensibi .....	6
Şekil 2.2. Kitinden kitosan eldesi .....	8
Şekil 2.3. Kitosan ve glutaraldehit arasında olası etkileşim .....	11
Şekil 2.4. Grafit (a), grafen (b) ve grafen oksitin (c) kimyasal yapısı .....	12
Şekil 2.5. Hummers metoduyla grafitten grafen oksit eldesi.....	13
Şekil 2.6. Grafen oksit ve kitosan arasındaki olası etkileşim .....	15
Şekil 2.7. Asit hidrolizi yöntemiyle selülozdan nanoselüloz üretimi.....	16
Şekil 2.8. Gerilme-gerinme eğrisinin.....	19
Şekil 2.9. Temas açısının şematik gösterimi .....	20
Şekil 2.10. ICP-OES cihazında atomlaşma ve uyarılma .....	21
Şekil 3.1. Grafen oksit sentezi.....	24
Şekil 3.2. Liyofilizatör cihazı.....	25
Şekil 3.3. Grafit ve grafen oksit tozları.....	25
Şekil 3.4. SEM cihazı.....	26
Şekil 3.5. FTIR cihazı.....	26
Şekil 3.6. XRD cihazı.....	27
Şekil 3.7. Termal gravimetrik analiz cihazı (TGA).....	27
Şekil 3.8. Tane boyutu ölçüm cihazı .....	28
Şekil 3.9. UV-VIS spektrofotometre .....	28
Şekil 3.10. Nanoselüloz üretimi.....	29
Şekil 3.11. Manyetik karıştırıcı.....	30
Şekil 3.12. Santrifüj cihazı.....	30
Şekil 3.13. Homojenizatör.....	31
Şekil 3.14. Sonikatör.....	32
Şekil 3.15. Membranlar.....	32
Şekil 3.16. Membranların glutaraldehit ile çapraz bağlanması.....	32
Şekil 3.17. Çekme testi cihazı.....	33
Şekil 3.18. Temas açısı ölçüm cihazı.....	33
Şekil 3.19. Membran tutucu .....	34
Şekil 4.1. Grafit (a,b) ve grafen oksitin (c,d) SEM görüntüleri .....	35
Şekil 4.2. Grafit ve grafen oksitin FTIR spektrumları.....	36
Şekil 4.3. Grafit ve grafen oksitin XRD spektrumları.....	37

Şekil 4.4. Grafit ve grafen oksitin TGA termogramları.....	37
Şekil 4.5. Grafit ve grafen oksitin TGA termogramları.....	38
Şekil 4.6. Grafit ve grafen oksitin Tane boyutu dağılımları.....	38
Şekil 4.7. Grafit ve grafen oksitin UV-VIS spektrumu.....	39
Şekil 4.8. Mikrokristalin selüloz ve nanoselülozun FTIR spektrumu.....	40
Şekil 4.9. Mikrokristalin selüloz ve nanoselülozun XRD spektrumu.....	40
Şekil 4.7. Nanoselülozun TEM görüntüsü .....	41
Şekil 4.8. Saf kitosan (a,b), kitosan/grafen oksit (c,d), kitosan/grafen oksit/nanoselüloz (e,f) numunelerinin SEM görüntüleri .....	42
Şekil 4.9. Kitosan/grafen oksit membranların FTIR spektrumları.....	43
Şekil 4.10. Kitosan/grafen oksit/nanoselüloz membranların FTIR spektrumları.....	44
Şekil 4.11. Çapraz bağlı membranların FTIR spektrumları.....	44
Şekil 4.12. Çapraz bağlı membranların FTIR spektrumları.....	45
Şekil 4.13. Membranların XRD spektrumları.....	45
Şekil 4.14. Çapraz bağlı membranların XRD spektrumları.....	46
Şekil 4.15. Membranların TGA termogramları.....	47
Şekil 4.16. Membranların TGA termogramları.....	47
Şekil 4.17. Membranların çekme dayanımları .....	48
Şekil 4.18. Membranların Young modülleri .....	48
Şekil 4.19. Membranların kopmada uzamaları.....	48
Şekil 4.20. Kitosan membranın temas açısı görüntüsü a) C, b) C1GO, c) C5CNW0,5GO .....	49
Şekil 4.21. Kitosan membranların % Cu(II) uzaklaştırması.....	50
Şekil 4.22. Kitosan membranların % Pb(II) uzaklaştırması.....	50

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A <sub>0</sub>	: Numunenin başlangıçtaki enine kesit alanı
C	: Kitosan
CNW	: Nanoselüloz
cr	: Çapraz bağlama
Cu	: Bakır
D	: Diyaliz
dp	: Gözenek çapı
ΔL	: Ölçü boyutundaki değişim
E	: Elastik modülü
ED	: Elektrodializ
F	: Çekme kuvveti
FIR	: Uzak dalga boylu kızıl ötesi
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi ışın
GO	: Grafen Oksit
GS	: Gaz ayırma
ICP-OES	: İndüktif Eşleşmeli Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi
L <sub>0</sub>	: Başlangıç ölçü uzunluğu
MF	: Mikrofiltrasyon
MIR	: Orta dalga boylu kızıl ötesi
NF	: Nanofiltrasyon
NIR	: Yakın dalga boylu kızıl ötesi
Pb	: Kurşun
PV	: Pervaporasyon
RO	: Ters Ozmoz

S	: Nominal gerilme
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
TGA	: Termogravimetrik analiz
UF	: Ultrafiltrasyon
UV-VIS	: Ultraviyole ve Görünür Işık Spektrofotometresi
XRD	: X-ışını difraksiyonu

## 1. GİRİŞ

Fosil yakıtların hızla tükenmesi ve ekolojik kaygılar, yeni biyokompozitlerin gelişmesine neden olmaktadır. Biyokompozitler, malzeme bilimi, canlı bilimi ve nanoteknoloji alanlarında kullanılan yeni nesil kompozit malzemelerdir. Selüloz, nişasta gibi yenilenebilir kaynaklardan üretilen çoğu biyokompozit, petrol kaynaklarından tasarruf etmek ve çevrenin korunması için önemli olduğu düşünülmektedir [1].

Petrol kaynaklı ürünlere alternatif olarak kullanılan polimer malzemeler arasında, biyouyumluluk, biyobozunurluk, antibakteriyel özellikler ve çoklu fonksiyonel gruplar gibi benzersiz özelliklerinden dolayı, kitosan dikkatleri üzerine çekmektedir. Bir polisakkarit olan kitosan, genellikle yeryüzünde en bol bulunan doğal polimerlerden biri olan ve kabuklu deniz canlılarından elde edilen kitinin alkali deasetilasyonu ile elde edilmektedir. Kitosan, kontrollü ilaç salınımı, biyosensör, biyolojik mühendislik, katalizörler, pervaporasyon, ambalajlama ve membran ayırımı gibi uygulamalarda onlarca yıldır geniş çapta araştırılmakta ve kullanılmaktadır. Bununla birlikte, saf kitosanın mekanik özellikleri, bu uygulamalar için kriterleri karşılayacak kadar iyi değildir. Bu nedenle, kitosanın mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi yönünde araştırmalar yapılmaktadır [1,2].

Nanokil, nanoselüloz, karbon nanotüp gibi katkı malzemeleri kitosanın mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi yönünde başarılı olmuştur. Grafen oksit, kitosan gibi polimerlere çözelti karıştırma yoluyla başarılı bir şekilde ilave edilmiştir ve yeni bir takviye dolgu maddesi olduğu kanıtlanmıştır. Bu kompozitlerin biyomateryaller olarak umut verici yeni uygulama alanlarına sahip olabileceği ortaya çıkmıştır [3].

Kitosan ve grafen oksit arasındaki güçlü hidrojen bağları ve elektrostatik çekim, mükemmel mekanik ve termal özelliklere sahip, kararlı ve biyo-uyumlu kompozitler oluşturur. Bu özellikler bu kompozitleri, doku mühendisliği, ilaç iletimi, sensörler, basınçlı su filtrasyon uygulamaları için kullanılabilir hale getirmektedir. Su arıtımı uygulamalarında, öncelikle, krom, bakır iyonları, diğer metal iyonları ve boya molekülleri gibi kirletici maddelerin uzaklaştırılması için bir adsorban olarak kullanılmaktadır [4].

## 2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

### 2.1. Kompozit Malzemeler

Kompozit, farklı özellik ve farklı şekillerdeki iki veya daha fazla bileşenden oluşan, çok fazlı bir malzeme olarak tanımlanabilir. Kompozit malzemeler, sadece orijinal bileşenin ana özelliklerini korumakla kalmaz, aynı zamanda orijinal bileşenlerin hiçbirine ait olmayan yeni özellikler de gösterir. Düşük ağırlık, yüksek yorulma dayanımı, yüksek özgül mukavemet, korozyon direnci ve hızlı montaj gibi avantajlarından dolayı tercih edilmektedir.

Havacılık ve uzay sektöründe, taşımacılık ve inşaat sektöründe, kimyasal korozyon ekipmanı ve elektrikli veya elektronik cihazlarda büyük miktarda kompozit malzeme kullanılmaktadır [5].

Kompozitler genellikle kullandıkları takviye türlerine göre sınıflandırılır. Bu takviyeler, onu bir arada tutan bir matris içine gömülür ve kompozitleri güçlendirmek için kullanılır. Kompozitler seramik, metal veya polimer bir matrise sahip olabilir. Metallerin, seramiklerin ve plastiklerin karakteristik özellikleri, atomik bağlarının farklı özellikleriyle açıklanabilir. Genel olarak, polimerler düşük mukavemete ve Young modülüne sahiptir, seramikler güçlü, sert ve kırılmandır, metaller ise iyi süneklikle birlikte ortalama bir güç ve modüle sahiptir, yani kırılma değildirler.

Polimer matris kompozitleri, matrisden çok daha güçlü ve sert olan fiberlerle takviye edilmiş termoset veya termoplastik matris reçinelerinden oluşur. Polimer matris kompozitleri oldukça ilgi çekicidir, çünkü sağlamlaştırılmamış polimerlerden veya geleneksel metallerden daha hafif, daha güçlü ve daha serttir; ayrıca, özelliklerinin ve formlarının, özel uygulamaların gereksinimlerini karşılamak üzere tasarlanabilmesi avantajı da vardır. Yüksek performanslı fiber takviyeleri, askeri ve havacılık kompozit uygulamalarında çokça ilgi görmektedir; bunlar karbon fiberler ve aramid gibi organik elyaflar, sıvı kristalin polimerler ve ultra yüksek molekül ağırlıklı polietilen olarak örneklendirilebilir.

Kompozit yapılarının özellikleri sadece fiber takviyelere değil, aynı zamanda polimer matrisine, fiber ile matris arasındaki ara yüzey özelliklerine ve kompoziti oluşturmak için kullanılan üretim işlemine bağlıdır [6].

Polimer matrisli kompozitler, bir organik polimer matrisi ile birbirine bağlanmış çeşitli kısa veya sürekli liflerden oluşur. Takviyenin öncelikle kırılma dayanıklılığını geliştirmek için kullanıldığı seramik matris kompozitlerin aksine, polimer matrisli

kompozitlerdeki takviye, sertlik ve yüksek mukavemet sağlar. Matrisin işlevi, lifleri birbirine bağlamak ve aralarındaki yük geçişini sağlamaktır [7].

## 2.2. Polimerik Membranlar

Membran, iki bölme arasında maddelerin taşınmasını düzenleyen, seçici bir bariyer görevi gören iki bitişik faz arasındaki bir ara-fazdır. Membran teknolojisinin kimya mühendisliğindeki diğer işlemlere kıyasla ana avantajı, membranın seçiciliğidir. Membran ayırma işlemi katkı gerektirmemesi, düşük sıcaklıklarda izotermal olarak işleyebilmesi ve diğer termal ayırma işlemlerine kıyasla düşük enerji tüketimine sahip olması avantajlarına sahiptir. Ayrıca, membran proseslerinin büyütülmesi, küçültülmesi ve diğer ayırma veya reaksiyon süreçlerine entegrasyonları da kolaydır.

Membran teknolojileri günümüzde büyük ölçekte endüstriyel olarak kullanılmaktadır. Tıptan kimya endüstrisine kadar oldukça farklı pazar alanı olan membranların en çok kullanıldığı alan tıbbi cihazlar ve su arıtmadır.

Membran prosesleri çok dikkatli bir şekilde tasarlanmalıdır, performans sınırları membranın kendisi tarafından açıkça belirlenir. Seramik, metal ve sıvı membranlar önemini koruduğu halde, membranların çoğu katı polimerlerden yapılırlar ve kullanımı her geçen gün artmaktadır. Genel olarak, bu, polimerlerin bariyer yapılarının ve özelliklerinin geniş değişkenliğinden kaynaklanmaktadır.

İlk üretilen polimer membranlar, farklı amaçlar için geliştirilmiş olan biyopolimerler (başlıca selüloz türevleri) veya sentetik polimerlerdir. Diğer taraftan yeni fonksiyonel polimer membranların (yeni nesil membranlar) geliştirilen özellikleri şunlardır:

- Polimer membran sentezi
- Yeni bariyer yapıları üretme veya mevcut bariyer yapısının modifikasyonu
- Membranlar için özel bariyer veya yüzey yapıları oluşturmak için kalıpların kullanılması
- Karışık matris veya kompozit membranların hazırlanması
- Membran imalatının minyatürleştirilmesinde polimerlerin geliştirilmesi veya işlenmesi.

Membran çeşitliliği göz önüne alındığında, ana sınıflama aşağıdaki gibidir:

- Membran malzemeleri: Organik polimerler, inorganik maddeler (oksitler, seramikler, metaller), karışık matris veya kompozit malzemeler.

- Membran kesiti: İzotropik (simetrik), bütünleşik anizotropik (asimetrik), çift veya çok katmanlı, ince tabakalı veya karışık matris kompozit.
- Hazırlık metodu: Polimerlerin faz ayrımı (faz dönüşümü), sol-jel işlemi, arayüz reaksiyonu, gerdirme, ekstrüzyon, iz-dağlama, mikro-imalat.

Membranların bariyer yapısı gözenek karakterlerine göre Tablo 2.1’de sınıflandırılmıştır [8].

**Tablo 2.1.** Membran işlemlerinin sınıflandırılması[8]

Membran bariyer yapısı	Membran geçiş gradiyenti		
	Derişim	Basınç	Elektriksel alan
Gözeneksiz	Pervaporasyon (PV)	Gaz ayırma (GS)	Elektrodiyaliz (ED)
		Ters Ozmoz (RO)	
Mikro gözenekli gözenek çapı $dp \leq 2$ nm	Diyaliz (D)	Nanofiltrasyon (NF)	
Mezoporoz gözenek çapı $dp = 2-50$ nm	Diyaliz (D)	Ultrafiltrasyon (UF)	Elektrodiyaliz
Makroporoz gözenek çapı $dp=50-500$ nm		Mikrofiltrasyon (MF)	

Diyaliz, kan detoksifikasyonu ve plazma ayrımı için (tıbbi cihazlar); ters ozmoz, içme suyu ve ultra saf su üretimi (su arıtımı); mikrofiltrasyon, parçacık uzaklaştırma ve steril filtrasyon; ultrafiltrasyon, ayırma ve saflaştırma işlemlerinde; gaz ayırma, hava ayırma veya doğal gaz arıtımı işlemlerinde kullanılmaktadır [8].

### 2.3. Ağır Metal Kirliliği

Pek çok endüstri, ağır metaller içeren büyük miktarda atık su üretmekte ve bu da çevrede ağır metallerin artmasına ve birikmesine neden olmaktadır. Ağır metal kirliliği, çok düşük derişimlerde bile insan sağlığına ve ekolojik sisteme zararlı etkileri nedeniyle ciddi bir sorun haline gelmektedir. Atık sulardaki kadmiyum, krom, civa, nikel, bakır ve kurşun gibi ağır metaller, kimyasal endüstriler tarafından tahliye edilmektedir. Ağır metal bileşiklerinin toksisitesi, insanlarda mesane, akciğer, deri ve prostat kanserinin

ilerletilmesindeki muhtemel rolleri nedeniyle küresel bir endişe kaynağı olmaktadır. Bakır, kanser, karaciğer hasarı, Wilson hastalığı, anemi, büyüme inhibisyonu ve insomniya hastalıklarına; kurşun ise böbrek hastalıkları, anemi, baş ağrısı, fetal beyin ve sinir sistemi zararlarına yol açmaktadır [9].

### 2.3.1. Ağır metallerin giderilmesi için kullanılan yöntemler

Ağır metallerin giderilmesinde, kimyasal çöktürme, iyon değişimi, çözücü ekstraksiyonu, elektrokimyasal arıtma, flotasyon, membran filtrasyonu, adsorpsiyon gibi fiziksel ve kimyasal yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin uygulamalarında farklı avantaj ve dezavantajlar vardır ve Tablo 2.2’de özetlenmiştir [9,10].

**Tablo 2.2.** Metal uzaklaştırma işlemlerinin avantaj ve dezavantajları[10]

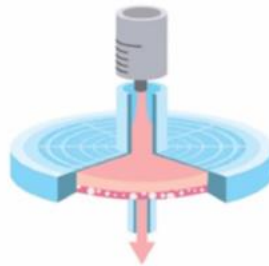
Metot	Avantaj	Dezavantaj
<b>Kimyasal Çöktürme ve Filtrasyon</b>	Basit Ucuz	Yüksek konsantrasyonlarda zor ayrılma Etkin değil Atık çamur oluşumu
<b>Elektrokimyasal Yöntemler</b>	Metali geri eldesi	Pahalı olması Sadece yüksek konsantrasyonlarda etkin olması
<b>Kimyasal Oksidasyon ve İndirgenme</b>	İnaktivasyon	Ortam hassasiyeti
<b>İyon Değişimi</b>	Etkin arıtım ve saf atık metalin geri kazanımı	Partiküllere hassas ve reçinelerin pahalı olması
<b>Buharlaştırma</b>	Saf atık elde etme	Fazla enerji gereksinimi Pahalı olması Atık çamur oluşumu
<b>Ters Osmos</b>	Geri dönüşüm için saf atık eldesi	Yüksek basınç, membran boyutu ve pahalı olması
<b>Adsorpsiyon</b>	Yüksek verim ve metalin geri kazanımı	Tüm metaller için uygulanamaması

### 2.3.2. Membran ayırma teknolojisi

Membran teknolojisi, su arıtımında yeni bir teknoloji olarak ortaya çıkmıştır. İnsanların sosyal, demografik ve endüstriyel evrimi ve genişlemesi nedeniyle, içilebilir saf su kaynaklarına olan ihtiyacı oldukça artmıştır. İnsan faaliyetleri pestisit, mineral, ilaç veya diğer kalıntıları suyun kalitesini etkilemekte ve kirliliğe sebep olmaktadır.

Böylece su arıtımı için yeni teknolojiler ve materyaller araştırılmaktadır. Polimerler membranlar, bu potansiyele sahip malzemelerdir ve membran teknolojisi, arındırma ve saflaştırmada kullanılabilir. Membran, belirli bir parçacık, molekül, kompleks karışımdan (veya çözültiden) iyonlar için seçici bir bariyer olarak tanımlanabilir. Polimerik bir membranın şeması Şekil 2.1’de gösterilmiştir. Besleme çözültisi (safsızlıkları içerir) membrandan geçer ve kirlilikler malzemenin yüzeyinde tutulur. Ayırma, gözeneklerin ortalama çapına bağlı olarak gerçekleşir. Belirli bir boyut üzerindeki maddelerin geçmesine izin vermez. Madde boyutlarına bağlı olarak, geleneksel filtrasyon, mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters ozmoz gibi membran işlemleri vardır. Su arıtımı açısından, her sürecin ana rolü aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Geleneksel filtrasyon membranları gözle görülebilir parçacıklar, kum parçacıkları gibi;
- Mikrofiltrasyon membranları boyutları ile parçacıkları ayırmak, mikroorganizmalar gibi 0.1 ila 10 m arasında;
- Ultrafiltrasyon ayrı ebatlı partikül parçacıkları, 10 ila 1000 Å arasında, makromoleküller veya kolloidler gibi;
- Nanofiltrasyon ve ters ozmoz membranları ayrı tuzlar ve iyonları ayırmakta kullanılır.



**Şekil 2.1.** Membran çalışma prensibi [11]

Ayırma performanslarını geliştirmek için, en önemli etkenlerden biri kompozit membran sentezidir. Polimere eklenen dolgu maddeleri, ayırma işleminde aktif rol oynar. Bu durumda membran, destek maddesi olarak, membran gözenekleri ise dolgu maddesinin aktif ayırma merkezlerine ulaşmasını kolaylaştırır. Ayırma işleminden sonra suda kalan iyonlar UV-VIS spektroskopisi ve ICP ile belirlenir [11].

## 2.4. Kitosan

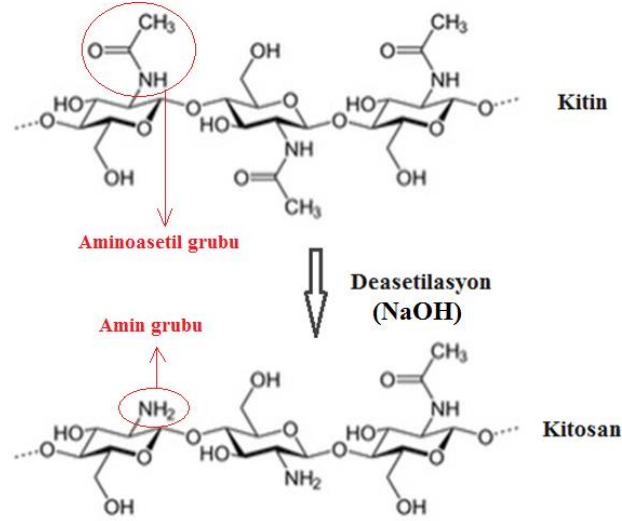
Kitosan, eklem bacaklıların ana maddesi olan kitinin başlıca türevidir. Kitosan kitinden deasetilasyonu ile elde edilir ve asidik ortamda çözünür. Kitin, selülozdan sonra doğada en fazla bulunan ikinci yenilenebilir polimerdir ve doğada genellikle, deniz yosunu, tek hücreli, selentere, yumuşakça, eklembacaklı, bakteri, mantar, böcek ve bazı bitkilerde bulunur. En zengin kitin kaynakları ise; yengeç, karides, istakoz ve kerevit (tatlı su istakozu) kabuklarıdır [12].

### 2.4.1. Kitosan üretimi

Canlıların kabukları mevsime ve türlere göre değişiklik göstermekle birlikte genellikle % 20-30 kitin, % 30-40 protein ve % 30-50 kalsiyum karbonat içerirler. Kitin izolasyonu kabukta bulunan diğer maddelerin uzaklaştırılması ile gerçekleştirilmektedir. Kitin eldesi için yapılan işlemler dört ana basamak altında toplanabilir:

1. Kabukların hazırlanması
2. Demineralizasyon (Minerallerin uzaklaştırılması)
3. Deproteinizasyon (Proteinlerin uzaklaştırılması)
4. Dekolorasyon (Pigmentlerin uzaklaştırılması) [12]

Elde edilen kitin 60 ila 150°C sıcaklık aralığında farklı zamanlarda %50 (w/v) sodyum hidroksit (NaOH) ile işleme sokulur (deasetilasyon). Kitinin yapısında bulunan aminoasetil gruplarından asetil grubu uzaklaştırılır, böylece geride sadece amin grubu kalır ve kimyasal yöntemle kitosan elde edilir (Şekil 2.2). Kitosan %2'lik asetik asit çözeltisi ile ekstrakte edilip ardından filtre edilmekte, distile suda çöktürülüp kurutulmakta ve depolanmaktadır [13].



Şekil 2.2. Kitinden kitosan eldesi [13]

#### 2.4.2. Kitosanın fiziksel formları

Kitosan, ticari uygulamalar için oldukça uygun bir biyopolimerdir. Bu biyopolimerin, biyobozunur, biyouyumlu, antimikrobiyal aktiviteye sahip olması, toksik olmaması, kimyasal ve fiziksel özellikleri nedeniyle sıklıkla kullanılmaktadır. Ayrıca, uygun teknolojik yöntemler ile çok çeşitli fiziksel formlara dönüştürülebilmesi büyük avantaj sağlamaktadır [14].

Kitosan, reçine, mikroküre, jel, hidrojel, membran/film, lif, mikropartikül, nanopartikül gibi birçok forma getirilebilmektedir. Fiziksel formlar, özel uygulamalar için gerekli olan sistemin ihtiyacına göre seçilmektedir. Bu formlar, farklı sentez metotları ile sentezlenebilmektedir. Hangi metodun kullanılacağı, uygulamanın özellikleri, son ürünün termal ve kimyasal kararlılığı ve tekrar üretilebilirliği gibi faktörlere bağlıdır [14,15].

Hidrojeller, çok miktarda suyu absorbe edebilen üç boyutlu, hidrofilik polimer ağlarından oluşmaktadır. Bu maddeler yumuşak, esnek yapıda ve büyük miktarda su içermektedir. Kitosan hidrojelleri, iyonik, kovalent ve kovalent olmayan çapraz bağlama yöntemleriyle sentezlenebilmektedir. Hidrojeller, biyomedikal, ilaç ve çevre endüstrileri gibi çeşitli alanlarda potansiyel uygulama için ilginç özellikleri nedeniyle önemli bir polimerik malzeme sınıfıdır.

Kitosan jelleri, bazik ortamda çöken ve suda çözünmeyen kompleksleri oluşturan viskoz çözelti oluşturmak için organik çözeltilerin sulu çözeltilerinde kitosanın çözülmesiyle elde edilir. Kitosan jellerini hazırlamak için çözücü buharlaştırma, çapraz

bağlama ve nötralizasyon gibi yöntemler kullanılmaktadır. Kitosanın molekül ağırlığı, deasetilasyon derecesi, çözücü tipi ve hazırlama yöntemi jel oluşumu üzerindeki etkili parametrelerdir.

Kitosan filmleri, homojen, esnek, şeffaf ve iyi bir oksijen bariyeri özelliğine sahiptir ve genellikle kitosan çözeltilisinden çözücü uçurma yöntemiyle hazırlanmaktadır. Kitosan filmlerinin özellikleri molekül ağırlığı, kitosan kaynağı, deasetilasyon derecesi, film oluşturma yöntemi, amin grubu üreten mekanizma ve çözücü türü gibi özelliklere bağlı olarak değişmektedir. Filmler, belli bir süre çapraz bağlayıcı çözeltisiyle (glutaraldehit, tripolifosfat gibi) işlem görerek çapraz bağlanmaktadır. Kitosan filmlerde, çapraz bağlayıcı konsantrasyonuna bağlı olarak, filmlerin su tutma kapasitesi ve filmlerden etkin madde salınımı değişim göstermektedir.

Kitosan lifleri, kitosan ile karşılaştırıldığında mekanik özelliklerinin üstünlüğü gibi avantajlara sahiptir. Üretim maliyetleri yüksektir, kitosanın çözünürlüğü, kimyasal modifikasyonları değişkenlerine bağlı olarak farklı özelliklerde üretilebilir.

Süngerler, polimer dispersiyonları veya çözeltilerinin gözenekli yapının oluşması ve korunması için kurutulması (liyofilizasyon) ile oluşan kserojeller (kuru jeller) olarak tanımlanmaktadır. Düşük ağırlık/hacim oranına sahip süngerler biyomedikal ve farmasötik alanda, kontrollü ilaç taşıyıcı sistemlerde matris olarak, yara bandı olarak, doku mühendisliği alanında önem kazanmaktadır. Kitosan süngerlerin düşük toksisite, mekanik özellikleri ve içerdiği maddelerin biyorezorpsiyon kapasiteleri nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır [14,16].

#### **2.4.3. Kitosanın kullanım alanları**

Biyouyumlu, biyobozunur, yenilenebilir, film oluşturma özelliğe sahip olması, toksik olmaması, biyolojik toleransa ve yara iyileşme özelliğine sahip olması, bakterilere, virüslere, mantarlara karşı etkili olması sebebiyle kitosan, gıda, kozmetik, biyomedikal ve eczacılık gibi oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptir. Tablo 2.3'te kitosanın kullanım alanları özetlenmiştir [17].

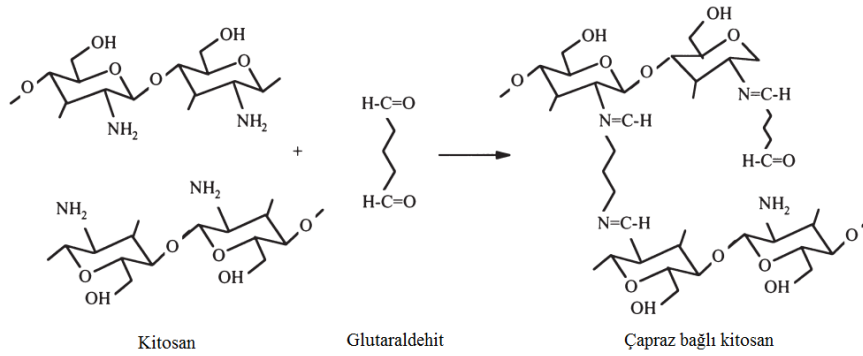
**Tablo 2.3.** *Kitosanın kullanım alanları [17]*

<b>Kullanım Alanı</b>	<b>Uygulama</b>
Tarım	Bitkilerde savunma mekanizması
	Bitki büyümesinin hızlandırılması
	Tohum kaplama, donmaya karşı koruma
	Gübrelerin zamanla salınımı
	Toprak besini
Su ve atık arıtımı	Su temizliği (içme suyu, havuz suyu)
	Metal iyonlarının giderimi
	Ekolojik polimer olması (sentetik polimer kullanımını azaltır)
	Kokuları azaltır
Yiyecek ve içecekler	İnsan tarafından sindirilemez (diyet lifi)
	Lipit bağlayıcı (kolesterolü azaltır)
	Koruyucu
	Soslar için koyulaştırıcı ve dengeleyici
	Koruyucu, fungistatik, antibakteriyel
	Meyve kaplayıcı
Kozmetik ve hijyen ürünleri	Cilt nemi koruma
	Akne tedavisi
	Saçın esnekliğini artırır
	Saçlarda statik elektriği azaltır
	Cilt tonu ayarlayıcı
	Ağız bakımı (diş macunu, sakız)
Biyoecezacılık	Bağışıklık sistemi ve anti-tümöral
	Hemostatik ve antikoagülan
	İyileşme, bakteriyostatik

## **2.5. Kitosanın Çapraz Bağlanması**

Kitosanın çapraz bağlanması veya diğer polimerlerle karıştırılması yoluyla modifikasyonu, pratik uygulamalar için, ilgili özelliklerin iyileştirilmesinde hem uygun hem de etkili bir yöntemdir. Birçok araştırma, çapraz bağlama yöntemi ile kitosanın özelliklerini geliştirmeye odaklanmıştır. Çapraz bağlama, genellikle kitosandaki aminogruplar ile, aldehit grupları, asit grupları ve çapraz bağlanma reaktiflerinin epoksi grupları gibi aktif gruplarının reaksiyonu ile ilgilidir. Bazı metal iyonları da, kitosanın amino grupları ile bağlantı oluşturabildikleri için çapraz bağlayıcı reaktifler olarak kullanılabilir.

Genel olarak çapraz bağlama işlemi, membranları sülfürik asit, aldehitler veya metaller gibi çapraz bağlama reaktifleri olan bir çözelti banyosuna daldırılarak gerçekleştirilir. Membranlar, kitosanın asidik ortamda çözülerek hazırlandığı için, fazla asitlerin uzaklaştırılması gerekir, çünkü asitli membran, su içinde stabil değildir ve hatta suda çözünebilir. Bu nedenle çoğunlukla alkali uygulama yapılır. Glioksal, glutaraldehit, sitrik asit, Dimetiloldihidroksietilen üre gibi çapraz bağlayıcılar arasından glutaraldehit, kitosan üzerinde en çok çalışılan çapraz bağlayıcıdır ve Şekil 2.3'te glutaraldehit ile çapraz bağlama işleminde olası moleküller arası etkileşim gösterilmiştir. Kitosanda bulunan amin grubuyla (-NH<sub>2</sub>) glutaraldehitte bulunan aldehit grubu (H-C=O) etkileşimi sonucunda C=N bağının oluştuğu görülmektedir [18].



**Şekil 2.3.** Kitosan ve glutaraldehit arasında olası etkileşim [19]

## 2.6. Kitosanla Yapılmış Çalışmalar

Kitosan, bazı geleneksel adsorbanlara göre reaktif hidroksil (OH) ve amino (NH<sub>2</sub>) gruplarının miktarına bağlı olarak, ağır metal iyonları için daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir.

Jiang ve arkadaşları, glutaraldehit ile çapraz bağlanmış kitosan küreler hazırlamış ve Cu(II) uzaklaştırılmasında yüksek performans sergilediğini görmüşlerdir. Wan Ngah ve arkadaşları, kitosan-zeolit kompozitlerini Cu(II) adsorpsiyonunda kullanmışlar ve Langmuir izotermine uyumlu olduğunu ortaya çıkarmışlardır [20].

McKay ve arkadaşları, kitosanın Hg(II), Cu(II), Ni (II) ve Zn (II) için adsorpsiyon kapasitesinin sırasıyla 815, 222, 164 ve 75 mg/g olduğunu bulmuştur.

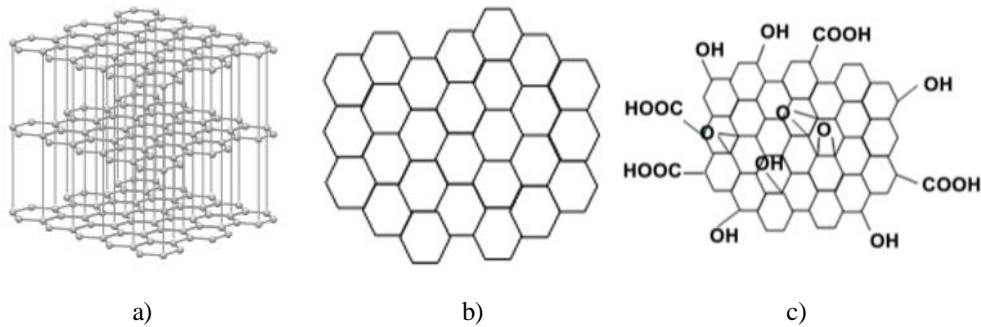
Paulino ve arkadaşları, pil imalatından çıkan atık sudaki Cu(II) ve Pb(II) iyonlarını uzaklaştırmak için çalışma yapmışlardır. En iyi adsorpsiyon değerleri, kitosanın sırasıyla %80 ve %92 deasetilasyon derecesinde elde edilmiştir [21].

## 2.7. Grafit, Grafen ve Grafen Oksit

Grafit karbon atomlarının üst üste yığılmış, geniş ve yassı levhalar oluşturacak biçimde, birbirlerine bağlanması ile oluşan bir karbon türüdür. Grafitteki karbon atomlarının meydana getirdikleri düzlem içerisinde bağlar kuvvetlidir ancak düzlemler arasındaki bağlar zayıftır [22]. Grafit, sıcaklıkla birlikte, mekanik özellikleri gelişen bir malzemedir. Isı ve elektriği oldukça iyi iletir. Bu nedenle, elektrot yapımında kullanılır [23].

Grafen ise grafitin düzlemsel yapısına denir ve hekzagonal yapı içerisinde düzenli karbon atomlarının  $sp^2$  hibritleşmesi yaptığı tek katmanlı bir nanoparçacıktır. İki boyutlu, tek atom kalınlığında ve kuvvetli bağ yapısı sayesinde, çok iyi elektriksel, elektrokimyasal, optik, termal ve mekanik özelliklere sahiptir. Bu önemli özellikleri ile grafen materyali, termal ve elektriksel iletkenliğinde, nanokompozitleri güçlendirmede, saydam iletken filmlerde, ultra ince karbon filmlerde, elektronik devrelerde, kimyasal ve biyosensörlerde, ilaç ve gen salınım araçlarında, ağır metalleri uzaklaştırmada, nanoelektronikte, ekranlar için saydam ve esnek elektrotlarda, enerji depolama cihazlarında uygulama alanları bulmaktadır.

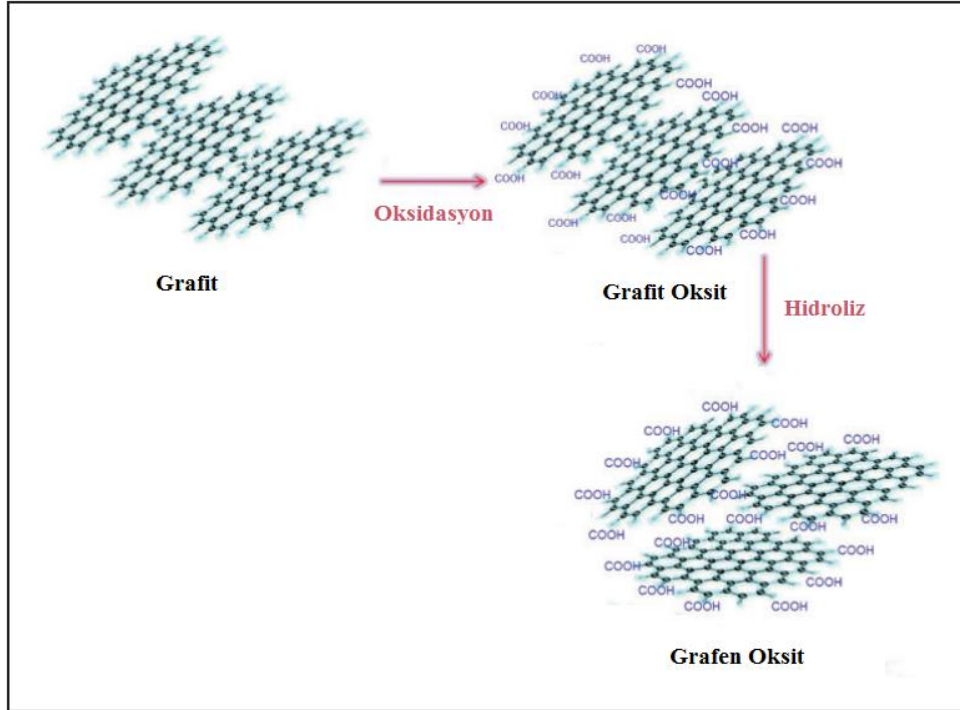
Grafenin aksine, yapısında çeşitli oranlarda karbon, oksijen ve hidrojen bulunduran grafen oksitin (GO), çözeltilerde kolaylıkla dağılabilmesi, dielektrik özelliği, şeffaflığı, elektronik özelliklerinin ayarlanabilir olması ve üstün mekanik özellikleri sebebiyle kullanım alanları gün geçtikçe genişlemektedir. Diğer yandan hidrofilik özellikli olan grafen oksit,  $sp^2$  bağlarının bozulması sebebiyle elektriksel iletkenlik açısından yalıtkandır. Şekil 2.4'te grafit ve grafen oksitin kimyasal yapıları verilmiştir [24].



Şekil 2.4. Grafit (a), grafen (b) ve grafen oksitin (c) kimyasal yapısı [24,25]

Grafen oksit, 19.yy başlarından bu yana Brodie, Staundenmaier, Offeman ve Hummers yöntemleri ile sentezlenmektedir. Bu yöntemler, kuvvetli asit ve oksidantlar ile grafitin oksidasyonu işlemine dayanmaktadır. Ancak, grafen oksit üretim yöntemlerinde toksik kimyasallar kullanılmakta ve proses esnasında zehirli gaz ortaya çıkmaktadır. Hummers metodunda ise grafit, potasyum permanganat gibi kuvvetli oksidasyon ajanları ve yüksek konsantrasyonlu sülfürik asit ile reaksiyona sokulmaktadır.

Hummers metodu ile oksidasyondan sonra epoksit ve hidroksil fonksiyonel gruplar, zayıf bağ yapılı grafit tabakaları arasına yerleşmektedir. Su ve oksijen içeren fonksiyonel gruplar, karıştırma işlemi ile tabakalar arasına girdirilerek kuvvetli etkileşim kurdurulur ve tabakaların birbirinden uzaklaştırılması sağlanır. Böylece hidrofobik olan grafit, hidrofilik ve dağılma gösteren grafen oksite dönüşmüş olur (Şekil 2.5) [22].



Şekil 2.5. Hummers metoduyla grafitten grafen oksit eldesi [25]

Grafen oksit, elektronik cihazlarda, kimyasal sensör, biyosensör, dokunmatik ekranlarda, yakıt hücreleri, güneş hücreleri, enerji depolama cihazı olarak, biyomedikal

uygulamalarda, su arıtımında, kaplama teknolojisinde ve kompozit olarak kullanım alanı bulmaktadır [26].

## **2.8. Kitosan/Grafen Oksitle Yapılmış Çalışmalar**

Günümüzde, çeşitli grafen oksit katkılı polimerik kompozit membranlar geliştirilmekte ve su geçirgenliği, seçicilik gibi performanslar sunulmaktadır. Polimerik membranları modifiye etmek için iki yöntem geliştirilmiştir. İlk yöntemde, grafen oksit, membran üretimi sırasında doğrudan polimerik çözeltiler içine dahil edilir. İkinci yöntemde ise, grafen oksit, yüzey modifikasyon tekniği ile polimerik membranları işlevselleştirmek için kullanılır [27].

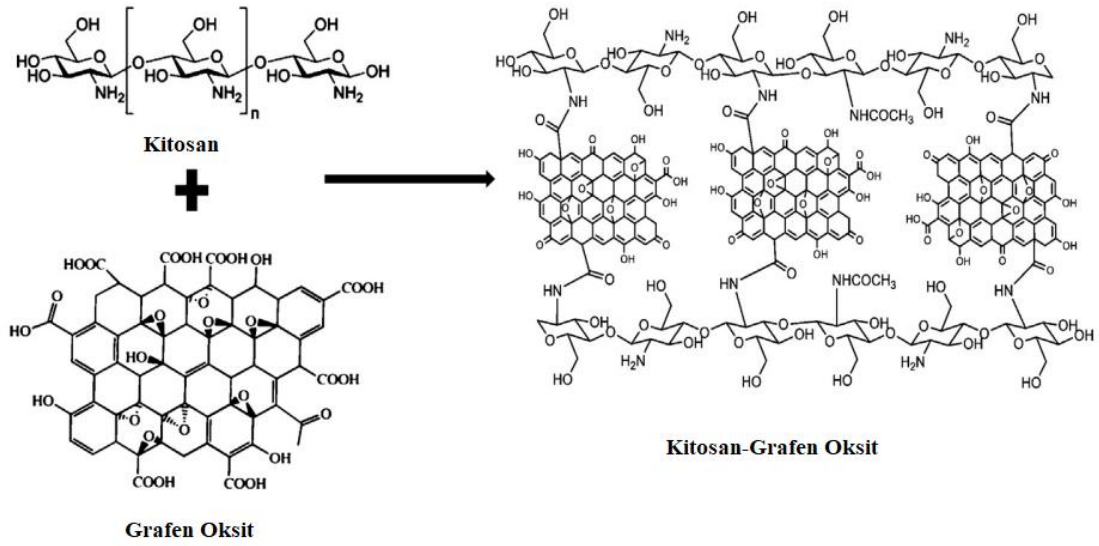
Gea ve arkadaşları, grafen oksit katkısının kitosanın mekanik ve morfolojik özelliklerine etkisini incelemişler ve saf kitosana göre kompozit filmlerin mekanik özelliklerini arttırdığını görmüşlerdir [28].

Han ve arkadaşları, grafen oksit katkısıyla kitosanın mekanik özelliklerinin iyileştiğini söylemişlerdir [29].

Yang ve arkadaşları, grafen oksit-kitosan kompozitleri üretmiş ve kesikli adsorpsiyonla sudaki uranyum iyonunu uzaklaştırmışlardır [30].

Chen ve arkadaşları (2012), kitosan-grafen oksit hidrojelere üretmiş ve Cu(II), Pb(II) adsorpsiyonunda kullanmışlardır [31].

Singh ve arkadaşları (2013), grafen oksit-kitosan nanokompozitleri üretmiş ve biyosensör olarak kullanımını incelemişlerdir. Grafen oksitte bulunan karboksil grubu ve kitosanda bulunan amin grubu arasındaki olası etkileşim Şekil 2.6'da verilmiştir [32].



Şekil 2.6. Grafen oksit ve kitosan arasındaki olası etkileşim [32]

## 2.9. Nanoselüloz

Selüloz, bitkilerde hücre duvarı yapısında bulunan ve bitki yapılarında baskın olarak takviye görevi gören, odun, pamuk, kenevir ve diğer bitki esaslı maddelerden elde edilen bir biyopolimerdir. Günlük hayatta geniş bir kullanım alanına sahip olup, fiber veya türevleri olarak kullanım alanına sahiptir [33,34].

Nanoselüloz, nanometre aralığında en az bir boyuta sahip olan selülozik malzemeler olarak tanımlanmaktadır. Nanoselüloz, bakteriyel selüloz, mikro kristalin selüloz, şeker pancarı, rami, sisal, pamuk ve saman gibi ligno selülozik kaynaklardan, homojenizasyon, asit hidrolizi ve yüksek yoğunluklu ultrasonikasyon yöntemleriyle üretilmektedir [35].

Kompozit malzemelerin üretiminde nanoselülozün kullanımı, yüksek yüzey alanları, eşsiz morfolojileri, düşük yoğunlukları, kolay elde edilebilirliği, biyoçözünürlük ve yenilenebilirlik özellikleri ile birlikte mukavemet ve sertliği artırması avantajları sebebiyle ilgi çekmektedir. Yüksek özgül mukavemet, modülüs ve en/boy oranı nedeniyle nanoselüloz, polimerin mekanik özelliklerini geliştirmektedir [36].

## 2.10. Nanoselüloz Üretimi

Selüloz liflerinden nanoselüloz elde etmek için asit hidrolizi veya mekanik parçalama yöntemleri kullanılır. Asit hidrolizi, kuvvetli asidik koşullar altında

gerçekleşir, liflerin kristal olmayan bölgelerine etki etmekte ve selüloz zincirinin polimerizasyon derecesi düşürülmektedir. Asit olarak genellikle hidroklorik asit ve sülfürik asit kullanılmakta ve mikrokristalin selüloz elde edilmektedir. Asit hidrolizinin ardından sonikasyon ile ses dalgalarının etkisine maruz kalarak yapı parçalanmakta, lifler birbirinden ayrılmakta ve selüloz nanokristalleri elde edilmektedir. Asit hidroliziyle nanoselüloz üretimi Şekil 2.7’de gösterilmiştir.

Mekanik parçalama yönteminde lifler, yüksek basınçlı homojenizatörler yardımıyla birbirinden ayrılmakta ve nanoselüloz elde edilmektedir. Elde edilen ürünün, kristalin olmayan amorf bölgelerin önemli bir kısmının bozunmadan kalması sebebiyle selüloz nanokristallere göre polimerizasyon derecesi daha düşüktür [37].



Şekil 2.7. Asit hidrolizi yöntemiyle selülozdan nanoselüloz üretimi [37]

## 2.11. Nanoselülozla Yapılmış Çalışmalar

Kitosan matrisine nanoselüloz dolgusu, gıda ambalajı, biyomedikal, su arıtımı gibi alanlarda geniş uygulama alanı oluşturmuştur. Bu kompozitlerin sudaki ağır metal gideriminde de başarılı olduğu görülmüştür [38].

Çelebi ve Kurt (2015), asit hidroliziyle mikrokristalin selülozdan nanoselüloz sentezlemiş ve iki farklı yöntemle kitosan-nanoselüloz biyokompozitleri üretmişlerdir. Nanoselülozun, kitosan içinde homojen dağıldığını, aralarında hidrojen bağından kaynaklanan arayüzey etkileşimini ve kompozitlerin paketleme alanında kullanılabileceğini söylemişlerdir [39].

Li ve Bai (2005), kitosan-selüloz hidrojelleri üretmiş ve Cu(II) adsorpsiyonunda kullanılabileceğini göstermişlerdir [40].

Li ve arkadaşları (2009), kitosan-nanoselüloz kompozit filmler üretmişlerdir ve nanoselülozun kitosan içerisinde düzgün bir şekilde dağıldığını ve matris-dolgu malzemesi arasında güçlü bir etkileşim elde edildiğini belirtmişlerdir [41].

## **2.12. Polimerlerin Karakterizasyonunda Kullanılan Yöntemler**

### **2.12.1. Taramalı elektron mikroskopu (SEM)**

Taramalı elektron mikroskopunda bir ısıtma veya alan emisyon tipinin elektron kaynağından yayılan elektronlar vasıtasıyla iki boyutlu taranan yüksek çözünürlükte resim elde edilir. Genel olarak taramalı elektron mikroskopunda, elektron kaynağından yayılan elektronlar negatif elektrik potansiyeli uygulandığında elektron kaynağı arasındaki bir boşlukta hızlandırılır [42].

SEM, üretim sürecinin ve yarı iletken numunelerin denetimi için kullanılır. İletken olmayan numuneler ise numune altın-paladyum gibi elementler ile kaplanarak numune yüzeyinde iletkenlik sağlanır ve görüntü elde edilebilir [43].

### **2.12.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi ışın (FTIR) spektroskopisi**

FTIR, ışığın kızılötesi yoğunluğuna karşılık dalga sayısını matematiksel Fourier dönüşümü yöntemiyle ölçen kimyasal analitik yöntemdir. Elektromanyetik ışık dizisinde  $14000\text{ cm}^{-1}$  ile  $10\text{ cm}^{-1}$  arasında kızıl ötesi bölge bulunur. Yakın dalga boylu kızıl ötesi (NIR;  $4000\sim 14000\text{ cm}^{-1}$ ), orta dalga boylu kızıl ötesi (MIR;  $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ ) ve uzak dalga boylu kızıl ötesi (FIR;  $4\sim 400\text{ cm}^{-1}$ ) olmak üzere üç ana bölgeden oluşur [44]. Hücre duvarı bileşenleri, proteinler ve nükleik asitler gibi bakteri hücrelerinin toplam bileşenleri MIR bölgesindeki bantlarla belirlenebilir [45].

FTIR spektroskopisi moleküllerdeki fonksiyonel grupların belirlenmesinde ve iki bileşiğin farklılıklarının kıyaslanmasında kullanılmaktadır. Kızıl ötesi radyasyonu kimyasal bağların gerilme, büzülme ve bükülme gibi farklı titreşim hareketleri ile absorbe edilir ve spektral piklerin oluşmasını sağlar. Her fonksiyonel grup kendine özgü titreşim sıklığına sahiptir ve her kızıl ötesi ışık dizisi (spektrum) özgüdür [46].

### **2.12.3. X-ışını difraksiyonu (XRD)**

XRD, her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanmaktadır. Her bir

kristalin faz için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlamaktadır [47].

#### 2.12.4. Termal gravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz (TGA) veya termogravimetri (TG) bir polimerin kütlesinin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü tekniktir. Denge halinde bir uçtan bir uca akan purge gaz (nitrojen, argon, helyum gibi) inert bir atmosfer oluşturur.

Polimerler, artan sıcaklıkla birlikte kütle kaybı gösterir. 100°C ve 250°C arasında su ve formaldehit gibi reaksiyon ürünleri, 300°C'ye kadar düşük moleküler kütleli katkı maddeleri, oligomerler veya absorblanan nem gibi uçucu bileşenler, 800°C'ye kadar uçucu bozunma ürünleri ortaya çıkar. Kütle kaybı prosesleri bileşim, termal stabilite gibi bilgileri elde etmek için TGA ile karakterize edilebilir [48].

#### 2.12.5. Çekme testi

Çekme testi, malzemelerin mekanik özelliklerini belirlemek amacıyla kullanılan en yaygın test yöntemlerinden biridir. Malzemenin yük altındaki davranışını belirlemek amacıyla kullanılır. Çekme testi, mühendislik uygulamalarında malzeme seçiminde, kaliteyi sağlamak için malzemenin özelliklerini incelemekte, farklı malzeme ve prosesleri karşılaştırabilmek amacıyla yeni malzeme veya proses geliştirilmesinde ve başka yükleme şekilleri altında malzemenin davranışını tahmin etmek için kullanılır.

Bir malzemenin dayanıklılığı çoğu zaman birincil konudur. İlgili gerilme, plastik deformasyona sebep olan veya malzemenin dayanabileceği maksimum gerilme olarak tanımlanabilir. Ayrıca malzemenin sünekliği, kırılmadan önce ne kadar deforme edilebileceğinin bir ölçüsüdür.

Mühendislik gerilmesi veya nominal gerilme,  $s$ ; çekme kuvveti  $F$  ve numunenin başlangıçtaki enine kesit alanı  $A_0$  iken şu şekilde tanımlanır;

$$s = F/A_0 \quad (2.1.)$$

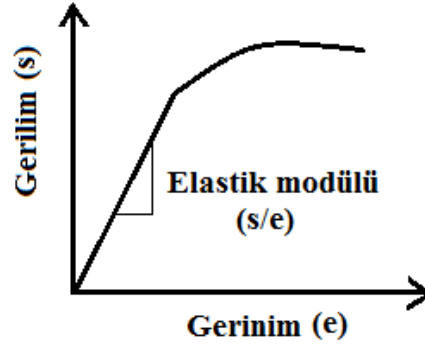
Mühendislik gerinmesi veya nominal gerinme,  $e$ ; başlangıç ölçü uzunluğu  $L_0$  ve ölçü boyutundaki değişim  $\Delta L$  ( $L - L_0$ ) iken şu şekilde tanımlanır;

$$e = \Delta L / L_0 \quad (2.2.)$$

Birçok malzeme için gerilme-gerinme eğrisinin ilk kısmı doğrusaldır. Bu doğrusal kısmın eğimi *elastik modülü* veya *Young modülü*,  $E$ , olarak adlandırılır ve gerilmenin

gerinmeye oranı olarak hesaplanır. Örnek gerilme-gerinme eğrisi Şekil 2.8'de verilmiştir [49].

$$E = s/e \quad (2.3.)$$

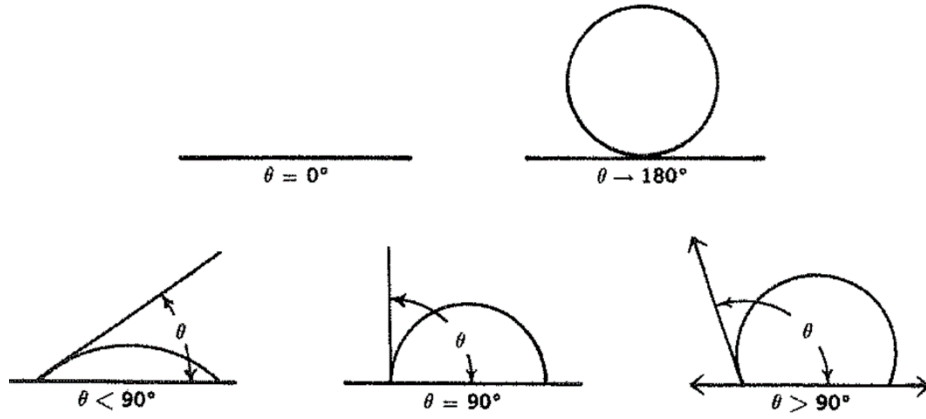


Şekil 2.8. Gerilme-gerinme eğrisinin [49]

#### 2.12.6. Temas açısı ölçümü

Temas açısı, sıvı/gaz ara yüzeyi ve katı yüzey arasındaki açı olarak tanımlanır. Temas açısının değeri, denge fazındaki üç faz arasındaki (gaz, sıvı ve katı) arayüzey enerjisinin ilişkisi ile belirlenir. Dış koşullar değişmeden kaldığı sürece denge durumu değişkenlik göstermez [50].

Sağlıklı ve doğru ölçümlerin yapılabilmesi için katı yüzeyinin düzgün olması gerekir. Yüzeyin girintili çıkıntılı olması, temas açısını etkilemektedir. Temas açısı ( $\theta$ ) sıfır derece ile  $180^\circ$  arasında olabilir (Şekil 2.9).  $0^\circ$  tamamen ıslanmayı,  $180^\circ$  de hiç ıslanma olmadığını göstermektedir. Katı yüzeye damlatılan sıvı  $90^\circ$ 'nin üstünde bir açı gösteriyorsa, sıvı katıyı ıslatamadığı için çukurlukları dolduramaz. Sıvı girinti ve çıkıntılara nüfuz edemez, aralarda hava kalır. Sıvı, havayı içinde saklar ve böylece temas ettiği yüzeyler azalır. Yüzeydeki girinti ve çıkıntı ne kadar fazla ise, temas açısı o kadar büyür. Bunun aksine sıvı ile katı arasında bir afinite varsa sıvı araları doldurur, böylece oluşan açı  $90^\circ$ 'den küçük olur. Sıvı ile katının temas yerleri daha fazladır [51].



Şekil 2.9. Temas açısının şematik gösterimi [51]

### 2.12.7. Tane boyutu dağılımı

Tane boyutu analizi, genellikle partiküllerin karakterizasyonu için kullanılır. Bu yöntemle, toz mukavemeti, akışkanlık, çözünme hızı, emülsiyon/süspansiyon stabilitesi ve tane boyutu gibi partiküllü maddenin fiziksel özellikleri arasındaki ilişki açıklanır [52].

Tane boyutu dağılımı, partiküllerin hangi boyutlarında, hangi oranlarda mevcut olduğunu gösteren bir indekstir. Partikül miktarı için, hacim, alan, uzunluk ve sayı standartları kullanılır. Bununla birlikte, genel olarak hacim standardı kullanılmaktadır [53].

Lazer kırınımı, yüzlerce nanometre ile birkaç milimetre arasında değişen malzemeler için yaygın olarak kullanılan bir parçacık boyutlandırma tekniğidir. Lazer kırınımı, bir lazer ışını yayılmış ışığın yoğunluğundaki açısal değişimi ölçerek parçacık büyüklüğü dağılımlarını dağınık bir parçacık örneğinden geçirir. Büyük parçacıklar, ışığı lazer ışınına göre küçük açılarda dağıtır ve küçük parçacıklar, aşağıda gösterildiği gibi, büyük açılarda ışığı dağıtır. Açılı saçılma yoğunluğu verileri, daha sonra, ışık yayılımı Mie teorisini kullanarak saçılma modelini oluşturmaktan sorumlu parçacıkların boyutunu hesaplamak için analiz edilir. Parçacık büyüklüğü hacim eşdeğer küre çapı olarak rapor edilir.

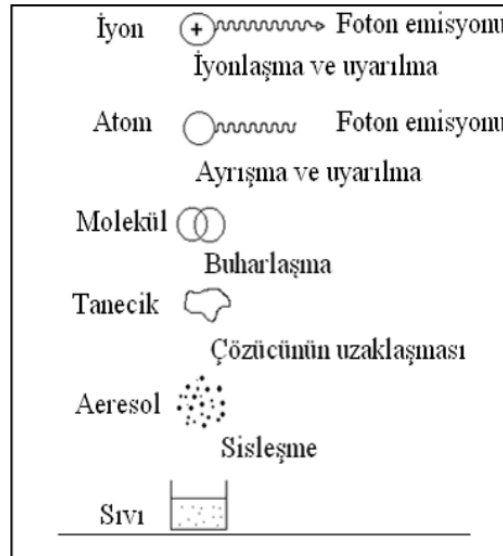
Mie teorisi, dispersanın kırılma indeksi ile birlikte ölçülen numunenin optik özellikleri (refraktif indeks ve sanal bileşen) hakkında bilgi gerektirir. Optik özelliklerin bilinmediği örnekler için, kullanıcı bunları ölçebilir veya modellenen veriler ile örnek için toplanan gerçek veriler arasındaki uyumuna dayalı olarak yinelemeli bir yaklaşım kullanarak tahmin edebilir [54].

### 2.12.8. Ultraviyole ve görünür ışık (UV-VIS) spektrofotometresi

Ultraviyole ve görünür ışık (UV-VIS) absorpsiyon spektroskopisi bir ışın demetinin bir örnekten geçtikten veya bir örnek yüzeyinden yansıtıldıktan sonraki azalmasının ölçümüdür ve yapı tayininde, kalitatif ve kantitatif analizde kullanılır. Birçok molekül UV veya Vis dalgaboylarını farklı absorplar. Bir absorpsiyon spektrumu molekülün yapısını gösteren birçok absorplama bantlarından oluşmaktadır [55].

### 2.12.9. İndüktif eşleşmeli plazma-optik emisyon spektrometresi (ICP-OES)

ICP-OES cihazının amacı, belirli elementlerin derişimini belirlemektir. Çözelti durumundaki örnek, yüksek sıcaklıktaki plazmaya püskürtülür, gaz fazına geçen ve atomlaşan elementler plazmada uyarılmış duruma geçer ve yaydıkları ışın uygun bir dedektörle ölçülür. Atomlaşma ve uyarılmanın şematik gösterimi Şekil 2.10'da verilmiştir [56]. Plazma, katyon ve elektronları içeren ve elektrik akımını ileten gaz karışımı olarak tanımlanır. ICP-OES cihazında plazmayı çoğunlukla inert bir gaz olan argon gazı oluşturur. ICP-OES cihazının, doğruluğunun, kesinliğinin ve duyarlılığının yüksek olması, düşük derişimlerde çalışma imkanı sağlaması gibi avantajları vardır [57].



Şekil 2.10. ICP-OES cihazında atomlaşma ve uyarılma [57]

### **2.12.10. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)**

Geçirimli elektron mikroskobu, tek renkli elektron ışını üreten ve böylece çözünürlüğü geliştiren bir sistemdir. Elektron tabancasından ivmelendirici gerilim verilerek yayılan elektron ışınları numuneye verilerek elektronların numune içerisinde geçmesi sağlanır ve numune görüntülenir. Yüksek çözünürlük alabilmek için 200 kV'nın üzerinde gerilim uygulamak gerekmektedir [58].

### 3. DENEYSEL YÖNTEM

#### 3.1. Kullanılan Malzemeler

Deneylerde grafit tozu (Aldrich), sodyum nitrat (Acros, 99+%), sülfürik asit (Sigma Aldrich, 95-97%), asetik asit (Sigma Aldrich, 99,8%), potasyum permanganat (Merck,  $\geq 99\%$ ), hidrojen peroksit (Merck, 35,7%), kitosan (Aldrich, orta molekül ağırlıklı), mikrokristalin selüloz (Merck), kurşun klorür (Roth,  $\geq 98\%$ ), bakır klorür (Aldrich, 97%), glutaraldehit (Merck, 25%), sodyum hidroksit (Merck), hidroklorik asit (Merck, 37%) kullanılmıştır.

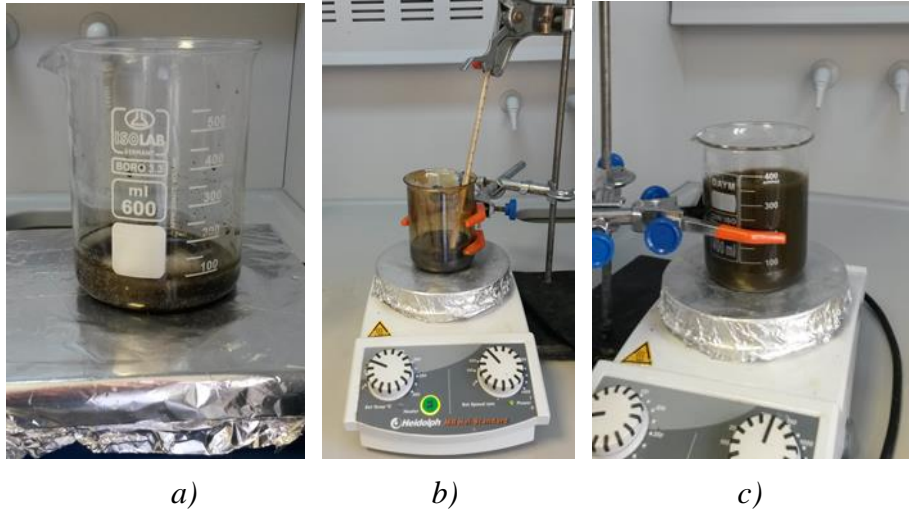
Tablo 3.1. Kullanılan malzemelerin özellikleri

Malzeme	Özellikleri	
Grafit tozu	Erime noktası	3652-3697°C
	Parçacık boyutu	<20 $\mu\text{m}$
Sodyum nitrat ( $\text{NaNO}_3$ )	Erime noktası	306.0°C
	Kaynama noktası	380.0°C
	pH	5.5 - 8.3 (5%'lik çözelti, 25°C)
Potasyum permanganat ( $\text{KMnO}_4$ )	Erime noktası	>240 °C
	pH	7 - 9 (20 g/L, $\text{H}_2\text{O}$ , 20 °C)
	Yoğunluk	2.70 g/cm <sup>3</sup> (20 °C)
Hidrojen peroksit ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )	Yoğunluk	1.11 g/mL at 20 °C
	Buhar basıncı	23.3 mmHg ( 30 °C)
Kitosan ( $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4$ ) <sub>n</sub>	Viskozite	200-800 cP, 1% (1%'lik asetik asit, 25 °C)
	Deasetilasyon derecesi	75-85%
Asetik asit ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )	Erime noktası	16.2°C
	Kaynama noktası	117-118°C
	Yoğunluk	1.049 g/mL (25°C'de)
Mikrokristalin selüloz ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ ) <sub>n</sub>	pH	5 - 7.5 (100 g/L, $\text{H}_2\text{O}$ , 20°C)
	Yoğunluk	1.5 g/cm <sup>3</sup> (20 °C)
	Tane boyutu	10-15 $\mu\text{m}$
Kurşun klorür ( $\text{PbCl}_2$ )	Erime noktası	500°C
	Çözünürlük	10 g/L ( $\text{H}_2\text{O}$ , 20°C)
	Yoğunluk	5.85 g/cm <sup>3</sup>
Bakır klorür ( $\text{CuCl}_2$ )	Erime noktası	620°C
	Yoğunluk	3.386 g/mL (25°C'de)
Glutaraldehit ( $\text{OHC}(\text{CH}_2)_3\text{CHO}$ )	pH	2.9
	Buhar basıncı	0,0203 hPa (20°C)
Sodyum hidroksit ( $\text{NaOH}$ )	Erime noktası	318°C

	Çözünürlük	1260 g/L (H <sub>2</sub> O, 20°C)
<b>Sülfürik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)</b>	Yoğunluk	1.840 g/mL at 25°C
	Buhar basıncı	1 mmHg ( 146°C)
	Kaynama noktası	290 °C
<b>Hidroklorik asit (HCl)</b>	Yoğunluk	1.2 g/mL (25°C)
	Kaynama noktası	>100 °C

### 3.2. Grafen Oksit Sentezi

Grafit tozundan grafen oksit (GO), modifiye edilmiş Hummer's Metoduyla sentezlenmiştir. 1 g grafit tozu, 0,5 g sodyum nitrat (NaNO<sub>3</sub>) ve 23 mL sülfürik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) manyetik karıştırıcıda 1 saat karıştırılmıştır (Şekil 3.1.a). Buz banyosuna alınan çözeltiye 3 g potasyum permanganat (KMnO<sub>4</sub>) yavaş yavaş eklenerek grafitin yükseltgenmesi sağlanmıştır, bu sırada aşırı ısınma ve patlamanın önüne geçmek için sıcaklığın 10°C'nin altında kalmasına dikkat edilmiştir. Buz banyosundan çıkarılan karışım 35°C'ye getirilerek 1 saat karıştırılmıştır (Şekil 3.1.b). Sentezin ikinci aşamasında karışıma 200 mL deiyonize su eklenip 1 saat, ardından 95°C'ye getirilerek 2 saat karıştırılmaya devam edilmiştir. Oda sıcaklığına getirilen çözeltiye damla damla 50 mL deiyonize su eklenmiştir. Karışımın rengi kahverengiden sarıya dönene kadar damla damla hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, %35,7) eklenip 1 saat karıştırılmıştır (Şekil 3.1.c). %5'lik hidroklorik asit, etanol ve distile suyla yıkanan çözelti liyofilizatörde (VirTis Benchtop K2) kurutularak grafen oksit elde edilmiştir (Şekil 3.2). Grafit ve sentezlenen grafen oksit tozlarının fotoğrafları Şekil 3.3'te verilmiştir.



Şekil 3.1. Grafen oksit sentezi



Şekil 3.2. Liyofilizatör cihazı



Şekil 3.3. Grafit ve grafen oksit tozları

### 3.3. Grafen Oksit Karakterizasyonu

#### 3.3.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Hazırlanan grafen oksit numunelerinin yüzey morfolojisi Zeiss Evo 50 EP markalı taramalı elektron mikroskobu (Şekil 3.4) ile incelenmiştir. Yüzey morfolojisi incelenmeden önce numune AGAR sputter kaplama cihazında 40 saniye paladyumla kaplanmıştır. Numuneden 10 kX ve 20 kX büyütme oranlarında, 10 kV voltaj altında görüntüler alınmıştır.



Şekil 3.4. SEM cihazı

### 3.3.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi ışın (FTIR) spektroskopisi

Grafit ve sentezlenen grafen oksitin fonksiyonel gruplarını inceleyebilmek amacıyla FTIR analizleri yapılmıştır. Analizler  $4000-600\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında Bruker Tensor 27 serisi FTIR-ATR kullanılarak yapılmıştır (Şekil 3.5). 64 kez taranarak yapılan analizler, üçer kez tekrarlanmıştır.



Şekil 3.5. FTIR cihazı

### 3.3.3. X-ışını difraksiyonu (XRD)

Grafit oksit tabakaları arasındaki değişikliği ve kristal özellikleri inceleme amacıyla XRD kullanılmıştır. Dalga boyu  $\lambda=0,154\text{ nm}$  olan  $\text{CuK}\alpha$  radyasyonu ile 40kV

ve 15 mA altında Rikagu Miniflex 600 difraktometre cihazı (Şekil 3.6) ile yapılmıştır. Ölçüm  $5-40^\circ 2\theta$  aralığında  $2^\circ/\text{dk}$  tarama hızıyla gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.6. XRD cihazı

#### 3.3.4. Termal gravimetrik analiz (TGA)

Grafen oksitin termal bozunurluğu TGA Q500-TA Instruments cihazı (Şekil 3.7) kullanılarak ölçülmüştür. Ölçüm, 8 mg numune ile numuneyle reaksiyon vermeyen ve yüksek sıcaklıklarda kararlı olan platin pan içerisinde yapılmıştır.

Analiz azot atmosferinde gerçekleştirilmiş olup, oda sıcaklığından  $800^\circ\text{C}$ 'ye kadar  $20^\circ\text{C}/\text{dk}$  ısıtma hızıyla yapılmıştır.



Şekil 3.7. Termal gravimetrik analiz cihazı (TGA)

### 3.3.5. Tane boyutu analizi

Grafit ve grafen oksitin tane boyutlarının analizi için Malvern Mastersizer 2000 cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.8).



Şekil 3.8. Tane boyutu ölçüm cihazı

### 3.3.6. Ultraviyole ve görünür ışık (UV-VIS) spektrofotometresi

Grafit ve grafen oksitin UV ölçümleri UV2600 SHIMADZU Spektrofotometre cihazı (Şekil 3.9) ile yapılmıştır. UV ölçümleri sonucunda 200-700 nm dalga boyu aralığında absorbanans verileri elde edilmiştir.



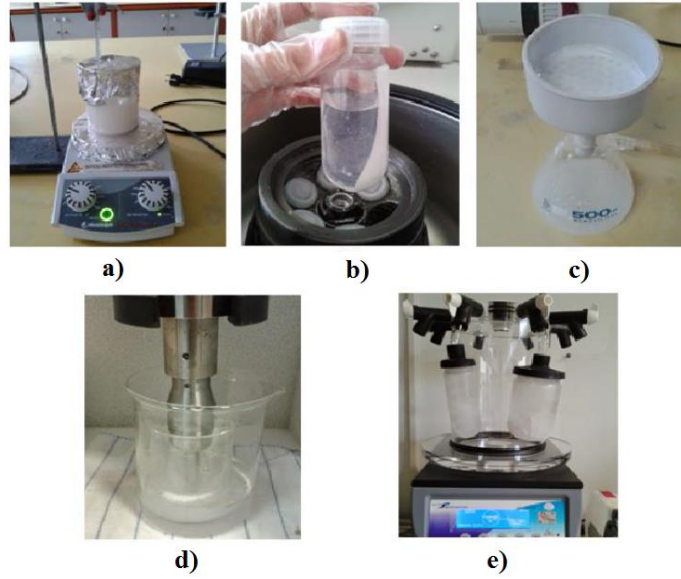
Şekil 3.9. UV-VIS spektrofotometre

## 3.4. Nanoselüloz Üretimi

Mikro kristalin selülozdan nanoselüloz (CNW) elde etmek için asit hidrolizi yöntemi uygulanmıştır. Bunun için 10 g mikro kristalin selüloz, 100 mL saf su içinde homojen bir süspansiyon elde edilinceye kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır (Şekil 3.10-a). Hazırlanan %64'lük 100 mL sülfürik asit çözeltisi bu süspansiyona

sıcaklığı 40°C'yi geçmeyecek şekilde damla damla eklenmiştir. Ardından süspansiyon 2 saat 44°C'de manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır.

Asit hidrolizi işleminden sonra ortamda kalan sülfürik asidi uzaklaştırmak için oda sıcaklığına inen süspansiyona pH yaklaşık 5'e ulaşana kadar santrifüj (Thermo Scientific SL 16 Centrifuge) işlemi (12000 rpm, 15 dakika) işlemi yapılmıştır (Şekil 3.10-b). Santrifüj işleminden sonra kalan mikro boyuttaki selüloz parçacıklarını ayırmak için vakum altında gözenekleri Whatman No. 1 filtre kağıdı ile filtreleme yapılmıştır (Şekil 3.10-c). Filtreleme ile elde edilen süspansiyon ultrasonik karıştırıcı (Sonic Vibra Cell) ile dağıtılmış (Şekil 3.10-d), daha sonra liyofilizatörde kurutularak nanoselülozlar toz halinde elde edilmiştir (Şekil 3.10-e).



Şekil 3.10. Nanoselüloz üretimi

### 3.5. Nanoselüloz Karakterizasyonu

Nanoselüloz karakterizasyonu FTIR, XRD ve Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) ile yapılmıştır.

#### 3.5.1. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

Nanoselüloz yapısının görüntülenmesi için biyolojik ve polimerik malzemeleri yüksek kontrastlı görüntülemelerde kullanılan ODTÜ Merkez Laboratuvarı AR-GE Eğitim ve Ölçme Merkezi'ndeki Lantan hekzaborür (LaB<sub>6</sub>) elektron tabancalı, 20-120

kV aralığında hızlandırıcı voltaj altında çalışan FEI marka Tecnai G<sup>2</sup> Spirit Biotwin model Yüksek Kontrastlı Geçirimli Elektron Mikroskobu (CTEM) cihazı kullanılmıştır.

### 3.6. Kompozit Membran Üretimi

2 gram kitosan %2'lik (v/v) asetik asit çözeltisi içinde manyetik karıştırıcıda (Şekil 3.11) 300 rpm hızında 24 saat karıştırılmıştır. Safsızlıklardan ve çözünmeyen malzemeden uzaklaştırmak için 1500 rpm hızında 15 dakika santrifüj (Şekil 3.12) işlemi yapılmıştır.



Şekil 3.11. Manyetik karıştırıcı



Şekil 3.12. Santrifüj cihazı

Katkı malzemesi olarak kitosan miktarının ağırlıkça %0,5, %1 ve %2'si kadar grafen oksit, %5'i kadar nanoselüloz kullanılmıştır (Tablo 3.2). Katkı malzemeleri su içinde 10 dakika homojenize edilerek (Şekil 3.13) kitosan çözeltisine eklenmiş ve 1 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Buz banyosu içindeki çözelti 20 dakika sonikatör (Şekil 3.14) ile karıştırılmıştır. Daha sonra, filmler teflon petrilere dökülüp çeker ocak altında gece boyunca kurumaya bırakılmıştır. Petrilere dökülen çözeltinin ağırlığı sabit tutularak elde edilen film kalınlığının sabit kalması sağlanmıştır. Filmlerde bulunan

fazla asiti nötrale etmek için %4'lük NaOH (w/v) çözeltisinde bekletilmiş ardından saf suyla yıkanmıştır. Şekil 3.15'de çözücüsü buharlaşarak kuruyan ve petriden çıkarılan filmler görülmektedir. Kompozit membranlar glutaraldehit çözeltisi içinde bekletilerek çapraz bağlanmıştır (Şekil 3.16) ve karakterizasyonu yapılarak çapraz bağlanmamış membranlarla karşılaştırılmıştır.

**Tablo 3.2.** Hazırlanan membranların kütlece kompozisyonları

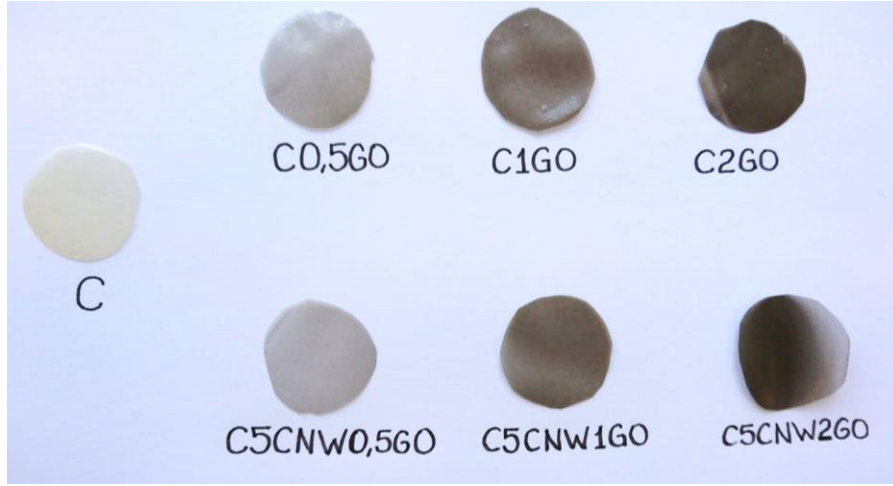
Kısaltmalar	% Kitosan	% Grafen Oksit	% Nanoselüloz	Glutaraldehit
<b>C</b>	100	0	0	-
<b>C0,5GO</b>	99,5	0,5	0	-
<b>C1GO</b>	99	1	0	-
<b>C2GO</b>	98	2	0	-
<b>C5CNW0,5GO</b>	94,5	0,5	5	-
<b>C5CNW1GO</b>	94	1	5	-
<b>C5CNW2GO</b>	93	2	5	-
<b>C cr</b>	100	0	0	+
<b>C0,5GO cr</b>	99,5	0,5	0	+
<b>C1GO cr</b>	99	1	0	+
<b>C2GO cr</b>	98	2	0	+
<b>C5CNW0,5GO cr</b>	94,5	0,5	5	+
<b>C5CNW1GO cr</b>	94	1	5	+
<b>C5CNW2GO cr</b>	93	2	5	+



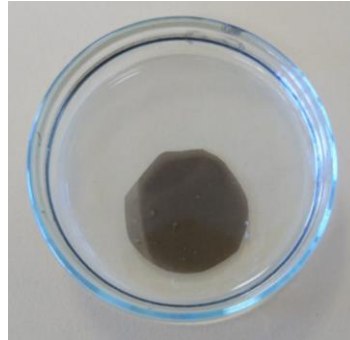
**Şekil 3.13.** Homojenizatör



Şekil 3.14. Sonikatör



Şekil 3.15. Membranlar



Şekil 3.16. Membranların glutaraldehit ile çapraz bağlanması

### 3.7. Kompozit Membran Karakterizasyonu

Kompozit membranların karakterizasyonu SEM, FTIR, XRD, TGA, çekme testi, temas açısı ölçümü, UV-VIS ve ICP-OES ile yapılmıştır.

### 3.7.1. Çekme testi

Membranların mekanik ölçümleri Instron 5944 model çekme testi cihazı kullanılarak yapılmıştır (Şekil 3.17). Numuneler uç kısımlarından çenelere yerleştirilerek, cihaza yerleştirilmiş ve 1 mm/dakika çekme hızıyla ölçümler yapılmıştır.

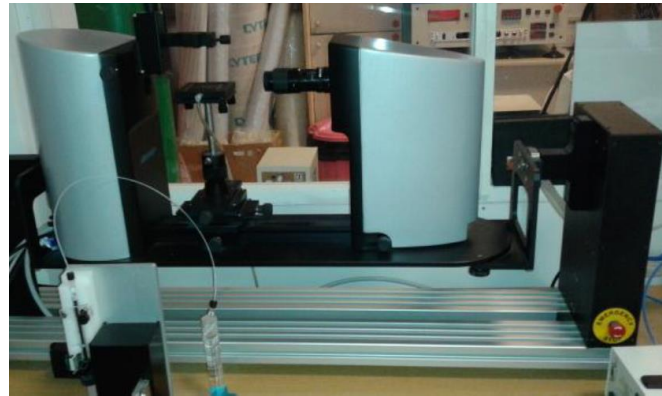
ASTM D882 standartlarında 1x8 cm boyutlarında en az 5 numune ile ölçüm yapılarak bunların ortalamaları alınmış ve standart sapmaları hesaplanmıştır.



Şekil 3.17. Çekme testi cihazı

### 3.7.2. Temas açısı ölçümü

Hazırlanan kompozit membranların temas açısı ölçümleri Attension Tensiometer cihazında yapılmıştır (Şekil 3.18). Ölçümler için membranlar 3x3 cm boyutlarında kesilerek numune tutucuya yerleştirilirmiş ve mikrosiringa ile 2 µl saf su membranların üzerine damlatılarak görüntü alınmıştır. Üç ölçüm yapıp ortalamaları alınarak temas açıları bulunmuştur.



Şekil 3.18. Temas açısı ölçüm cihazı

### 3.7.3. Ağır Metal Giderimi

Kompozit membranların sudaki Cu(II) ve Pb(II) iyonlarını giderimi membran tutucu ve şırınga yardımıyla yapılmıştır (Şekil 3.19). Metallerin 1, 10, 15, 20 mg/L derişimlerinde çözeltileri hazırlanarak UV-VIS spektrofotometresi ile kalibrasyon grafikleri hazırlanmıştır. Daha sonra 20 mg/L (20 ppm) derişimindeki metal çözeltileri hazırlanan membranlardan geçirilmiş ve membranların metal iyonlarını hangi oranda tuttuğu UV-VIS ve ICP-OES ile hesaplanmıştır.



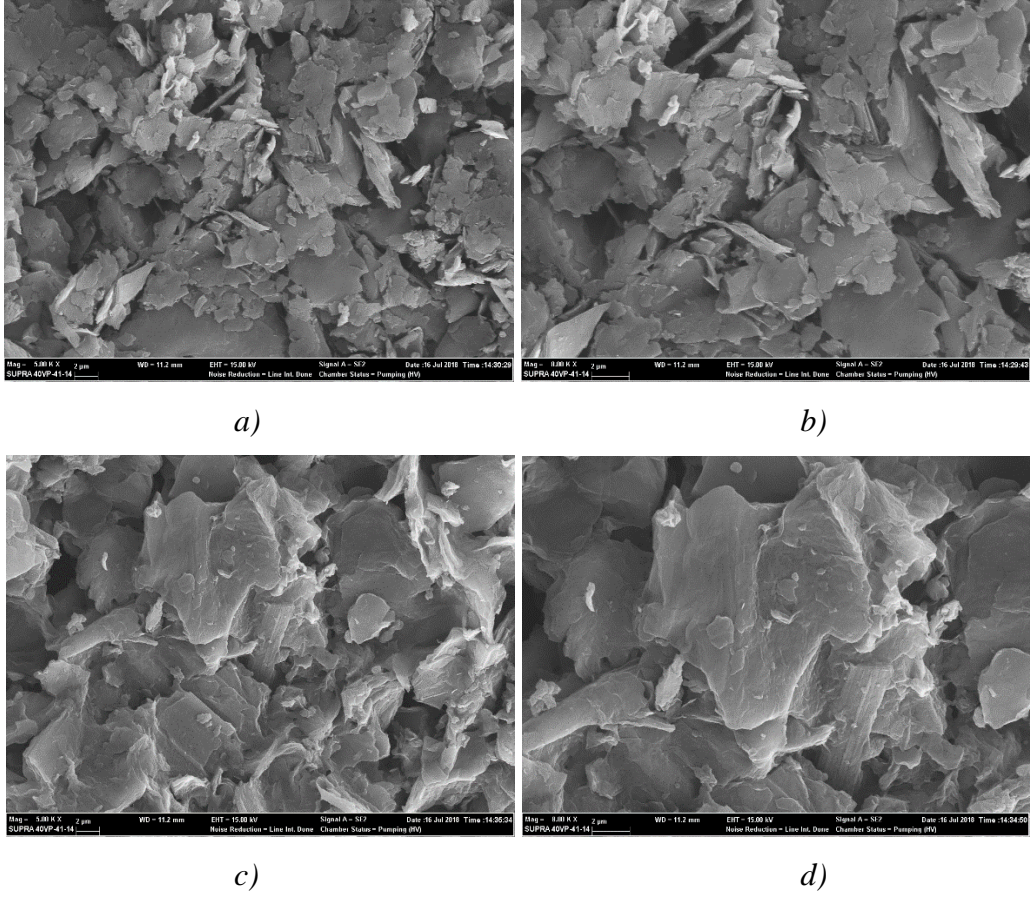
**Şekil 3.19.** *Membran tutucu*

## 4. BULGULAR

### 4.1. Grafen Oksit Bulguları

#### 4.1.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Grafit ve sentezlenen grafen oksitin katmanlı yapılarının SEM görüntüleri Şekil 4.1'de verilmiştir. Birkaç katman halinde, bazı noktalarda ise dağınık halde üst üste binmiş grafen oksit tabakalarının literatürle uyumlu olduğu gözlenmiştir [59].

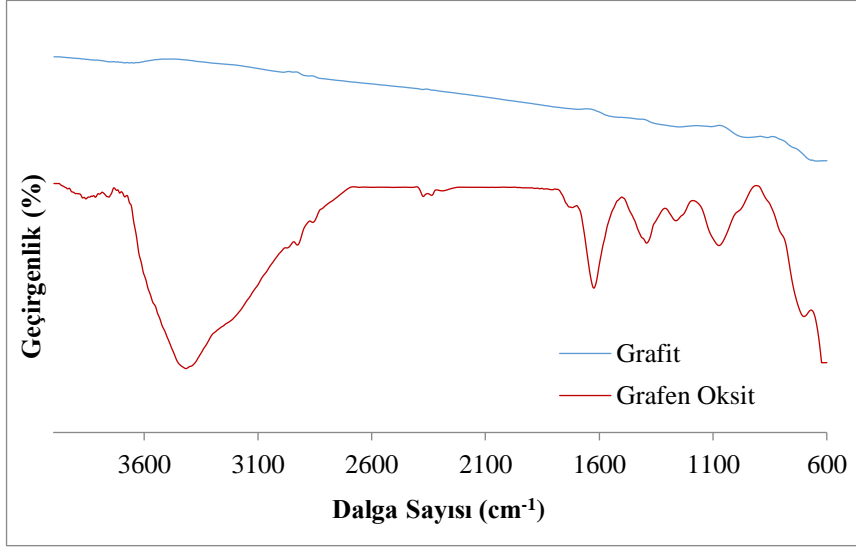


Şekil 4.1. Grafite (a,b) ve grafen oksitin (c,d) SEM görüntüleri (5 kX ,8 kX)

#### 4.1.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi ışın (FTIR) spektroskopisi

Grafitin FTIR spektrumunda belirgin bir pik gözlenmezken grafen oksitin FTIR spektrumunda karboksil gruplarına ait olan C=O gerilmesi  $1723\text{ cm}^{-1}$ 'de, karboksil gruplarına ve hidroksil gruplarına ait olan OH gerilmeleri  $3391\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir (Şekil 4.2). Ayrıca, okside olmuş grafen yapısında olması gereken epoksi gruplarına ait olan C-O gerilmesi  $1220\text{ cm}^{-1}$ 'de geniş bir pik verirken, alkoksi gruplarına ait olan C-O

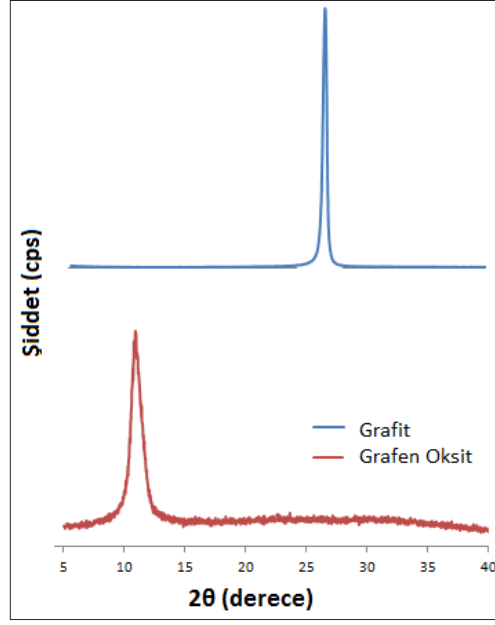
gerilmesi ise  $1043\text{ cm}^{-1}$ 'de geniş bir pik vermiştir. Tüm bu gerilmeler grafen oksit oluşumunu ortaya koymaktadır [59].



Şekil 4.2. Grafit ve grafen oksitin FTIR spektrumları

#### 4.1.3. X-ışını difraksiyonu (XRD)

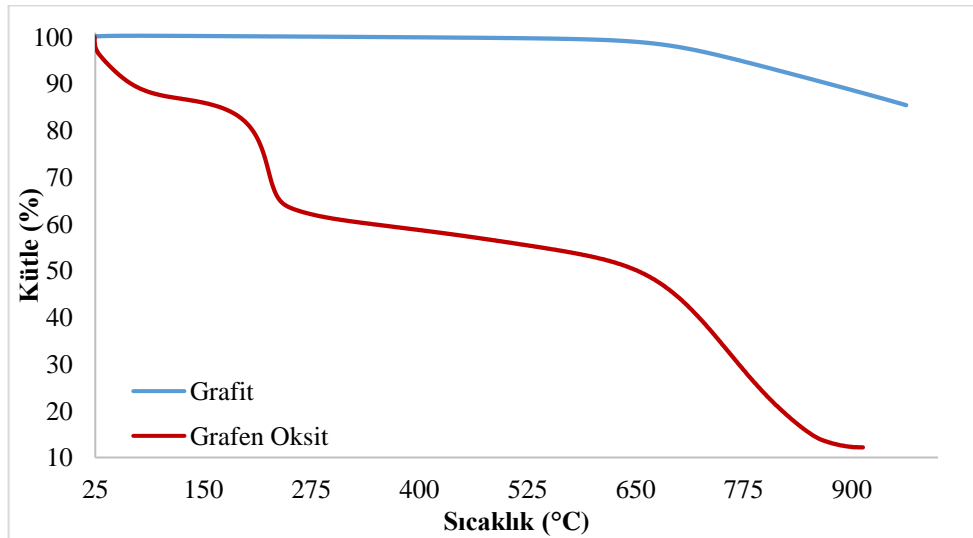
XRD analizi grafit ve grafen oksit tabakaları arasındaki değişikliği ve kristal özellikleri inceleme amacıyla kullanılmıştır. Şekil 4.3'te grafit için  $2\theta=26.4^\circ$ , grafen oksit için  $2\theta=10.2^\circ$  de güçlü pikler görülmektedir.  $10.2^\circ$  GO karakteristik piki olup,  $26,4^\circ$  pikinin oksidasyon sonrasında GO'da görülmemesi, GO yapısının düzgün oluştuğunu göstermektedir [60].



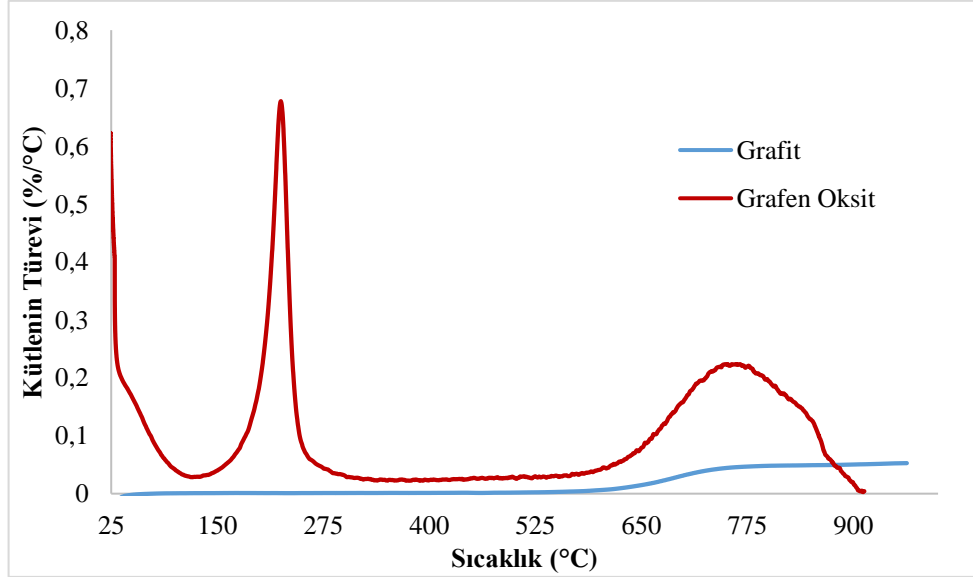
Şekil 4.3. Grafit ve grafen oksitin XRD spektrumları

#### 4.1.4. Termal gravimetrik analiz (TGA)

Grafit ve grafen oksitin termal kararlılığını ölçmek için TGA kullanılmıştır. Grafit 600°C'ye kadar kararlılığını korurken grafen oksitin termal bozunması üç aşamada gerçekleşmiştir. İlk aşamada 100°C'ye kadar grafen oksit içinde bulunan su kaybı, ikinci aşamada 225°C'de kararlı olmayan oksijen içeren fonksiyonel gruplar, üçüncü aşamada ise 700°C'de karbon iskeletinin yanmasıyla oluşan bozunma görülmektedir (Şekil 4.4-Şekil 4.5). Bu değerler grafen oksitin kararlı yapıya sahip olduğunu göstermekte ve literatür ile uyumaktadır [61].



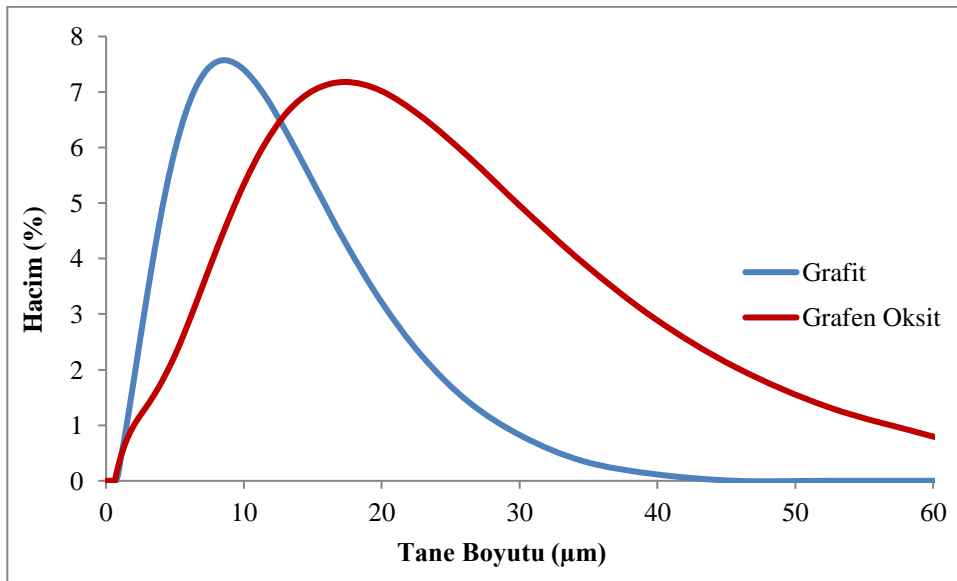
Şekil 4.4. Grafit ve grafen oksitin TGA termogramları



Şekil 4.5. Grafit ve grafen oksitin TGA termogramları

#### 4.1.5. Tane boyutu analizi

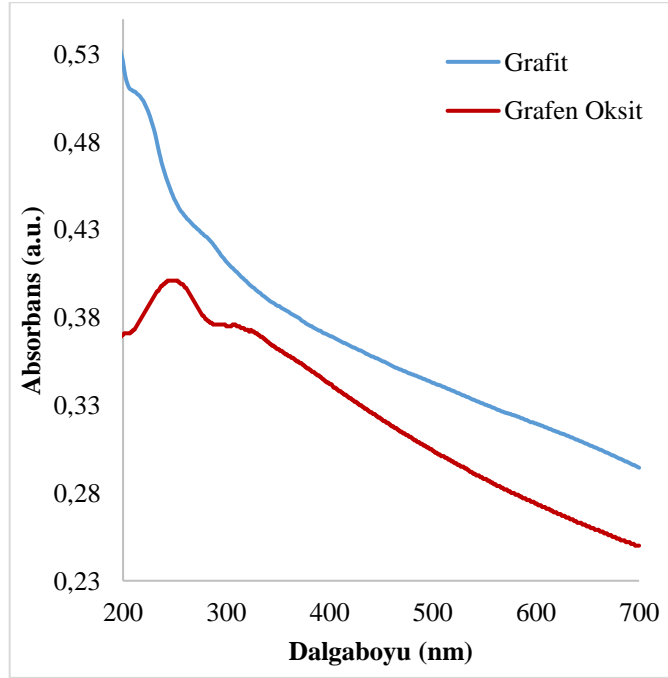
Grafit ve grafen oksitin tane boyutlarının dağılımı incelenmiştir. Grafitin tane boyutu dağılımı incelendiğinde tanelerin %90 ve altı 18,73  $\mu\text{m}$ , %50 ve altı 8,08  $\mu\text{m}$ , %10 ve altı 2,88  $\mu\text{m}$  olduğu görülmüştür. Grafen oksitin tane boyutu dağılımı incelendiğinde tanelerin %90 ve altı 30,10  $\mu\text{m}$ , %50 ve altı 12,04  $\mu\text{m}$ , %10 ve altı 3,07  $\mu\text{m}$  olduğu görülmüştür (Şekil 4.6).



Şekil 4.6. Grafit ve grafen oksitin tane boyutu dağılımları

#### 4.1.6. Ultraviyole ve görünür ışık (UV-VIS) spektrofotometresi

Grafitin ve sentezlenen grafen oksitin kalitesini daha iyi anlamak amacıyla UV-VIS spektrofotometresi kullanılmıştır. GO'nun iki şekilde karakteristik piki ortaya çıkmaktadır (Şekil 4.7). İlki karbonil gruplarının (aromatik C-C)  $n-\pi^*$  geçişlerine karşılık gelen  $\sim 300$  nm'de omuz şeklinde görülmektedir. İkinci karakteristik pik  $\sim 250$  nm'de atomik C-C bağlarının  $\pi-\pi^*$  geçişlerine karşılık gelmektedir [60,62].

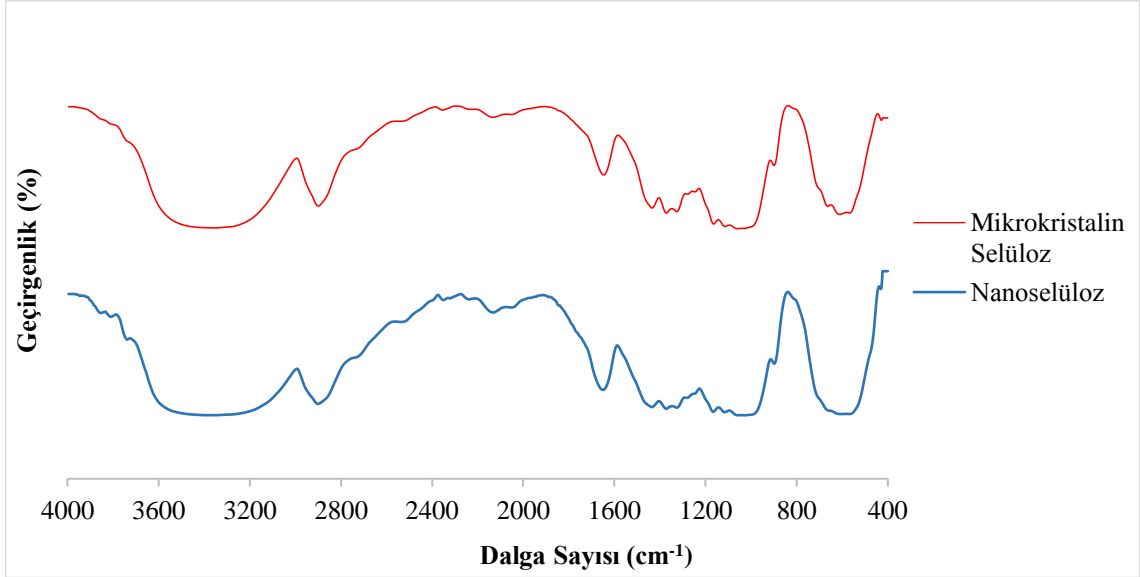


Şekil 4.7. Grafit ve grafen oksitin UV-VIS spektrumu

## 4.2. Nanoselüloz Bulguları

### 4.2.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi ışın (FTIR) spektroskopisi

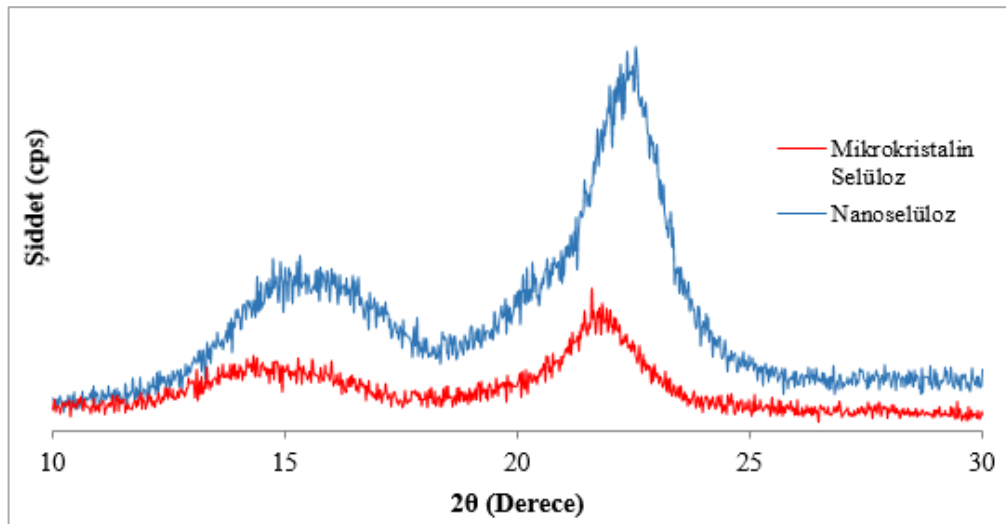
Mikro boyuttaki selülozdan nano boyuttaki selüloza geçişin kimyasal yapısına etkilerini görmek amacıyla yapılan FTIR sonuçları Şekil 4.8'te verilmiştir. Mikrokristalin selüloz ve nanoselüloz spektrumları incelendiğinde,  $3348\text{ cm}^{-1}$ 'de hidrojen bağı gerilmesi,  $1646\text{ cm}^{-1}$ 'de adsorbe edilen suyun yarattığı O-H bükülmesi,  $2900\text{ cm}^{-1}$ 'de C-H simetrik gerilme titreşimleri,  $1432\text{ cm}^{-1}$ 'de CH ve OCH düzlem içi bükülme titreşimleri,  $1373\text{ cm}^{-1}$ 'de CH deformasyon titreşimleri,  $1112\text{ cm}^{-1}$ 'de C-O ikincil alkol pikleri görülmektedir. Mikrokristalin ve nanoselüloz kimyasal yapısında herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir [39].



Şekil 4.8. Mikrokrystalin selüloz ve nanoselülozun FTIR spektrumu

#### 4.2.2. X-ışını difraksiyonu (XRD)

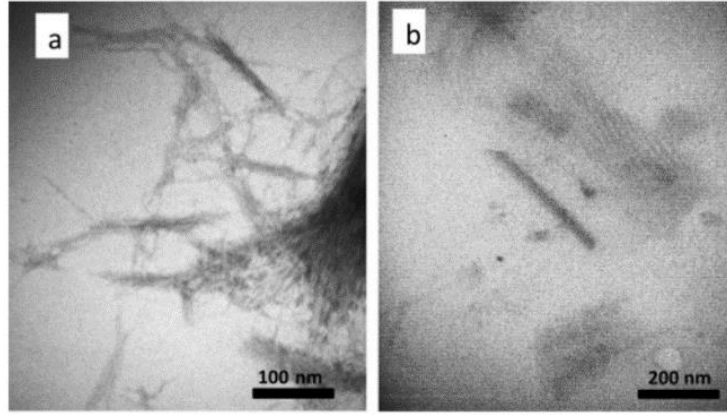
Mikrokrystalin selüloz ve nanoselülozun XRD analiz sonuçları Şekil 4.9'da verilmiştir.  $2\theta = 15, 16.5$  ve  $22.5^\circ$ 'de selülozun karakteristik pikleri gözlenmiştir. Mikrokrystalin selülozun kristalin yapısının asit hidroliziyle değişmediği gözlenmiştir [39].



Şekil 4.9. Mikrokrystalin selüloz ve nanoselülozun XRD spektrumu

### 4.2.3. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

Nanoselülozun 100 nm ve 200 nm’de çekilen TEM görüntüleri Şekil 4.7’de verilmiştir. Elde edilen TEM görüntülerinde, selülozun mikro boyuttan nano boyuta başarılı bir şekilde indiği görülmüştür. Şekil 4.7-a’da nanoselüloz demetleri görülürken, Şekil 4.7-b’de çubuk benzeri şekil, nanoselülozun 15–20 nm’lik bir çapa ve 20–25’lik bir en-boy oranına sahip olduğu göstermektedir. Elde edilen nanoselülozun literatürle uyumlu olduğu gözlemlenmiştir [39].

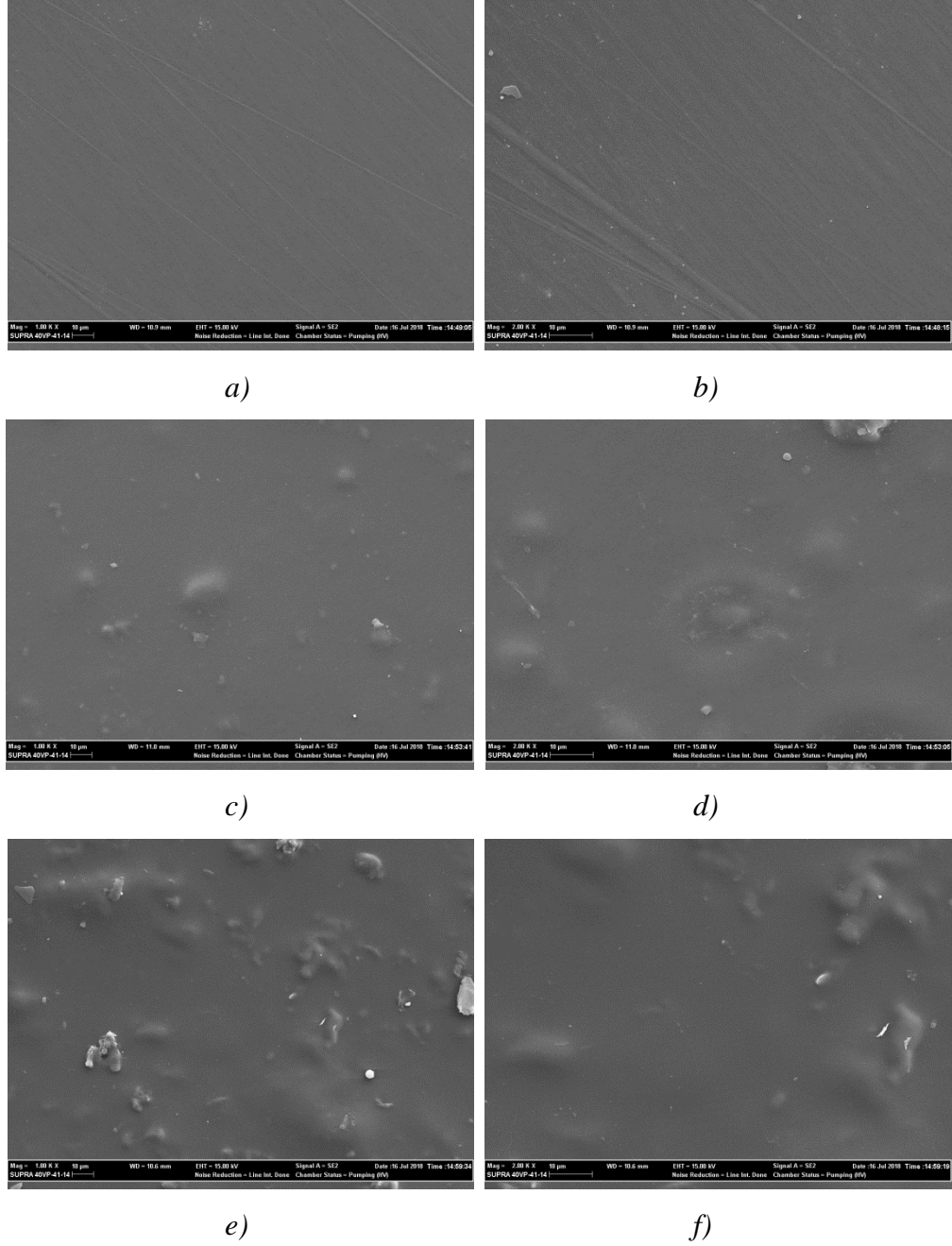


Şekil 4.7. Nanoselülozun TEM görüntüsü

## 4.3. Kompozit Membran Bulguları

### 4.3.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Kitosan, grafen oksit ve nanoselülozla hazırlanan kompozit membranların SEM görüntüleri Şekil 4.7’de verilmiştir. Numunelerin yüzey morfolojisini incelemek için filmlerin parlak yüzeyleri kullanılmıştır. Saf kitosan, pürüzsüz bir morfoloji gösterirken, grafen oksitle hazırlanan numunelerde saf kitosanda bulunmayan katmanlı grafen oksit yapıları görülmüştür. Grafen oksit ve nanoselülozla hazırlanan numunelerde ise hem katmanlı grafen oksit yapıları hem de noktalar halinde nanoselüloz yapıları gözlenmiştir.



**Şekil 4.8.** *Saf Kitosan (a,b), kitosan/grafen oksit (c,d), kitosan/grafen oksit/nanoselüloz (e,f) numunelerinin SEM görüntüleri (1 kX, 2 kX)*

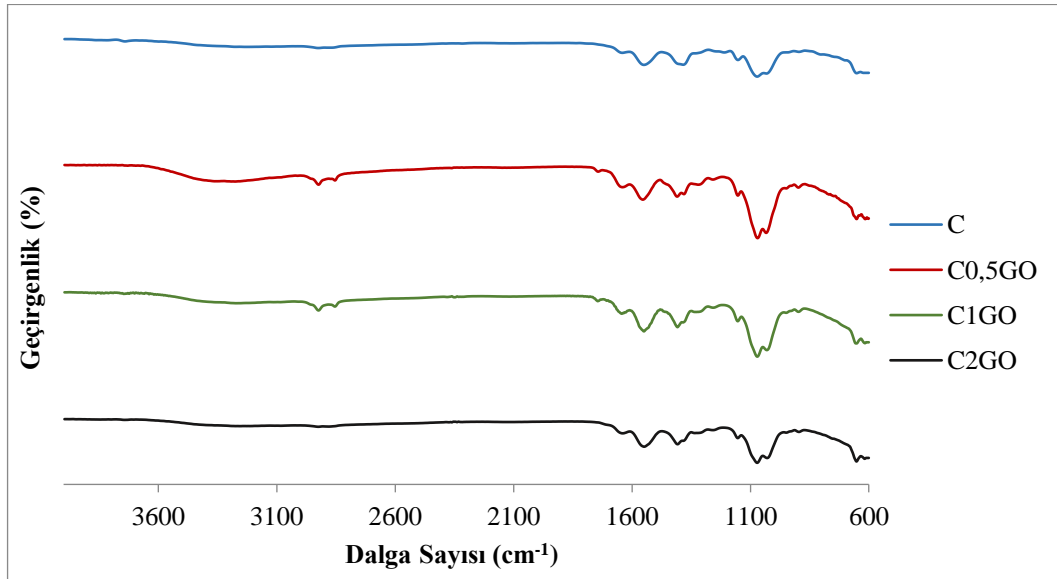
#### 4.3.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi ışın (FTIR) spektroskopisi

4000-600  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında saf kitosanın ve grafen oksit katkılı kompozit membranların FTIR spektrumu incelenmiştir (Şekil 4.9). Kitosanın karakteristik pikleri 1644  $\text{cm}^{-1}$ 'de C=O gerilmesi birincil amin grubuna ve 1551  $\text{cm}^{-1}$ 'de N-H bükülmesi ikincil amin grubuna aittir (Şekil 3.14). 1030  $\text{cm}^{-1}$  C-O gerilmesini, 1073  $\text{cm}^{-1}$  O-H bükülmesini, 1257  $\text{cm}^{-1}$  C-N gerilmesini göstermektedir. 3200–3450 $\text{cm}^{-1}$ aralığındaki geniş pik aynı

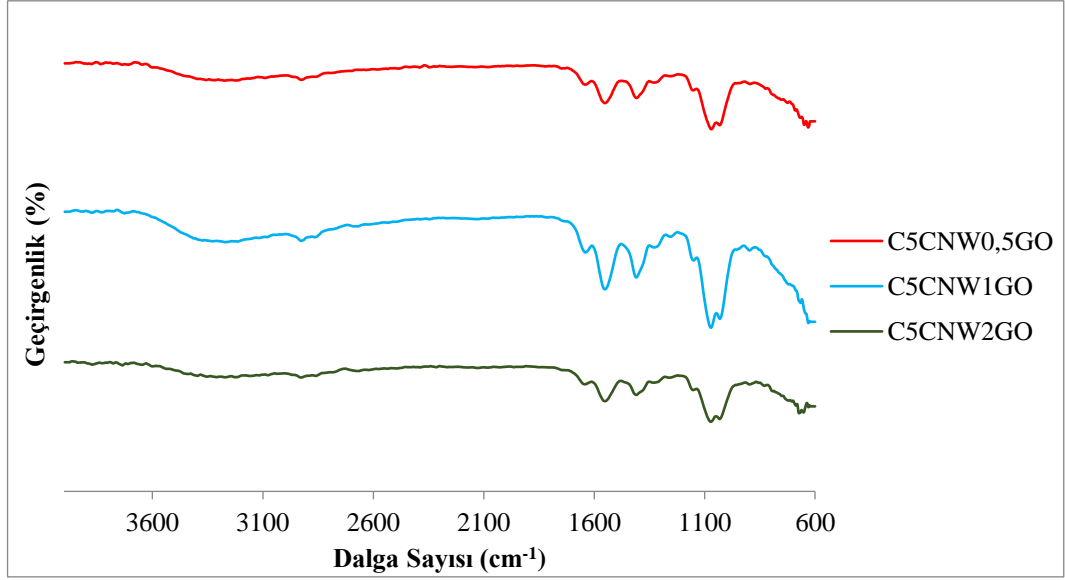
bölgede bulunan O-H ve N-H gerilmelerinin üst üste binmesiyle açıklanabilir. 2960–2870 $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki pikler simetrik ve asimetrik C-H titreşimlerini göstermektedir [39].

Kitosan-grafen oksitin FTIR spektrumuna bakıldığında çoğu pikin çakıştığı görülmektedir. 3400  $\text{cm}^{-1}$ 'de kitosanda bulunan amin grubuyla grafen oksitte bulunan O-H bağları arasındaki etkileşim görülmektedir [29]. 1745  $\text{cm}^{-1}$ 'de oluşan pik grafen oksitin karboksil grubundan gelen C=O bağına aittir [63].

Kitosan, grafen oksit ve nanoselülozla oluşturulan kompozitlerin FTIR spektrumlarında (Şekil 4.10) 1575  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikin dalga sayısı 1551  $\text{cm}^{-1}$ 'e kaymıştır. Bunun sebebi, nanoselüloz yüzeyindeki ester gruplarıyla kitosanın amin grubu arasındaki etkileşim olarak açıklanabilir [39].

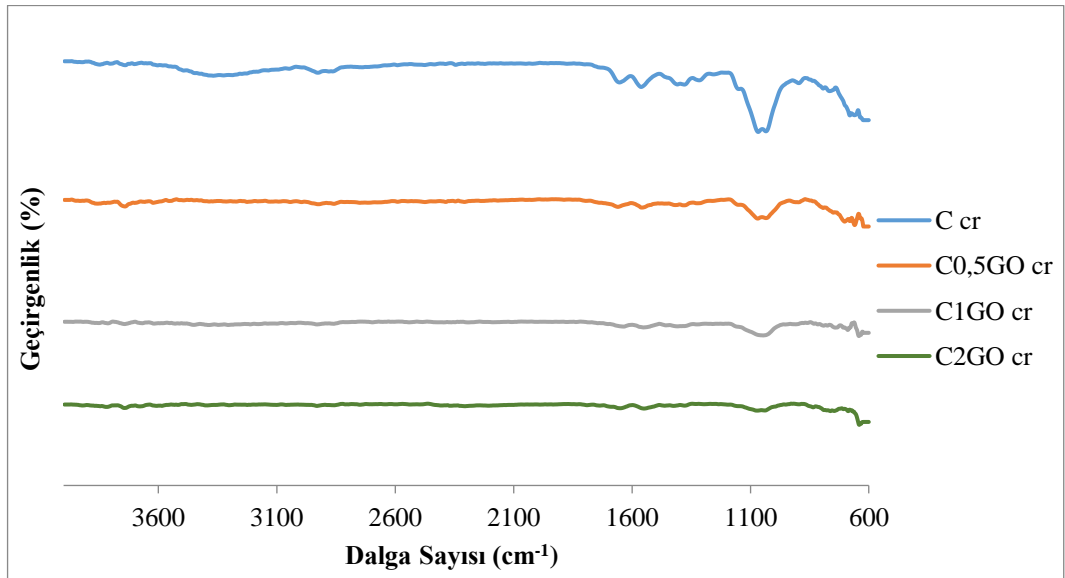


Şekil 4.9. Kitosan/grafen oksit membranların FTIR spektrumları

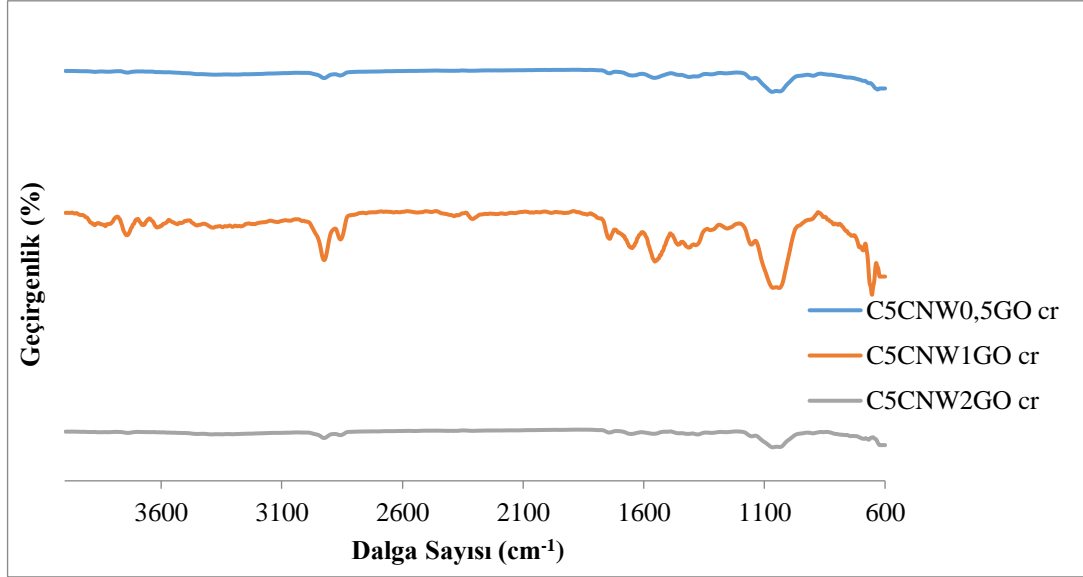


Şekil 4.10. Kitosan/grafen oksit/nanoselüloz membranların FTIR spektrumları

Glutaraldehitle çapraz bağlanmış membranların FTIR spektrumları Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’de verilmiştir. Saf kitosanda bulunan  $1344\text{ cm}^{-1}$ ’deki  $\text{CH}_3$  bükülme titreşimi pikinin çapraz bağlı membranlarda kaybolduğu görülmektedir.  $1610\text{ cm}^{-1}$ ’de oluşan pik kitosan-glutaraldehit arasındaki etkileşimi göstermektedir [64].



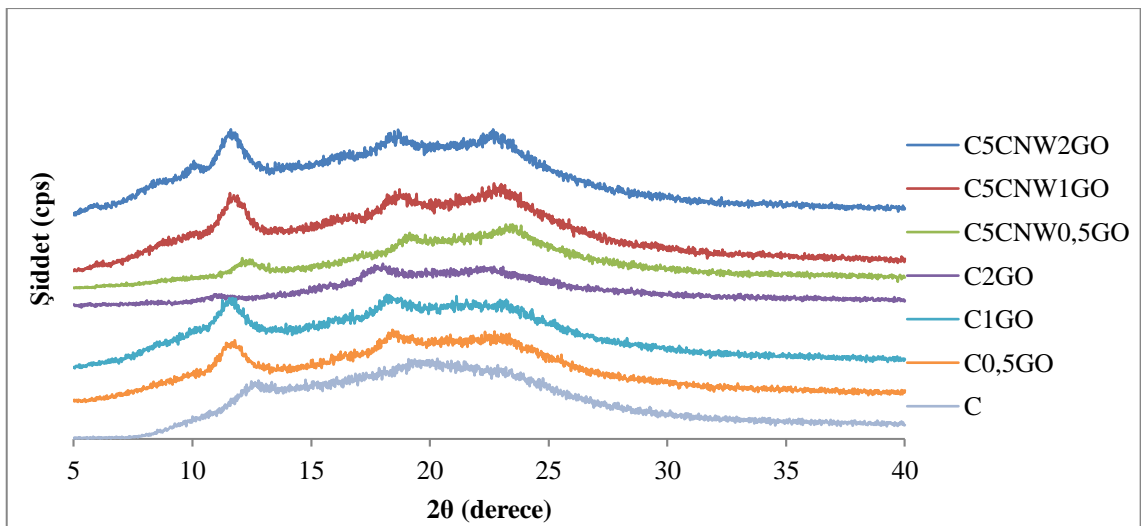
Şekil 4.11. Çapraz bağlı membranların FTIR spektrumları



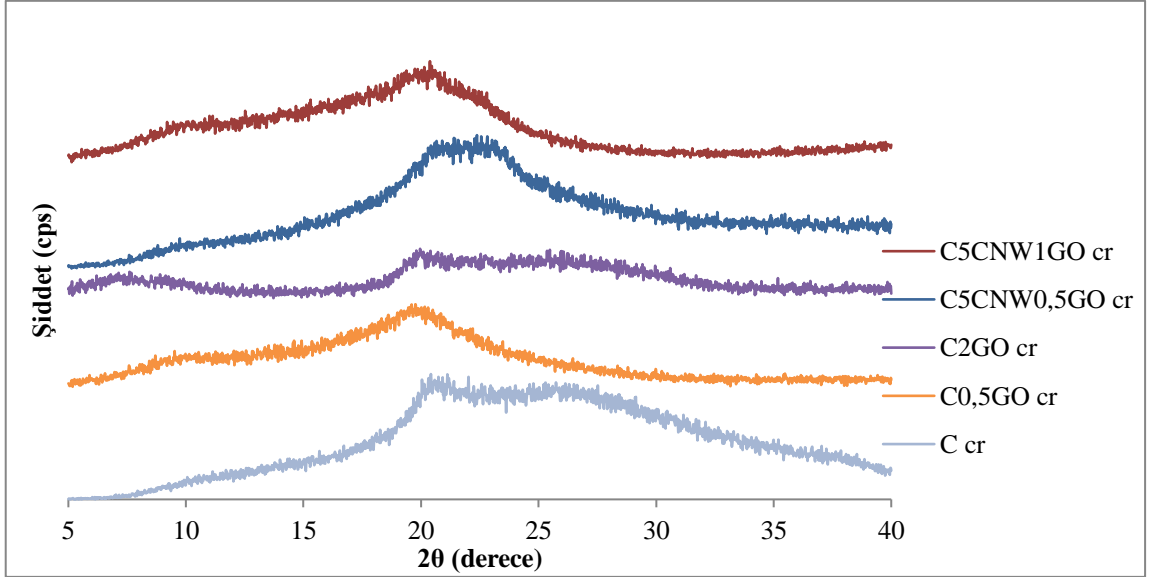
Şekil 4.12. Çapraz bağlı membranların FTIR spektrumları

#### 4.3.3. X-ışını difraksiyonu (XRD)

Membranların kristal yapısının incelendiği XRD spektrumları Şekil 4.13-Şekil 4.14'te verilmiştir. Saf kitosanın XRD spektrumunda bulunan  $2\theta=12^\circ$  ve  $20^\circ$ 'deki pikler yarı-kristalin özelliğini göstermektedir. Yüksek kristalin özellik kitosanın hidroksil ve amino yapısından kaynaklı olup güçlü moleküller arası ve molekül içi hidrojen bağları oluşturabileceğini belirtir. Grafen oksit ve nanoselüloz katkısıyla pik şiddetinin artması, kitosanın kristalin özelliğinin arttığı anlamına gelmektedir. Çapraz bağlı membranlarda pik şiddetinin azaldığı ve kaydığı görülmektedir. Bu ise kitosan ve glutaraldehit arasında çapraz bağlanma sebebiyle bir etkileşim olduğunu doğrulamaktadır [39,64].



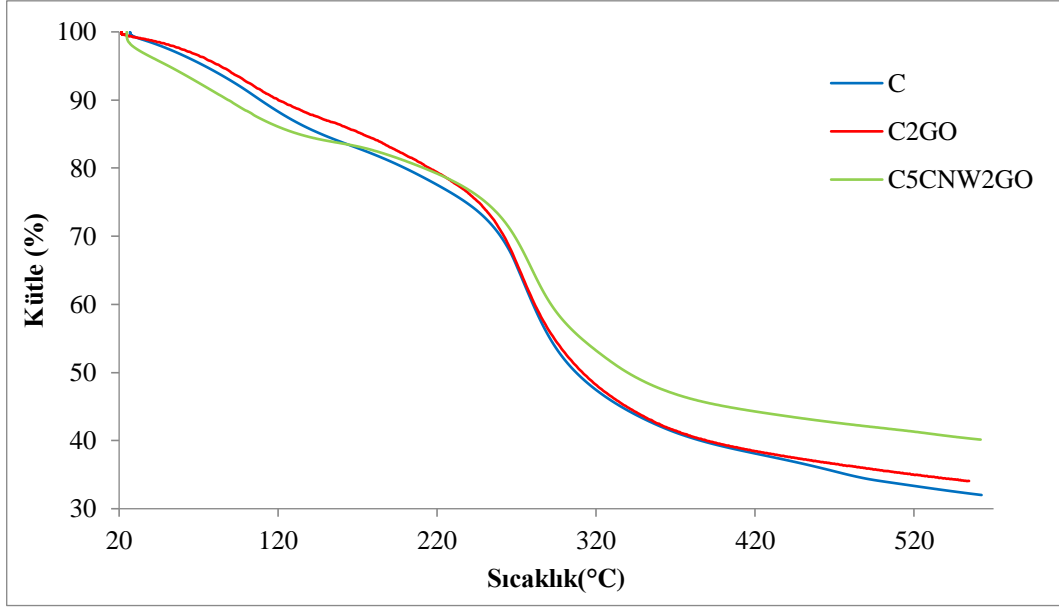
Şekil 4.13. Membranların XRD spektrumları



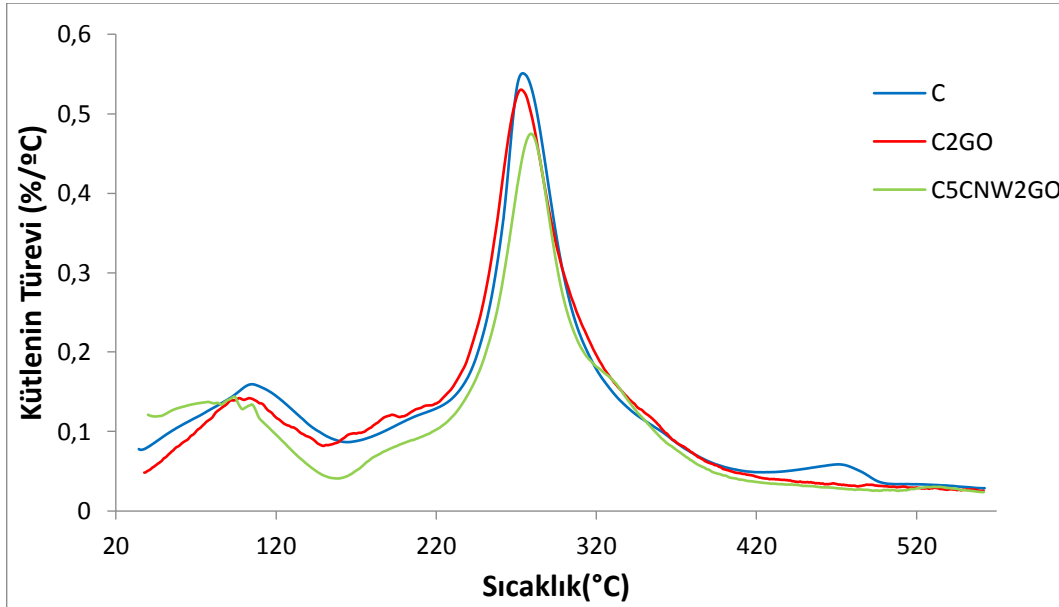
Şekil 4.14. Çapraz bağlı membranların XRD spektrumları

#### 4.3.4. Termal gravimetrik analiz (TGA)

Kitosan ve kompozitlerinin TGA termogramları Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'da verilmiştir. Kitosanın kütle kaybının maksimum olduğu sıcaklık  $272^{\circ}\text{C}$ , kütle kaybının maksimum olduğu sıcaklıktaki kütle miktarı %36 olarak hesaplanmıştır.  $60\text{-}120^{\circ}\text{C}$  arasında fiziksel olarak adsorplanmış suyun ve hidrojen bağlarıyla bağlı suyun buharlaştığı görülmektedir.  $120\text{-}400^{\circ}\text{C}$  arasında gerçekleşen esas kütle kaybı, kitosan zincirlerinin depolimerizasyonu sebebiyle oluşmaktadır. Grafen oksit ve nanoselüloz katkısıyla hazırlanan numunelerin TGA sonuçları, saf kitosan ile karşılaştırıldığında katkı malzemelerinin, maksimum sıcaklık değerlerinde fazla bir değişime yol açmadığı görülmüştür [39].



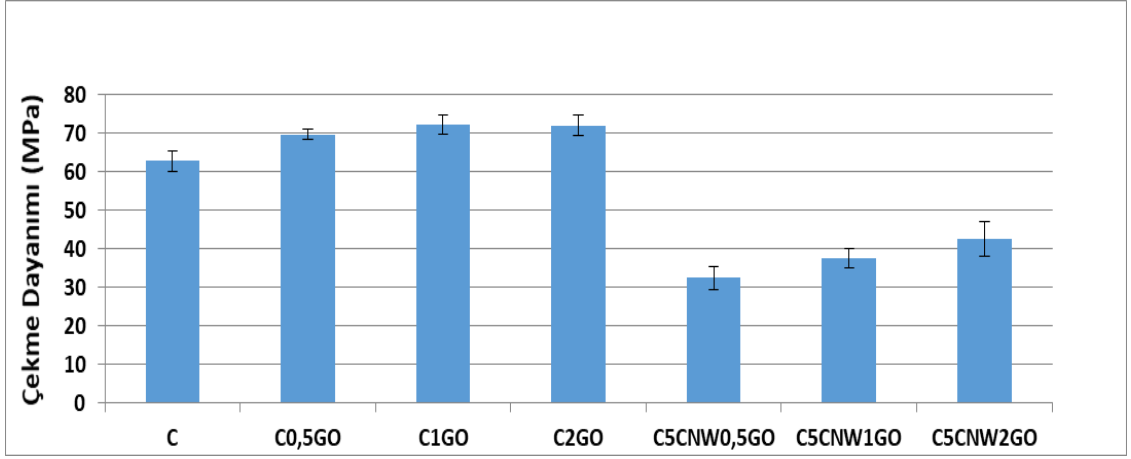
Şekil 4.15. Membranların TGA termogramları



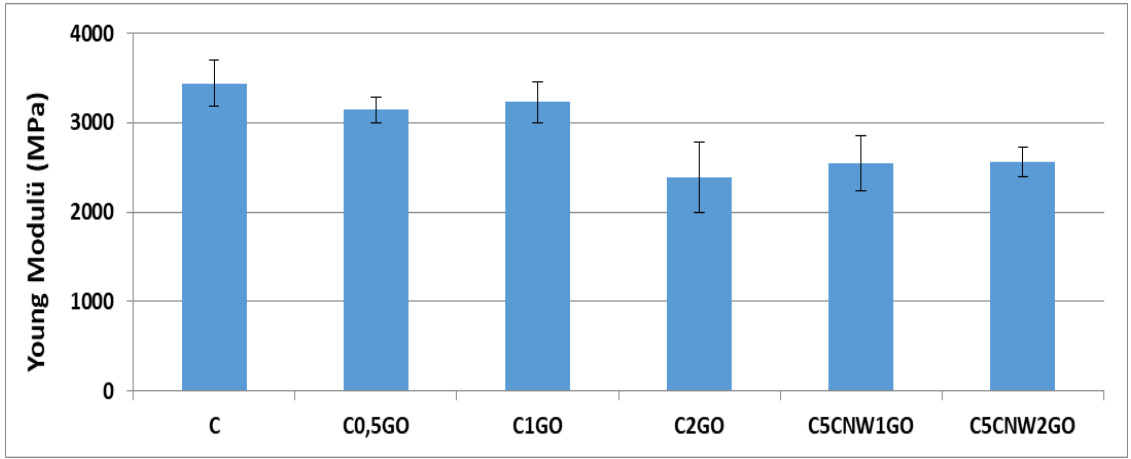
Şekil 4.16. Membranların TGA termogramları

#### 4.3.5. Çekme testi

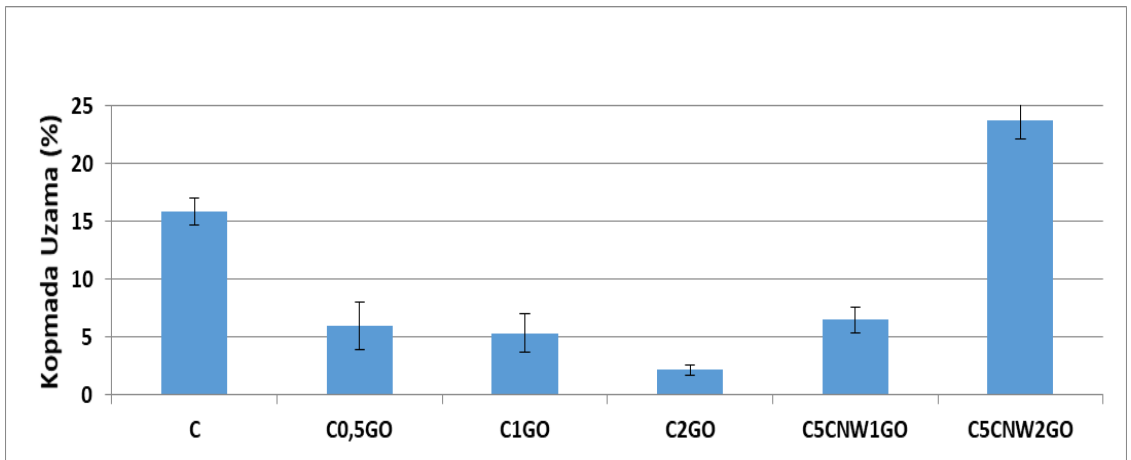
Çekme testine göre numunelerin çekme dayanımları, Young modülleri ve kopma noktasındaki uzama miktarları incelenmiştir (Şekil 4.17-4.19). Saf kitosana ait mekanik özellikler; çekme dayanımı 62,7 MPa, Young modülü 3434 MPa, kopmada uzama (%) 15,8 olarak ölçülmüştür. Grafen oksit katkısının çekme dayanımını arttırdığı, ancak kopmada uzamayı azalttığı, nanoselüloz katkısının ise kopmada uzamayı arttırdığı görülmüştür.



Şekil 4.17. Membranların çekme dayanımları



Şekil 4.18. Membranların Young modülleri



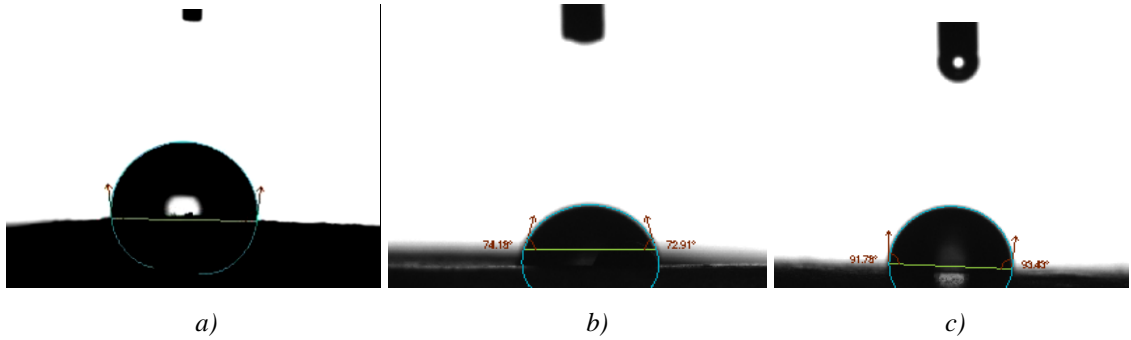
Şekil 4.19. Membranların kopmada uzamaları

#### 4.3.6. Temas açısı

Kitosan membranların temas açısı ölçümleri yapılmıştır. Saf kitosanın ve kompozit membranların temas açısı değerleri Tablo 4.1’de ve görüntüleri Şekil 4.20’de verilmiştir. Saf kitosanın temas açısı  $77^\circ$  olarak ölçülürken, grafen oksit katkısıyla temas açısı değerinin azaldığı, nanoselüloz katkısıyla arttığı gözlenmiştir.

**Tablo 4.1.** *Kitosan membranların temas açısı ölçümleri*

Membran	Temas Açısı ( $^\circ$ )
C	77
C0,5GO	75
C1GO	73
C2GO	72
C5CNW0,5GO	91
C5CNW1GO	81
C5CNW2GO	75

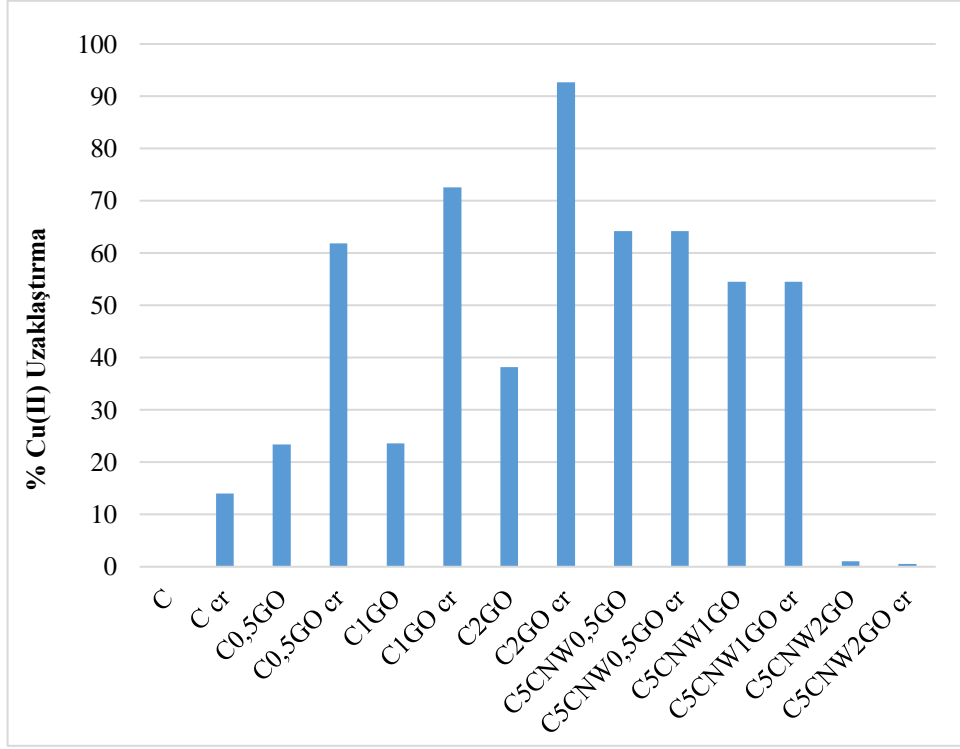


**Şekil 4.20.** *Kitosan membranların temas açısı görüntüsü a) C, b) C1GO, c) C5CNW0,5GO*

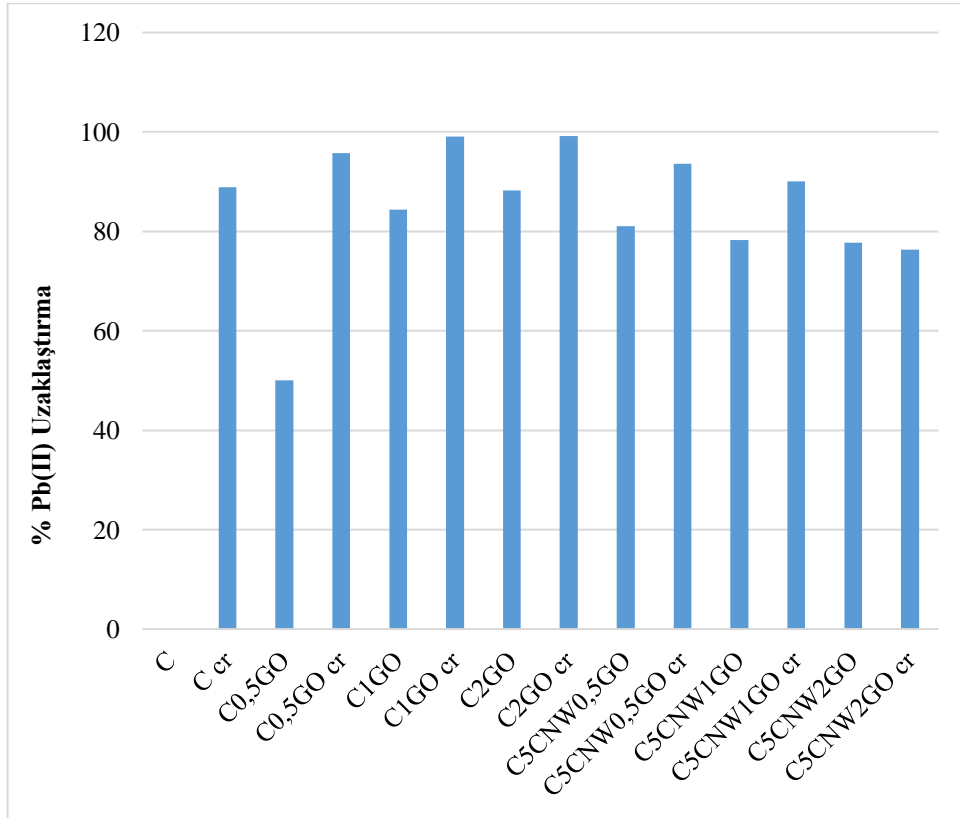
#### 4.3.7. Ağır metal giderimi

##### 4.3.7.1. Ultraviyole ve görünür ışık (UV-VIS) spektrofotometresi

Hazırlanan membranlardan 20 ppm Cu(II) ve Pb(II) derişiminde geçirilen su sonucunda % metal uzaklaştırma değerleri hesaplanmıştır. Grafen oksit katkı yüzdesi arttıkça ve bu numunelere çapraz bağlama işlemi uygulandığında metal uzaklaştırma yüzdesinin arttığı görülmektedir.



Şekil 4.21. Kitosan membranların % Cu(II) uzaklaştırması



Şekil 4.22. Kitosan membranların % Pb(II) uzaklaştırması

#### 4.3.6.2. İndüktif eşleşmeli plazma-optik emisyon spektrometresi (ICP-OES)

ICP-OES sonuçlarına göre Cu(II) iyonu arıtımında en başarılı membranlar C0,5GO ve C2GO olup, çapraz bağlama işleminin sadece saf kitosan arıtımında olumlu etki yarattığı görülmektedir. Pb(II) arıtımında ise çapraz bağlamanın daha etkili olduğu görülmüştür.

**Tablo 4.2.** Kitosan membranların ICP sonuçları

Membran	Cu(II) ppm	Pb(II) ppm
C	3,89	1,93
C cr	1,43	0,8
C0,5GO	<0,75	0,89
C0,5GO cr	1,8	1,1
C1GO	1,4	<0,75
C1GO cr	4,37	1,32
C2GO	<0,75	<0,75
C2GO cr	5,06	1,38
C5CNW0,5GO	1,01	<0,75
C5CNW0,5GO cr	4,97	<0,75

## 5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmanın amacı katkı maddeleri olarak grafen oksit ve nanoselüloz ile kitosan esaslı kompozit membranların üretilmesi ve katkı maddelerinin etkilerinin analiz edilmesidir. Bu amaçla öncelikle grafitten grafen oksit sentezlenmiş ve FTIR, SEM, TGA, XRD, analizleri karakterize edilerek sentezin başarılı olduğu doğrulanmıştır. Ardından mikrokristalin selülozdan nanoselüloz üretilmiş, FTIR, XRD, TEM ile karakterizasyonu yapılarak mikro boyuttan nano boyuta geçiş doğrulanmıştır.

Sentezlenen katkı malzemeleriyle kompozit membranlar üretilerek FTIR, SEM, TGA, XRD, analizleri ile çekme testi ve temas açısı ölçümleri yapılarak karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan membranları Cu(II) ve Pb(II) ağır metallerinin gideriminde kullanılmasını analiz etmek üzere ise UV-VIS ve ICP-OES yöntemleri kullanılmıştır.

FTIR analizi malzemeler arasında herhangi bir kimyasal tepkimenin, yapı değişiminin olup olmadığını belirlemek amacıyla yapılmıştır. Kitosan, grafen oksit ve nanoselüloz arasında kimyasal etkileşim görülmüştür. Glutaraldehit ile çapraz bağlanmış membranlarda ise pik şiddetlerinin azaldığı gözlenmiştir.

Termal analiz yöntemi olan TGA analiz sonuçlarına göre, katkı malzemelerinin kitosanın termal bozunmasında önemli bir değişikliğe yol açmadığı görülmüştür.

XRD analizi ile membranların kristal yapıları incelenmiştir. Katkı malzemeleri eklendikçe kitosanda görülen kristalin pik şiddetleri artmış, çapraz bağlamayla piklerde kayma ve şiddetlerinde azalma görülmüştür.

Çekme testi ile membranların mekanik özellikleri incelenmiş, grafen oksit katkısıyla birlikte kitosanın çekme dayanımının arttığı gözlenmiştir. Nanoselülozla hazırlanan numunelerin kopmada uzama miktarları oldukça artmıştır.

Temas açısı ölçümlerinde grafen oksit katkısıyla membranların temas açılarının azaldığı, nanoselüloz katkısıyla arttığı görülmüştür. Ancak nanoselüloz katkılı numunelerde grafen oksit derişimi arttıkça temas açısı değerlerinde düşüş gözlenmiştir.

UV-VIS sonuçlarına göre membranlardan Cu(II) ve Pb(II) arıtımı grafen oksit katkısıyla birlikte artış gözlenmiştir. Çapraz bağlama işlemi metal arıtımına olumlu etki etmiştir. Genel olarak Pb(II) arıtımı Cu(II) arıtımına göre daha başarılı olmuştur.

ICP-OES sonuçlarına göre kitosana grafen oksit katkısıyla Cu(II) ve Pb(II) arıtımı daha başarılı olmuş, ancak çapraz bağlama işleminin olumlu etkisi UV-VIS sonuçlarında görüldüğü kadar olmamıştır.

## KAYNAKÇA

- [1] Ashori, A. (2014). Effects of graphene on the behavior of chitosan and starch nanocomposite films. *Polymer Engineering & Science*, 54(10), 2258-2263.
- [2] Özbay, T., Baştürk, Ö., & Sungur, M. A. (2012). Manta Karidesi (*Squilla* Sp.), Sübye (*Sepia* Sp.) ve Mavi Yengeç (*Callinectes* sp.), Rathbun, 1896) Atık Kabuklarının Kitin ve Kitosan Verimi. Yunus Araştırma Bülteni, 2012(1).
- [3] Cobos, M., González, B., Fernández, M. J., & Fernández, M. D. (2017). Chitosan–graphene oxide nanocomposites: Effect of graphene oxide nanosheets and glycerol plasticizer on thermal and mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 134(30).
- [4] Abolhassani, M., Griggs, C. S., Gurtowski, L. A., Mattei-Sosa, J. A., Nevins, M., Medina, V. F., ... & Greenlee, L. F. (2017). Scalable Chitosan-Graphene Oxide Membranes: The Effect of GO Size on Properties and Cross-Flow Filtration Performance. *ACS Omega*, 2(12), 8751-8759.
- [5] Wang, R. M., Zheng, S. R., & Zheng, Y. G. (2011). Polymer matrix composites and technology. *Elsevier*.
- [6] Park, S. J., Seo, M. K. (2011). Interface science and composites (Vol. 18). *Academic Press*, Chapter 7, 501-629.
- [7] United States. Congress. Office of Technology Assessment. (1988). Advanced materials by design. Congress of the US, Office of Technology Assessment.
- [8] Ulbricht, M. (2006). Advanced functional polymer membranes. *Polymer*, 47(7), 2217-2262.
- [9] Chooaksorn, W. (2016). Nanosorption-Membrane Filtration for Heavy Metal Removal. Sirindhorn International Institute of Technology Thammasat University.
- [10] Hamutoğlu, R., Dinçsoy, A. B., Cansaran-Duman, D., & Aras, S. (2012). Biyosorpsiyon, adsorpsiyon ve fitoremediasyon yöntemleri ve uygulamaları. *Türkiye Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, 69, 69.
- [11] Agnihotri, S. A., Mallikarjuna, N.N and Aminabhavi, T.M., Recent advances on chitosan-based micro- and nanoparticles in drug delivery, *Journal of Controlled Release*, 2004, 100, 5 –28 pp.
- [12] Kuzgun, N. K., İnanlı, A. G. (2013). Kitosan üretimi ve özellikleri ile kitosanın kullanım alanları. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, (2), 16-21.

- [13] Demir, A., Seventekin, N. (2009). Kitin, kitosan ve genel kullanım alanları. *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 3(2), 92-103.
- [14] Şahan, G., Demir, A. Kitosan Biyopolimerinin Formları ve Tekstil Uygulamaları.
- [15] El-hefian, E. A., Nasef, M. M., Yahaya, A. H. (2011). Chitosan physical forms: a short review. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 5(5), 670-677.
- [16] Belli, A., Çelik, G. Y. (2012). Biyopolimerik Kitosan ve Kullanım Alanları.
- [17] Rinaudo, M. (2006). Chitin and chitosan: properties and applications. *Progress in polymer science*, 31(7), 603-632.
- [18] Cai, M., Gong, J., Cao, J., Chen, Y., & Luo, X. (2013). In situ chemically crosslinked chitosan membrane by adipic acid. *Journal of Applied Polymer Science*, 128(5), 3308-3314.
- [19] Öztop, H. N., Saraydin, D., & Cetinus, Ş. (2002). pH-sensitive chitosan films for baker's yeast immobilization. *Applied biochemistry and biotechnology*, 101(3), 239-249.
- [20] Zhang, L., Zeng, Y., & Cheng, Z. (2016). Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan: A review. *Journal of Molecular Liquids*, 214, 175-191.
- [21] Bhatnagar, A., & Sillanpää, M. (2009). Applications of chitin-and chitosan-derivatives for the detoxification of water and wastewater—a short review. *Advances in colloid and interface science*, 152(1-2), 26-38.
- [22] Tiyek, İ., Yazıcı, M., Alma, M. H., Dönmez, U., Yıldırım, B., Uruş, T. S. S., ... & Karteri, İ. (2016). Nanolif Yapılı Poli (Akrilonitril-Vinil Asetat)/Grafen Oksit Yapıların Karakterizasyonu. 2016 (Cilt: 23), 102.
- [23] Aydın, N., Yılmaz, Z., Binarbaşı, E. N., Aydın, Z., Baş, Z., Karbon Esaslı Malzemeler, Dokuz Eylül Üniversitesi, Buca Eğitim Fakültesi.
- [24] Alam, S. N., Sharma, N., & Kumar, L. (2017). Synthesis of Graphene Oxide (GO) by Modified Hummers Method and Its Thermal Reduction to Obtain Reduced Graphene Oxide (rGO). *Graphene*, 6(01), 1.
- [25] Khan, Z. U., Kausar, A., Ullah, H., Badshah, A., & Khan, W. U. (2016). A review of graphene oxide, graphene buckypaper, and polymer/graphene composites: Properties and fabrication techniques. *Journal of plastic film & sheeting*, 32(4), 336-379.

- [26] Ray, S. C. (2015). Application and uses of graphene oxide and reduced graphene oxide. In *Applications of Graphene and Graphene-Oxide Based Nanomaterials* (pp. 39-55). William Andrew Publishing, Oxford.
- [27] Ma, J., Ping, D., & Dong, X. (2017). Recent Developments of Graphene Oxide-Based Membranes: A Review. *Membranes*, 7(3), 52.
- [28] Gea, S., Sari, J. N., Bulan, R., Piliang, A., Amaturrehman, S. A., & Hutapea, Y. A. (2018, March). Chitosan/graphene oxide biocomposite film from pencil rod. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 970, No. 1, p. 012006). IOP Publishing.
- [29] Han, D., Yan, L., Chen, W., & Li, W. (2011). Preparation of chitosan/graphene oxide composite film with enhanced mechanical strength in the wet state. *Carbohydrate Polymers*, 83(2), 653-658.
- [30] Yang, A., Yang, P., & Huang, C. P. (2017). Preparation of graphene oxide–chitosan composite and adsorption performance for uranium. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 313(2), 371-378.
- [31] Chen, Y., Chen, L., Bai, H., & Li, L. (2013). Graphene oxide–chitosan composite hydrogels as broad-spectrum adsorbents for water purification. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(6), 1992-2001.
- [32] Singh, A., Sinsinbar, G., Choudhary, M., Kumar, V., Pasricha, R., Verma, H. N., ... & Arora, K. (2013). Graphene oxide-chitosan nanocomposite based electrochemical DNA biosensor for detection of typhoid. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 185, 675-684.
- [33] Siro, I. ve Plackett, D., —Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials, *Cellulose*, 17, 459–494, 2010.
- [34] Akoğlu, A., Karahan, A. G., Çakmakçı, M. L., & Çakır, İ. (2010). Bakteriyel Selülozun Özellikleri ve Gıda Sanayisinde Kullanımı. *Gıda Dergisi*, 35(2).
- [35] Ilgar, M., Selüloz Katkılı Poli(ε-kaprolakton) Kompozitlerin Üretimi ve Karakterizasyonu, Anadolu Üniversitesi, 2015.
- [36] Sèbe, G., Ham-Pichavant, F., Ibarboure, E., Koffi, A. L. C., & Tingaut, P. (2012). Supramolecular structure characterization of cellulose II nanowhiskers produced by acid hydrolysis of cellulose I substrates. *Biomacromolecules*, 13(2), 570-578.
- [37] Tozluoğlu, A., Çöpür, Y., Özyürek, Ö., & Çıtlak, S. (2015). Nanocellulose production technology. *Turkish Journal of Forestry*, 16(2), 203-219.

- [38] HPS, A. K., Saurabh, C. K., Adnan, A. S., Fazita, M. N., Syakir, M. I., Davoudpour, Y., ... & Dungani, R. (2016). A review on chitosan-cellulose blends and nanocellulose reinforced chitosan biocomposites: Properties and their applications. *Carbohydrate polymers*, 150, 216-226.
- [39] Celebi, H., & Kurt, A. (2015). Effects of processing on the properties of chitosan/cellulose nanocrystal films. *Carbohydrate polymers*, 133, 284-293.
- [40] Li, N., & Bai, R. (2005). Copper adsorption on chitosan–cellulose hydrogel beads: behaviors and mechanisms. *Separation and purification technology*, 42(3), 237-247.
- [41] Li, Q., Zhou, J., & Zhang, L. (2009). Structure and properties of the nanocomposite films of chitosan reinforced with cellulose whiskers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 47(11), 1069-1077.
- [42] Todokoro, H., & Ezumi, M. (1999). U.S. Patent No. 5,900,629. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [43] Tsuno, K., Transmission electron microscope, Patent No: 6111253, 2000.
- [44] Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A. (1998). Principles of Instrumental Analysis. 5th Edition. Kılıç E, Köseoğlu F, Yılmaz H (çeviri ed) Bilim Yayıncılık, Ankara,. s. 850.
- [45] Van de Voort, F. R. (1992). Fourier transform infrared spectroscopy applied to food analysis. *Food Research International*, 25(5), 397-403.
- [46] Başıyğit Kılıç, G. ve Karahan, A. G., —Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi ve Laktik Asit Bakterilerinin Tanısında Kullanılması Gıda, 35, 445-452, 2010.
- [47] Bilir, M. E., Sürül, S., & Çıtroğlu, H. K. (2016). Gökçetepe Formasyonu (Zonguldak) Kilitaşlarının Eksenel Şişme Gerilmelerinin Belirlenmesi. *Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi*, 6(1), 152-167.
- [48] Menczel, J.,Prime, R. (2008). Thermal analysis of polymers fundamentals and applications.
- [49] Davis, J. R. (2004). Tensile testing second edition. ASM International, The material information society.
- [50] Jiang, M., Zhou, B., & Wang, X. (2018). Comparisons and validations of contact angle models. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(12), 6364-6378.

- [51] Çelebi, N., Değim, T., Değim, Z., —Yüzeyler Arası Özellikler, Modern Farmasötik Teknoloji, 12, 254-255, 2009.
- [52] Gee, G. W., & Or, D. (2002). 2.4 Particle-size analysis. Methods of soil analysis. Part, 4(598), 255-293.
- [53] Lecture on Partical Analysis - Hands-on Course -Particle Size Distribution Dependent on Principle of Measurement, Schimadzu.
- [54] Cooper, J. (1998). Particle size analysis-the laser diffraction technique. Materials World, 6(1), 5-7.
- [55] Onaç, C. (2013). Polimer içerikli membranlar kullanılarak Cr (VI) metal kationunun taşınımı (Master's thesis, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [56] Charles, B., & Fredeen, K. J. (1997). Concepts, instrumentation and techniques in inductively coupled plasma optical emission spectrometry. Perkin Elmer Corporation.
- [57] Daş, Ö. B. (2013). ICP-OES kullanılarak bitkilerdeki makro ve mikro elementlerin birlikte tayininde çok değişkenli kalibrasyon tekniklerinin uygulanması. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [58] Tsuno, K. (2000). *U.S. Patent No. 6,111,253*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [59] Tiyek, İ., Ersoy, M. S., Alma, M. H., Dönmez, U., Yıldırım, B., Salan, T., ... & Yıldız, K. (2016). Modifiye Hummers Yöntemiyle Grafen Oksit (GO) Sentezi ve Karakterizasyonu.
- [60] Shahriary, L., & Athawale, A. A. (2014). Graphene oxide synthesized by using modified hummers approach. *Int J Renew Energy Environ Eng*, 2(01), 58-63.
- [61] Song, J., Wang, X., & Chang, C. T. (2014). Preparation and characterization of graphene oxide. *Journal of Nanomaterials*, 2014.
- [62] BAKIR, S., ÇELİK, V. K., İsmail, S. A. R. İ., ERŞAN, S., & ANAKLI, D. (2017). Grafen Oksitin Ksantin Oksidaz Aktivitesi Üzerine İn Vitro Etkisinin İncelenmesi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 21(2), 401-407.

- [63] Guo, X., Qu, L., Tian, M., Zhu, S., Zhang, X., Tang, X., & Sun, K. (2016). Chitosan/graphene oxide composite as an effective adsorbent for reactive red dye removal. *Water Environment Research*, 88(7), 579-588.
- [64] Li, B., Shan, C. L., Zhou, Q., Fang, Y., Wang, Y. L., Xu, F., ... & Sun, G. C. (2013). Synthesis, characterization, and antibacterial activity of cross-linked chitosan-glutaraldehyde. *Marine drugs*, 11(5), 1534-1552.