



**DOĞA İLE UYUMLU POLİMERİK MEMBRAN HAZIRLANMASI VE
KARAKTERİZE EDİLMESİ**

Esra GÜLER

**YÜKSEK LİSANS
KİMYA ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

AĞUSTOS 2019

Esra GÜLER tarafından hazırlanan “DOĞA İLE UYUMLU POLİMERİK MEMBRAN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZE EDİLMESİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Gülsen ASMAN

Kimya Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Başkan: Prof. Dr. Bekir SARI

Kimya Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Prof. Dr. Nuran IŞIKLAN

Kimya Ana Bilim Dalı, Kırıkkale Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Tez Savunma Tarihi: 23 / 08 / 2019

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Esra GÜLER

23/08/2019

DOĞA İLE UYUMLU POLİMERİK MEMBRAN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZE EDİLMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Esra GÜLER

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ağustos 2019

ÖZET

Biyolojik çeşitliliği korumak, su, toprak ve hava kirliliğini önlemek, yenilenebilir kaynak kullanımını teşvik etmek amacıyla son yıllarda yeni sorunların ortaya çıkmasının önlenmesi ve mevcut sorunların giderilmesi amaçlanmıştır, doğa ile uyumlu sürdürülebilir malzeme ve proseslerin kullanımı dikkat çekici bir noktaya gelmiştir. Sunulan bu tez çalışmasında doğa ile uyumlu malzemelerden membran hazırlanmış, yeşil prosesler olarak anılan membran proseslerinden evapomasyon yöntemi kullanılarak çevre için tehdit teşkil eden uçucu organik bileşenlerden asetonun sulu çözeltilerden uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Çalışmada, yeşil kimya malzemelerinden olan nişasta kullanılarak membranlar hazırlanmış, biyolojik olarak uyumlu polimer olarak bilinen poli (vinil alkol) (PVA) hazırlanan membranlarda destek polimer olarak tercih edilmiştir. Membran kalınlığının, besleme derişiminin, çalışma sıcaklığı ve nişasta/PVA oranının aseton-su karışımlarından asetonun uzaklaştırılması üzerine etkileri incelenmiştir. Bunun yanı sıra nişasta/PVA membranlara nano-Gümüş (n-Ag) ve grafen oksit (GO) katkı maddeleri eklenerek kompozit membranlar hazırlanmış, n-Ag ve GO miktarının membranların ayırma performansı üzerine etkileri irdelenmiştir. Hazırlanan membranların karakterizasyonu Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR), Diferansiyel Tarama Kalorimetri (DSC), Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) kullanılmış; membranların şişme davranışları gravimetrik yöntemlerle belirlenmiştir. Çalışmanın sonucunda aseton-su karışımlarının ayrılması için en uygun sıcaklığın 40°C olduğu, nişasta/PVA membranlardan aktarımın Arrhenius eşitliğine uyum sağladığı ve aktarım aktivasyon enerjisinin (E_a) 88,6 kJ mol⁻¹ olduğu tespit edildi. Suya karşı en yüksek seçici geçirgenlik nişasta/PVA/n-Ag kompozit membranlarla %3 (m/m) derişimindeki aseton-su çözeltileri için elde edildi ve üründeki su yüzdesi %99,7 olarak tespit edildi.

Bilim Kodu : 20107

Anahtar Kelimeler : Yeşil Kimya, Nişasta, Evapomasyon, Aseton-Su, Uçucu Organik Bileşik, Yeşil Proses

Sayfa Adedi : 119

Danışman : Prof. Dr. Gülsen ASMAN

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF NATURAL COMPATIBLE
POLYMERIC MEMBRANES

(M. Sc. Thesis)

Esra GÜLER

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

August 2019

ABSTRACT

In order to preserve biodiversity, prevent water, soil and air pollution, encourage the use of renewable resources and provide savings, the use of sustainable materials and processes, which are compatible with nature, have been aimed at the emergence of new problems and eliminating existing problems becoming remarkable in recent years. In this thesis, it is aimed to remove acetone from aqueous solutions by using evaporation method, a membrane processes known as green processes. In the study, membranes were prepared by using starch, which is one of the green chemical materials, and a biocompatible polymer poly (vinyl alcohol) (PVA) was preferred as support polymer. The effects of membrane thickness, feed concentration, operating temperature and starch / PVA ratio on acetone removal from acetone-water mixtures were investigated. In addition, nano-Silver (n-Ag) and graphene oxide (GO) additives were added to the starch / PVA membranes and composite membranes were prepared; the effects of the amounts of n-Ag and GO on the separation performance of the membranes were examined. For the characterization of the membranes Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Scanning Electron Microscopy (SEM) were used; swelling behavior of membranes were determined by gravimetric methods. As a result of the study, 40°C is determined as the most suitable temperature for the separation of acetone-water mixtures through starch/PVA membranes; the permeation was found as compatible with Arrhenius equation with an activation energy (E_a) of 88,6 kJ mol⁻¹. By using starch/PVA/n-Ag composite membranes, the highest selective separation was obtained for 3% (m/m) acetone- water solutions and the percent composition of water in the product was determined as 99,7.

Science Code : 20107

Key Words : Green Chemistry, Starch, Evaporation, Acetone-Water, Volatile Organic Compound, Green Process

Page Number : 119

Supervisor : Prof. Dr. Gülsen ASMAN

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince yardımını benden esirgemeyen, bilgi ve tecrübesiyle bana her zaman yol gösteren, çalışma ortamım için elverişli şartlar oluşturan ve gelecekteki mesleki hayatımda da bana verdiği değerli bilgilerden faydalanacağımı düşündüğüm kıymetli Tez Danışmanı Hocam Sayın Prof. Dr. Gülsen ASMAN'a,

Çalışmalarımda bana yardımcı olan ve desteğini hissettiğim değerli hocam, Doç. Dr. Ebru KONDOLOT SOLAK'a, deneysel yardımlarından ve desteğinden ötürü saygıdeğer hocalarım Prof. Dr. Hüseyin ÇELİKKAN ve Doç. Dr. Aysel BERKKAN'a, samimi ve içten yaklaşımı için Arş. Gör. Dr. Demet UZUN'a,

Çalışmalarım boyunca; stresime ortak olan Tuğba Nur AKBABA'ya, sağladıkları huzurla bana destek olan Seçil ve Şahin KAYA çiftine, zamanımın büyük bir kısmını keyifle geçirdiğim Gizem BAKIRCI DÜNDAR'a,

Hayatımın her aşamasında olduğu gibi tez çalışmam boyunca da benden maddi manevi desteklerini esirgemeyen, hep yanımda olan ayrıca gösterdikleri anlayış ve sabırdan dolayı hayatım boyunca minnettar kalacağım, haklarını asla ödeyemeyeceğim canım aileme ve hayatıma renk katan bitanecik yeğenim Ömer Efe TARANCI'ya,

İçtenlikle sevgilerimi ve teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xiv
RESİMLERİN LİSTESİ	xviii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Uçucu Organik Bileşikler.....	3
2.1.1. Uçucu organik bileşiklerin sınıflandırılması.....	4
2.1.2. Uçucu organik bileşiklerin yayılma kaynakları	5
2.1.3. Uçucu organik bileşiklerin sağlık bozucu etkileri.....	8
2.2. Yeşil Proses	14
2.3. Membran Teknolojisi ve Gruplandırılması	18
2.3.1. Membranların gruplandırılması	20
2.3.2. Polimer membranların üretim teknikleri.....	24
2.3.3. Membranların karakterizasyonu.....	25
2.3.4. Membran prosesleri.....	28
2.4. Yeşil Kimya	38
2.4.1. Yeşil kimyanın temel ilkeleri	40
2.4.2. Yeşil polimerler.....	43
2.5. Nişasta ile yapılan çalışmalar	52

3. MATERTAL VE YÖNTEM.....	57
3.1. Materyal	57
3.1.1 Deneyde kullanılan cihazlar ve düzenekler.....	57
3.1.2. Deneyde kullanılan kimyasal maddeler	59
3.2. Yöntem.....	60
3.2.1. Grafen oksitin sentezlenmesi	60
3.2.2. Membranın hazırlanması.....	60
3.2.3. Membranların evapomasyon işlemlerinde kullanılması	62
3.2.4. Gaz kromatografi ile aseton miktarı tayini.....	62
3.2.5. Aseton su karışımlarının buhar basınçlarının hesaplanması	63
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	65
4.1. Nişasta/PVA Membranları Kullanılarak Evapomasyon Yöntemi ile Aseton-Su Karışımlarının Ayrılması	66
4.1.1. Aseton-su karışımlarının ayrılmasında membran kalınlığının etkisi	66
4.1.2. Evapomasyon yöntemi ile aseton-su karışımlarının ayrılmasına nişasta/PVA oranının etkisi	71
4.1.3. Nişasta/PVA membranları kullanılarak aseton-su karışımlarının ayrılmasına sıcaklığın etkisi	75
4.2. Nişasta/PVA/n-Ag ve Nişasta/PVA/GO Kompozit Membranları Kullanılarak Evapomasyon Yöntemi ile Aseton-Su Karışımlarının Ayrılması.....	79
4.2.1. Nişasta/PVA membranlardan aseton-su karışımlarının aktarımına n-Ag ün etkisi.....	79
4.2.2. Nişasta/PVA/GO kompozit membranları kullanılarak evapomasyon yöntemi ile aseton-su karışımlarının ayrılması	83
4.2.3. Nişasta/PVA/n-Ag kompozit membranlardan aseton-su aktarımına besleme çözeltisi derişiminin etkisi.....	87
4.2.4. Nişasta/PVA/GO kompozit membranlardan aseton-su aktarımına besleme çözeltisi derişiminin etkisi.....	89
4.3. Hazırlanan Membranların Karakterizasyon	93

Sayfa

4.3.1. Hazırlanan membranların SEM fotoğrafı.....	93
4.3.2. Hazırlanan membranların FTIR spektrumları.....	95
4.3.3. Hazırlanan membranların DSC eğrileri	99
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	101
KAYNAKLAR	103
ÖZGEÇMİŞ	119



ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. UOB'in sıcaklık ve basınç özellikleri	3
Çizelge 2.2. UOB'in kaynama noktaları ve buhar basınçları	4
Çizelge 2.3. UOB'in sınıflandırılması	5
Çizelge 2.4. Hastalığa neden olan UOB	9
Çizelge 2.5. Membranlı ayırma yöntemi ile UOB uzaklaştırma	13
Çizelge 2.6. Membranlı ayırma yöntemi ile aseton uzaklaştırma.....	14
Çizelge 2.7. Akı-sürücü kuvvet eşitlikleri	29
Çizelge 2.8. Membran prosesleri ve kullanılan membran tipleri.....	30
Çizelge 2.9. Yeşil kimya yaklaşımları	40
Çizelge 2.10. Nişasta türlerindeki amiloz ile amilopektin miktarları (%)	48
Çizelge 4.1. Aseton ile su akılarının membran kalınlığı ile değişimi (BÇD: %5 C ₃ H ₆ O (m/m), 70/30 (nişasta/PVA), t: 40°C, P: 0,6 mbar).....	67
Çizelge 4.2. Farklı kalınlıklardaki 70/30 (v/v) nişasta/PVA membranların çapraz bağ yoğunlukları.....	69
Çizelge 4.3. Ayırma indeksinin (EAI) membran kalınlığı ile değişimi	71
Çizelge 4.4. Aseton ile su akılarının membranlardaki Nişasta/PVA oranı ile değişimi	73
Çizelge 4.5. Farklı Nişasta/PVA (v/v) oranlarındaki membranların çapraz bağ yoğunlukları.....	74
Çizelge 4.6. Evapomasyon ayırma indeksinin (EAI) nişasta/PVA oranı ile değişimi	75
Çizelge 4.7. Aseton ile su akılarının sıcaklık ile değişimi	77
Çizelge 4.8. Ayırma indeksinin (EAI) sıcaklık ile değişimi.....	77
Çizelge 4.9. Aseton ile su akılarının % n-Ag katkısı ile değişimi	81
Çizelge 4.10. Ayırma indeksinin (EAI) % n-Ag ile değişimi.....	82
Çizelge 4.11. Aseton ile su akılarının % GO ile değişimi	85
Çizelge 4.12. Ayırma indeksinin (EAI) % GO ile değişimi	85

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.13. Aseton ile su akılarının besleme çözelti derişim ile değişimi	89
Çizelge 4.14. Ayırma indeksinin (EAI) besleme çözelti derişim ile değişimi	89
Çizelge 4.15. Aseton ile su akılarının besleme çözelti derişim ile değişim.....	91
Çizelge 4.16. Ayırma indeksinin (EAI) besleme çözelti derişim ile değişimi	92



ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Doğada UOB yayılma döngüsü	6
Şekil 2.2. UOB yayılma kaynakları	7
Şekil 2.3. Kirletici grup yüzdeleri.....	7
Şekil 2.4. Üretim süreci için yeni değerlendirme belirteçleri	15
Şekil 2.5. Yeşil proses için tanımlanan 12 prensip	16
Şekil 2.6. Yeşil proses için tanımlanan 9 prensip	17
Şekil 2.7. Yeşil proses planı.....	18
Şekil 2.8. Membrandan fazlar arası geçiş	19
Şekil 2.9. Gözenekli membran.....	20
Şekil 2.10. Simetrik gözenekli membran.....	21
Şekil 2.11. Asimetrik gözenekli membran.....	21
Şekil 2.12. Gözeneksiz membran.....	22
Şekil 2.13. Taşıyıcı içeren sıvı membran.....	22
Şekil 2.14. Simetrik membran	23
Şekil 2.15. Asimetrik membran	23
Şekil 2.16. AFM yönteminin şematik gösterimi	26
Şekil 2.17. Temas açısı ölçümlerinin şematik gösterimi	28
Şekil 2.18. Osmoz ve ters osmoz	32
Şekil 2.19. Evapomasyon yönteminin prensibi.....	36
Şekil 2.20. Yeşil polimerlerin sınıflandırılması	45
Şekil 2.21. PVA'nın yapısı	46
Şekil 2.22. Nişastanın yapısı.....	47
Şekil 2.23. Nişastada amiloz ve amilopektin gösterimi.....	47
Şekil 2.24. Glikoz birimlerinin gösterimi.....	48
Şekil 2.25. Glikozidik bağ gösterimi.....	49

Şekil	Sayfa
Şekil 2.26. Amiloz yapısı	49
Şekil 2.27. Amilopektin yapısı	50
Şekil 3.1. Evapomasyon hücresi hazırlanışı.....	58
Şekil 3.2. Vakum düzeneği	59
Şekil 4.1. Akının membran kalınlığı ile değişimi (BÇD: %5 C ₃ H ₆ O (m/m), 70/30 nişasta/PVA (v/v), 40°C, 0,6 mbar)	66
Şekil 4.2. Aseton seçiciliğinin membran kalınlığı ile değişimi (BÇD: %5 C ₃ H ₆ O (m/m), 70/30 nişasta/PVA (v/v), t: 40°C, P:0,6 mbar)	67
Şekil 4.3. Su seçiciliğinin membran kalınlığı ile değişimi (BÇD: %5 C ₃ H ₆ O (m/m), 70/30 nişasta/PVA (v/v), t: 40°C, P: 0,6 mbar)	67
Şekil 4.4. Şişme oranının membran kalınlığı ile değişimi	70
Şekil 4.5. Akının Nişasta/PVA (v/v) oranı ile değişimi (BÇD: %5 C ₃ H ₆ O (m/m), t: 40°C, l: 140µm, P: 0,6 mbar).....	72
Şekil 4.6. Aseton seçiciliğinin Nişasta/PVA oranı ile değişimi (BÇD: %5 C ₃ H ₆ O (m/m), t: 40°C, l: 140µm, P: 0,6 mbar).....	72
Şekil 4.7. Su seçiciliğinin Nişasta/PVA oranı ile değişimi (BÇD: %5 C ₃ H ₆ O (m/m), t: 40°C, l: 140µm, P: 0,6 mbar).....	73
Şekil 4.8. Asetonun H bağı yolu ile etkileşimi.....	74
Şekil 4.9. Akının sıcaklık ile değişimi (BÇD: %5 C ₃ H ₆ O (m/m), nişasta/PVA oranı 70/30 (v/v), l: 140µm, P: 0,6 mbar)	76
Şekil 4.10. Aseton seçiciliğinin sıcaklık ile değişimi (BÇD: %5 C ₃ H ₆ O (m/m), nişasta/PVA oranı 70/30 (v/v), l: 140µm, P: 0,6 mbar)	76
Şekil 4.11. Su seçiciliğinin sıcaklık ile değişimi (BÇD: %5 C ₃ H ₆ O (m/m), nişasta/PVA oranı 70/30 (v/v), l: 140µm, P: 0,6 mbar)	77
Şekil 4.12. lnJ' nin 1/T ile değişimi.....	79
Şekil 4.13. Akının % n-Ag ile değişimi (BÇD: %5 C ₃ H ₆ O (m/m), nişasta/PVA oranı 70/30 (v/v), t: 40°C, l: 140µm, P: 0,6 mbar).....	80
Şekil 4.14. Aseton seçiciliğinin % n-Ag ile değişimi (BÇD: %5 C ₃ H ₆ O (m/m), nişasta/PVA oranı 70/30 (v/v), t: 40°C, l: 140µm, P: 0,6 mbar).....	80
Şekil 4.15. Su seçiciliğinin % n-Ag ile değişimi (BÇD: %5 C ₃ H ₆ O (m/m), nişasta/PVA oranı 70/30 (v/v), t: 40°C, l:140µm, P: 0,6 mbar).....	81
Şekil 4.16. PVA'ya modifiye edilmiş Ag ve H ₂ O'nun şematik gösterimi.....	82

Şekil	Sayfa
Şekil 4.17. n-Ag ile PVA'nın olası etkileşimi	83
Şekil 4.18. Akının % GO ile değişimi (BÇD: %5 C ₃ H ₆ O (m/m), nişasta/PVA oranı 70/30 (v/v), t: 40°C, l: 140 µm, P: 0,6 mbar).....	83
Şekil 4.19. Aseton seçiciliğinin % GO ile değişimi (BÇD: %5 C ₃ H ₆ O (m/m), nişasta/PVA oranı 70/30 (v/v), t: 40°C, l: 140 µm, P: 0,6 mbar).....	84
Şekil 4.20. Su seçiciliğinin % GO ile değişimi (BÇD: %5 C ₃ H ₆ O (m/m), nişasta/PVA oranı 70/30 (v/v), t: 40°C, l: 140 µm, P: 0,6 mbar).....	84
Şekil 4.21. Grafen oksit katkılı PVA membranların yapısal modeli	86
Şekil 4.22. Membran akılarının karşılaştırılması (BÇD: %5 C ₃ H ₆ O (m/m), nişasta/PVA oranı 70/30 (v/v), t: 40°C, l: 140 µm, P: 0,6 mbar).....	86
Şekil 4.23. Farklı membranların EV ayırma indekslerinin kıyaslanması	87
Şekil 4.24. Akının besleme çözelti derişimi ile değişimi Nişasta/PVA oranı 70/30 (v/v), %10 n-Ag, t: 40°C, l: 140µm, P: 0,6 mbar)	88
Şekil 4.25. Aseton seçiciliğinin besleme çözelti derişimi ile değişimi (Nişasta/PVA oranı 70/30 (v/v), %10 n-Ag, t: 40°C, l: 140µm, P: 0,6 mbar).....	88
Şekil 4.26. Suyun seçiciliğinin besleme çözelti derişimi ile değişimi (Nişasta/PVA oranı 70/30 (v/v), %10 n-Ag, t: 40°C, l: 140µm, P: 0,6 mbar).....	88
Şekil 4.27. Akının besleme çözelti derişimi ile değişimi (Nişasta/PVA oranı 70/30 (v/v), %10 GO, t: 40°C, l: 140 µm, P: 0,6 mbar).....	90
Şekil 4.28. Aseton seçiciliğinin besleme çözelti derişimi ile değişimi (Nişasta/PVA oranı 70/30 (v/v), %10 GO, t: 40°C, l: 140 µm, P: 0,6 mbar)	90
Şekil 4.29. Suyun seçiciliğinin besleme çözelti derişimi ile değişimi (Nişasta/PVA oranı 70/30 (v/v), %10 GO, t: 40°C, l: 140 µm, P: 0,6 mbar)	91
Şekil 4.30. %10 katkılı membranların farklı BÇD için EAI kıyaslaması.....	92
Şekil 4.31. a) Saf nişasta b) Saf PVA ve c) 70/30 Nişasta/PVA (v/v) ait FTIR spektrumları	95
Şekil 4.32. a) Nişasta/PVA ve b) Nişasta/PVA/n-Ag ait FTIR spektrumları	95
Şekil 4.33. a) Nişasta/PVA/GO ve b) Nişasta/PVA ait FTIR spektrumları.....	96
Şekil 4.34. a) Nişasta/PVA/GO ve b)EV işlemi sonrası Nişasta/PVA/GO'e ait FTIR spektrumları	97
Şekil 4.35. 70/30 Nişasta/PVA membranları çapraz bağlama süresi ait FTIR spektrumları	97

Şekil	Sayfa
Şekil 4.36. Olası çapraz bağ mekanizması.....	98
Şekil 4.37. 70/30 Nişasta/PVA membranlarının besleme çözeltisinden etkilenme analizi için FTIR spektrumları	98
Şekil 4.38. a) Nişasta, b)70/30 Nişasta/PVA, c)PVA DSC termogramları	99



RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. Evapomasyon hücresi	58
Resim 3.2. 70/30 hacim oranındaki nişasta/PVA (v/v) membranın görünümü	61
Resim 3.3. %1 GO katkılı 70/30 hacim oranındaki nişasta/PVA (v/v) membranın görünümü	62
Resim 4.1. 70/30 (v/v) Nişasta/PVA membranın SEM fotoğrafı (x3000)	93
Resim 4.2. %5 (m/m) GO içeren 70/30 (v/v) Nişasta/PVA membranın SEM fotoğrafı (x3000)	93
Resim 4.3. %5 (m/m) GO içeren 70/30 (v/v) Nişasta/PVA membranın EV işlemi sonrasında SEM fotoğrafı (x3000)	94
Resim 4.4. %5 (m/m) n-Ag içeren 70/30 (v/v) Nişasta/PVA membranın SEM fotoğrafı (x3000)	94

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
α	Seçicilik
l	Membran Kalınlığı
μm	Mikrometre
Cal	Kalori
E	Aktivasyon Enerjisi
g	Gram
h	Saat
kg	Kilogram
L	Litre
m	Metre
m^2	Metrekare
m^3	Metreküp
ml	Mililitre
mmHg	Milimetre civa
MPa	Mega paskal
n-Ag	Nano gümüş
P	Basınç
ppb	Milyarda bir
ppbv	Hacimce milyarda bir
ppm	Milyonda bir
t	Zaman
T	Sıcaklık
Q	Akı
V	Hacim
x	Mol Kesri

Kısaltmalar**Açıklamalar****AFM**

Atomik kuvvet mikroskobu

BÇD

Besleme çözeltisi derişimi

DSC

Diferansiyel taramalı kalorimetre

ED

Elektrodiyaliz

EPA

Çevre koruma ajansı

EV

Evapomasyon

FTIR

Fouer transform infrared spektrometresi

GO

Grafen oksit

KN

Kaynama noktası

MF

Mikrofiltrasyon

NF

Nanofiltrasyon

EAI

Evapomasyon ayırma indeksi

PDMS

Poli(dimetil siloksan)

PV

Pervaporasyon

PVA

Poli(vinil alkol)

SEM

Taramalı elektron mikroskobu

TEM

Geçirimli elektron mikroskobu

TO

Ters osmoz

UF

Ultrafiltrasyon

UOB

Uçucu organik bileşikler

1. GİRİŞ

Dünyada hızla artan insan nüfusu, şehirleşme ve sanayileşme faaliyetleri ile birlikte çevre sorunlarını da beraberinde getirmektedir. Sanayileşme faaliyetleri insan yaşamını kolaylaştırır da insan sağlığı ve çevre kirliliği konusunda ciddi problemlere yol açmaktadır. 20. yüzyılda plansız gelişen sanayileşme doğal çevrenin hızla tahrip olmasına neden olmuştur. Nüfusun hızla artması ve bu artan nüfusun şehirlerde yoğunlaşması, kirlilik problemlerini arttırarak günümüze kadar getirmiştir. Çevre problemleri birçok başlık altında incelense de en önemli olanları hava kirliliği, su kirliliği, kimyasal atıklar, küresel ısınma ve ozon tabakasının delinmesi problemleridir.

Son yıllarda dikkat çeken çevre kirletici unsurlardan biri olan uçucu organik bileşiklerin ekosisteme zararlı etkileri oldukça fazladır. Yapısal olarak hidrojen, oksijen ve azot gibi diğer elementlerle birleşmiş karbon içeren bu maddeler, uçucu olarak tanımlanan organik bileşikler olup, çeşitli endüstriyel, çevresel faaliyetler sonucunda ortaya çıkan toksik, kanserojen ve biyobirikim özelliklerine sahip olan kimyasal maddelerdir [1]. Çevre için olumsuz etkileri olan bu kirleticiler, alifatik veya aromatik yapıda, kaynama sıcaklığı 260°C' a kadar olan, kimyasal reaksiyon ile insan sağlığına ve hava kirliliğine sebebiyet veren çeşitli sıvı ve gaz maddelerden oluşmaktadır [2]. Ayrıca bu kimyasal maddeler çevre kirliliğinin yanı sıra yüksek buhar basıncı sebebiyle, su ortamında hızlıca yayılıp fiziksel ve kimyasal yapıları sayesinde lipid zarlardan geçerek insan DNA'sında tahribata neden olmaktadır. Özellikle kimyasal maddelerin üretiminden tüketimine kadar bütün aşamalarının çevreye uyumlu olması ve sürdürülebilir, temiz üretim teknolojilerinin kullanılması insan sağlığı açısından kritik önem taşımaktadır. Mevcut kirliliği azaltmak adına yapılan ayırma yöntemleri aynı zamanda kirliliğin önlenmesini de göz önüne almalı ve sonradan önlem almaktansa kullanılan yöntem ile kirliliği en aza indirmek hedeflenmektedir. Çevre Koruma Örgütü (EPA) tarafından tanımlanan yeşil kimya prensipler üzerine oturtulmuş, mevcut kirlilik sorununu ortadan kaldıracak çözümleri içinde olan, yeni bir akımdır.

Günümüzde, doğal ve sentetik yollarla elde edilen yaklaşık 70.000 civarında kimyasal maddenin canlı yaşamının çeşitli evrelerinde kullanıldığı bilinmektedir [3]. Yağ giderici çözücüler, yakıtlar, boyalar, yapışkanlar, soğutucular, deodorantlar, petrol esaslı yakıtlarla ve farmasötik ve tarımsal ürünlerin üretiminde uçucu organik bileşikler bulunabilmektedir.

İnsan ve çevrede bulunan diğer canlılarda kolayca gözlemlenen bu bileşiklerin su ortamında da bulunması, çoğu zaman bir üretim alanından gelen bir kimyasal dökülme veya endüstriyel kirlilik belirtisi olup insan sağlığı ve su ortamında oldukça toksik ve kanserojenik etkilere sahip olabilirler. Bu nedenle, çevre ve insan sağlığı açısından sürekli olarak izlenmesi gereken bu bileşikler, ulusal ve uluslararası listelerde yasaklanmış kimyasallar olarak belirlenmiştir. Yasaklanan kimyasal bileşikler arasında metilbenzen (toluen), dimetilbenzenler (ksilenler), naftalenler gibi aromatikler ile tetraklorometan, trikloroeten ve aseton bulunmaktadır.

Uçucu organik bileşiklerin doğaya zararlarını en aza indirebilmek amacıyla kromatografi, ekstraksiyon, filtrasyon, destilasyon, santrifüj vb. ayırma teknikleri kullanılmaktadır. Ayırma tekniklerinin uygulama aşamasında avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Diğer ayırma yöntemlerine göre az enerji kullanımı, yüksek seçicilik, düşük maliyet, parçalı olarak tasarımının yapılabilmesi nedeniyle kurulum ve taşınma kolaylığı membranlı ayırma sistemlerinin avantajlarıdır [4]. Membranlı ayırma yöntemlerinden olan evapomasyon yöntemi organik bileşiklerin ayrılmasında tercih edilen bir yöntemdir. Membrandan buhar fazında ayırma işlemi yapan bu yöntemde membran ile sıvı karışımı doğrudan temas etmediği için daha avantajlı bir yöntem olarak kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra yeşil bir proses olarak da bilinmekte ve kirliliğe yol açmamaktadır [5].

Bu çalışmada; doğa ile uyumlu polimerlerden membran hazırlanması hedeflenmiş ve hazırlanan membranlar yeşil proses olarak anılan membran proseslerinden biri olan evapomasyon yönteminde kullanılmıştır. Bu amaçla, membranların hazırlanmasında yeşil kimya polimerlerinden olan nişasta tercih edilmiş, sulu ortamda fiziksel dayanımının zayıf olması nedeniyle yine biyolojik olarak uyumlu polimerler arasında yer alan poli (vinil alkol) PVA destekleyici polimer olarak kullanılmıştır. Literatürde nişasta/PVA membranlarla ilgili çalışmalar bulunmakla birlikte tezimiz kapsamında literatürdeki çalışmalardan farklı olarak hazırlanan nişasta/PVA membranlar uçucu organik bileşiklerden olan asetonun sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında kullanılmış, ayrıca antibakteriyel özellikleri ve sahip olduğu nano boyutu ile yüksek oranda karışabilirlik özelliği nedeniyle n-Ag ve çağın malzemesi olarak anılan grafen oksit ile kompozit membranlar hazırlanmıştır. Hazırlanan membranların karakterizasyonu yapılarak, geçirgenlik özellikleri aseton-su karışımları kullanılarak belirlenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Uçucu Organik Bileşikler

Önemli ölçüde çevre kirliliğine neden olan çeşitli endüstriyel ve çevresel faaliyetler sonucunda ortaya çıkan uçucu organik bileşikler (UOB'ler), toksik, kanserojen ve biyobirikim özelliklerine sahip olan organik kimyasallardır [1]. Normal oda sıcaklığında buharlaşabilirler ve çoğunlukla karbon ve hidrojenden oluşmuşlardır. Bazı uçucu organik bileşiklerde karbon atomuna klor, flor ve brom atomlarından biri veya birkaçı ya da oksijen ve azot atomu da bağlanmış olabilir. Uçucu organik bileşiklerin buharlaşma sınırları ve 25°C'deki buhar basınçları dikkate alınarak, yüksek uçucular, uçucu organik bileşikler, yarı uçucular ve uçucu olmayan organikler bileşikler olarak buharlaşma sınırları tanımlanmıştır. Buna göre yüksek uçucular 0-100°C arasında, uçucu organik bileşikler 50-150°C arasında, yarı uçucular 240-400°C arasında ve uçucu olmayan organikler bileşikler ise 400°C'nin üzerinde buharlaşabilen maddelerdir. Çizelge 2.1'de yüksek uçucuların 25°C'deki buhar basıncı >380 mmHg, uçucu organik bileşiklerin 25°C'deki buhar basıncı 0-380 mmHg, yarı uçucuların 25°C'deki buhar basıncı 10^{-7} -0,1 mmHg aralığında değişmektedir [6].

Çizelge 2.1. UOB'in sıcaklık ve basınç özellikleri

Uçucu Özellikleri	Buharlaşma Sınırları (°C)	25°C Buhar Basınçları (mmHg)
Yüksek Uçucular	0-100	> 380
UOB	50-150	0-380
Yarı Uçucular	240-400	10^{-7} -0,1

Bazı UOB'lerin kaynama noktaları ve buhar basınçları Çizelge 2.2'de gösterilmiştir [7].

Çizelge 2.2. UOB'in kaynama noktaları ve buhar basınçları

UOB	K.N. (°C)	Buhar Basıncı (mmHg) (20°C)
Aseton	56,2	175
Asetonitril	81,6	72,8
Karbon tetraklorür	76,5	90,0
Diklorometan	40	340
Dioksan	101	30,7
DMF	169	3,77
Etanol	78,5	44,2
Etilasetat	77,1	72,7
Kloroform	61,7	157
Ksilen	136	5,17
Metanol	65	96,0
n-Hekzan	68,9	120
Toluen	110,6	21,7

2.1.1. Uçucu organik bileşiklerin sınıflandırılması

UOB'ler, düşük mol kütleli ve düşük kaynama noktasına sahip karbon bazlı moleküllerdir. Polar ve nonpolar olarak ikiye ayrılırlar. Polar olanlar karbon ve hidrojen, oksijen, sülfür ve azot içerirken nonpolar olanlar sadece karbon ve hidrojen içeren hidrokarbonlardır. Nonpolar hidrokarbonları mevcut tekniklerle ppbv (hacimsel olarak milyarda bir kısım) seviyesinde ölçmek mümkündür ancak polar olanlar kimyasal olarak reaktif olduklarından metal ve diğer yüzeylerle etkileşebilmektedirler ve suda çözünürlükleri yüksektir; bu yüzden polar uçucu organik bileşik numunesini almak ve düşük derişimlerde analiz etmek güçtür [8].

Uçucu organik bileşikleri kimyasal yapılarına göre de sınıflandırmak mümkündür. Çizelge 2.3'de uçucu organik bileşiklerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması görülmektedir [9].

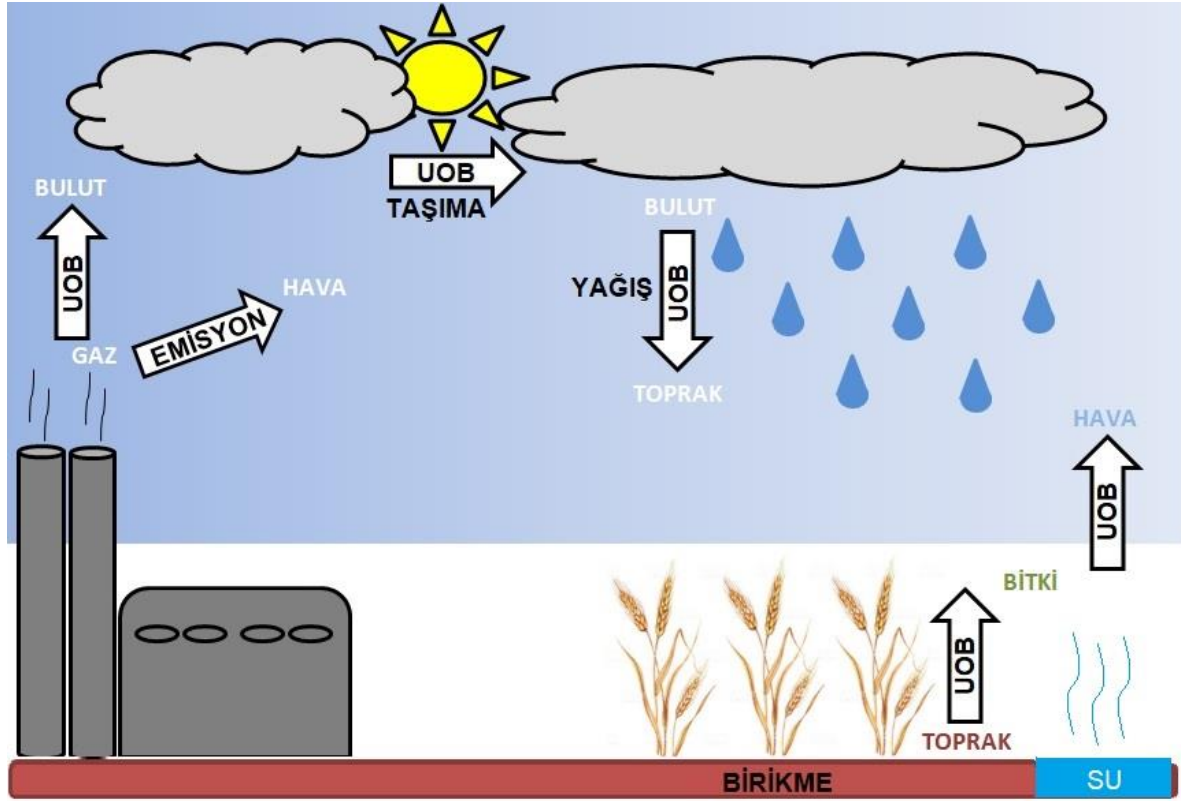
Çizelge 2.3. UOB'in sınıflandırılması

Organik Bileşik	Grup Adı	Sık Karşılaşılan Kirleticiler
Uçucu Organik Bileşikler	Alifatik hidrokarbonlar	Metan, etan, propan, bütan, pentan, heksan, heptan, oktan, nonan, sikloheksan, isobütan, isopenten, n-tridekan, dekan, dodekan, undekan
	Aromatik hidrokarbonlar	Benzen, etilbenzen, dietilbenzen, trimetilbenzen, dimetil-etilbenzen, tolüen, ksilenler, stiren, etil tolüen Naftalin, fenantren, benzo[a]piren, DDT, dieldrin, permetrin, benz[a]antrasen
	Halojenli hidrokarbonlar	Kloroform, diklorometan (metilen klorür),trikloroetilen, tetrakloroetilen, p-diklorobenzen (1,4diklorobenzen), metil bromit, vinil bromit, benzil klorit, 1,1,1-trikloroetan (metil kloroform), karbon tetraklorit
	Aminler	2-naftilamin, 4-aminobifenil
	Alkoller	N-bütül alkol, 1-dodekanol, fenol, metil alkol (metanol), etil alkol (etanol),nonanol, isopropil alkol (isopropanol), propargil alkol, 2-etil-1-heksanol
	Eterler	Etil eter
	Aldehitler	Dekanal, nonanal, formaldehit, propenal (akrolein), asetaldehit, furfural, heksanal
	Ketonlar	Aseton, metil etil keton (2-butanon)
	Terpenler	A-pinen, β -pinen, limonen, isopren
	Esterler	Etil asetat, 1-heksil butanoat,
	Glikol eterler	2-etoks etanol
	Organik asitler	Asetik asit, propanoik asit, heksanoik asit,pentanoik asit
	Kükürt içeren bileşikler	Karbon disülfid
	Diğer bileşikler	1,3-butadien, nitrosaminler

2.1.2. Uçucu organik bileşiklerin yayılma kaynakları

Uçucu organik bileşikler düşük sıcaklıklarda kolaylıkla buharlaşabildiklerinden yayılma miktarları oldukça fazladır ve çevresel riskleri yüksek bileşiklerdir. Oldukça yaygın

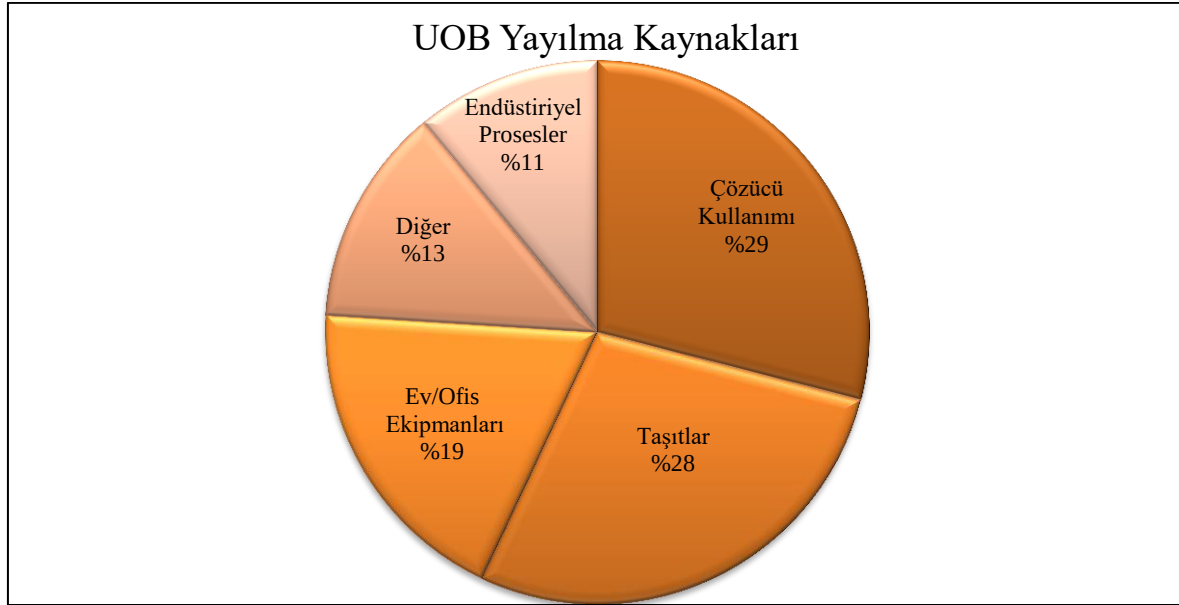
kullanımı su ve havanın kirlenmesine neden olan UOB endüstriyel proseslerden kaynaklanmakla birlikte farklı kirlilik kaynakları da bulunmaktadır. Bitkiler, mikroorganizmalar ve hayvanlar tarafından da üretilebilen UOB'lerin bitkilerden salınması yaygın olarak araştırılan bir olgudur ve 1700'den fazla UOB bildirilmiştir [10].



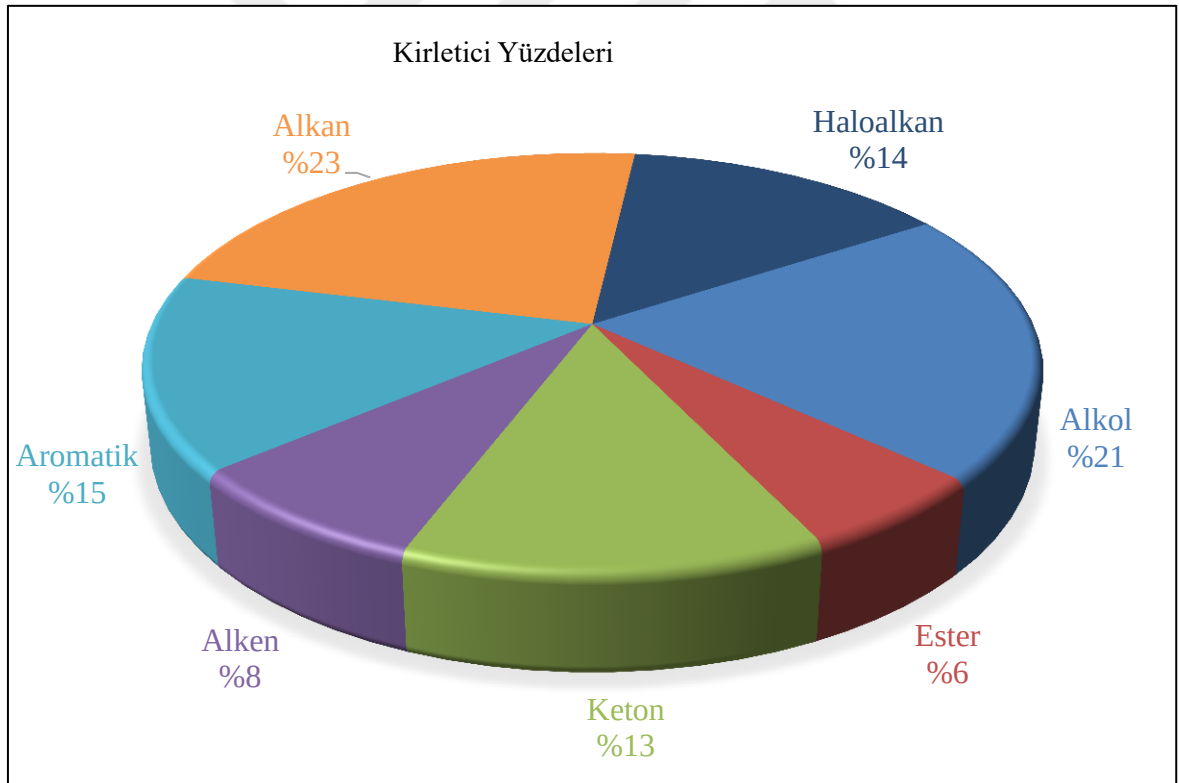
Şekil 2.1. Doğada UOB yayılma döngüsü

Uçucu organik bileşikler düşük sıcaklıklarda kolaylıkla buharlaşabildiklerinden yayılma miktarları oldukça fazladır [11]. Doğal süreçler ve insan faaliyetleri sonucunda hızlıca buharlaşıp Şekil 2.1’de belirtildiği gibi havaya, sonrasında ise suya ve toprağa girer.

Oldukça yaygın kullanımı su ve havanın kirlenmesine neden olup bu kirliliklerin kaynağı Şekil 2.2 verilmiştir [12-13].



Şekil 2.2. UOB yayılma kaynakları



Şekil 2.3. Kirletici grup yüzdeleri

Şekil 2.3’de belirtildiği gibi UOB içinde ketonlar grubunda yer alan, hızla buharlaşan, son derece yanıcı ve yaygın olarak çevre sağlığı için önemli bir tehdit olarak kabul edilen aseton, çevrede doğal olarak bulunan ve aynı zamanda endüstriler tarafından üretilen bir kimyasaldır [14]. Belirgin bir kokusu olan renksiz, uçucu ve yanıcı bir sıvıdır. İnsanlar

havada 100 ile 140 ppm aralığındaki aseton kokusunu almaya başlar, ancak bazı kişiler çok daha düşük seviyelerde aseton kokusunu hissedebilirler [15].

Şehirlerin havasındaki aseton miktarı genellikle uzak ve kırsal alanlara göre daha yüksektir. Amerika Birleşik Devletleri şehirlerin havasındaki aseton seviyesini, yaklaşık 7 ppb, evlerde kullanılan temizleyicilerde bulunan aseton dikkate alındığında da ev içindeki havadaki aseton seviyesini 8 ppb-7 ppb olarak belirtmiştir [10]. Atmosferdeki aseton yağış ile suya ve toprağa geçer. Sudaki bazı küçük canlılar asetonun bir kısmını uzaklaştırırken bir kısmı da buharlaşarak tekrar havaya karışır.

Aseton, boyalar, vernikler, oje sökücüler, sunta, bazı boya sökücüler, birçok sıvı cilalar, bazı deterjanlar veya temizleyicileri içeren çeşitli tüketici ürünleri, çözücüler, çimento ve yapıştırıcılarda bulunmaktadır. Ayrıca üretimi ve kullanımı sırasında, otomobillerden ve tütün dumanından, çöp alanlarından ve bazı yanan atık maddelerden çıkan dumanda açığa çıkmaktadır. Asetonu işleyen ve kullanan belirli sektörlerde çalışan kişiler, genel nüfusa oranla daha yüksek seviyelere maruz kalabilir. Boya, plastik, suni elyaf ve ayakkabı fabrikaları gibi endüstriyel alanlar bu bakımdan yüksek aseton seviyelerine maruz kalınan sektörlerdir [16]. Aseton su ile karıştırıldığında tamamen çözünür. Asetonun çözünen ve suyun çözücü olarak davrandığı sulu aseton çözeltilerinde hidrojen bağları yoluyla suda tamamen çözünen aseton homojen bir çözelti oluşturur [17].

Aseton soluduğumuz havada, kanda ve idrarda ölçülebilir. Nefes, kan ve idrarda aseton ölçümü yöntemlerinin çoğu test laboratuvarında mevcuttur. Bununla birlikte nefes, kan ve idrardaki normal aseton seviyeleri, bebeklik, hamilelik, emzirme, diyabet, fiziksel egzersiz, diyet, fiziksel travma ve alkol gibi birçok faktöre bağlı olarak geniş ölçüde değişebilir. Nefesimizdeki bir aseton kokusu, diyabetimiz olduğu anlamına da gelebilir. Aseton, maruz kaldıktan sonraki birkaç gün içinde vücudumuzu terk ettiğinden, bu testler yalnızca son 2 veya 3 gün içinde asetona maruz kaldığımızı söyleyebilir [18].

2.1.3. Uçucu organik bileşiklerin sağlık bozucu etkileri

Uçucu organik bileşiklerden solunum yoluyla ve deri ya da göz ile temas etmesi şeklinde etkilenmek olasıdır. Bu etkilerin sağlık problemi haline gelmesi UOB'in çeşidine, derişimine, etkileşim süresine ve sıklığına, kişinin duyarlılığına bağlı olarak değişmektedir.

Duyarlılık kişiye göre değişiklik göstermekte olup bununla birlikte bazı insanların düşük düzeydeki kirleticilerle az süreli teması, diğer insanlara oranla daha olumsuz etkilendiği bilinmekle birlikte normalde vücutta belirli bir miktara erişen kirleticiler ancak bir sağlık sorunu halini alır [19].

Uçucu organik bileşikler, bahsedilen şartlara göre insanlarda farklı özellikte birçok sağlık sorunu oluşturabilir. Bu sorunlar Çizelge 2.4’de verilmiştir [20-21]. Sağlık sorunlarının risk değerlendirme çalışmalarında kanserler ve kanser dışı hastalıklar olmak üzere sınıflandırılmışlardır. Benzen, etil benzen, stiren, diklorometan gibi uçucu organik bileşikler çeşitli kanser türlerine neden olmaktadır.

Çizelge 2.4. Hastalığa neden olan UOB

Hastalıklara Neden Olan Uçucu Organik Bileşikler	
Uçucu Organik Bileşikler	Neden Olduğu Hastalıklar
Halojenli hidrokarbonlar	
Diklorometan	Görme, işitme ve hareket yetilerinde azalma, burun ve boğazda yangı, baş ağrısı, baş dönmesi, mide bulantısı, bellek yitimi [ATSDR, 1998a]
Trikloroetilen	Uykusuzluk, bitkinlik, baş ağrısı, kafa karışıklığı, bulanık görme, yüzde hissizlik, zayıflık [ATSDR, 1997b]
Tetrakloroetilen	Üst solunum yollarında ve gözlerde yangı, böbrekte işlev sorunları, eşgüdüm bozukluğu, baş dönmesi, baş ağrısı, uykusuzluk, bilinç yitimi, görme yetisinde azalma, karaciğerde ve böbreklerde hasar [ATSDR, 1997c]
p-diklorobenzen	Gözlerde, deride ve boğazda yangı, karaciğerde ve merkezi sinir sisteminde bozukluklar [ATSDR, 1998b]
1,1,1-trikloroetan	Tansiyon düşüklüğü, denge sorunları, kaslarda eşgüdüm bozukluğu, baş dönmesi, mide bulantısı, kusma, ishal, bilinç yitimi [ATSDR, 1995c]

Çizelge 2.4. (devam) Hastalığa neden olan UOB

Alkoller	
n-bütül alkol	Göz, deri ve üst solunum yollarında yangı, baş ağrısı, kaslarda eşgüdüm bozukluğu, bitkinlik, gözlerde ışığa karşı duyarlılık, bulanık görme, deride kaşıntı, vertigo [CDC, 2014b]
Fenol	Deride, gözlerde ve mukoza dokusunda yangı, solunum düzensizliği, kas yorgunluğu ve titreme, eşgüdüm yitimi, havale geçirme, koma, iştahsızlık, kilo yitimi, ishal, vertigo, koyu renk idrar [ATSDR, 1998c]
Metil alkol	Görme bozuklukları, baş ağrısı, baş dönmesi, uykusuzluk, mide bulantısı, gözde yangı, körlük [CalEPA, 1999]
İsopropanol	Burun ve boğazda yangı, öksürük, hırıltılı solunum, baş ağrısı, baş dönmesi, kafa karışıklığı, eşgüdüm yitimi, bilinç yitimi, karaciğerin ve böbreklerin olumsuz etkilenmesi [NJDH, 2011]
Aldehitler	
Formaldehit	Göz, burun ve boğazda yangı, öksürük, hırıltılı solunum, göğüs ağrısı, bronşit [EPA, 1988]
Propenal	Gözde düşük düzeyde yangı, sinirlilik, burunda ve boğazda yangı, solunum yollarında tıkanıklık [ATSDR, 2007b]
Asetaldehit	Gözlerde, deride ve solunum yollarında yangı, deride kızarıklık, öksürük, akciğerde ödem, kangren [EPA, 1987]
Furfural	Deride, gözlerde, solunum yolunda yangı, bilinç yitimi, deride duyarlılık, tat alma duyusunun yitimi, dilde hissizlik [CDC, 1978b]
Ketonlar	
Aseton	Gözlerde, burunda, boğazda ve akciğerlerde yangı, baş ağrısı, baş dönmesi, kafa karışıklığı, mide bulantısı, kan kusma, bilinç yitimi [ATSDR, 1994]
Metil etil keton	Gözlerde, burunda ve boğazda yangı, baş ağrısı, mide bulantısı [EPA, 1990]
Terpenler	
İsopren	Burun ve boğazda yangı, öksürük, hırıltılı solunum, baş ağrısı, baş dönmesi, bayılma, bronşit [NJDH, 2008]
Esterler	
Etil asetat	Gözlerde, burunda ve boğazda yangı, zayıflık, bitkinlik, bilinç yitimi [CDC, 2014c]

Çizelge 2.4. (devam) Hastalığa neden olan UOB

Diğer bileşikler	
Karbon disülfid	Solunumda değişiklik, göğüs ağrısı, mide bulantısı, kusma, baş dönmesi, bitkinlik, baş ağrısı, uyuşukluk, bulanık görme, bilinç yitimi, havale geçirme [ATSDR, 1996]
1,3-butadien	Gözlerde, burunda, boğazda ve akciğerlerde yangı, bulanık görme, bitkinlik, baş ağrısı, vertigo [ATSDR, 1992b]

ATSDR: Agency for Toxic Substances and Disease Registry (Toksik Maddeler ve Hastalık Kayıt Ajansı)

CDC: Centers for Disease Control and Prevention (Hastalık Kontrol ve Önleme Merkezleri)

NJDH: New Jersey Department of Health (New Jersey Sağlık Bakanlığı)

CalEPA: California Environmental Protection Agency (California Çevre Koruma Ajansı)

Asetonun ise kanserojen bir etkisinin olmadığı ancak sürekli maruz kalındığında cilt tahrişine, cildin kurumasına ve çatlamasına ayrıca göz, burun ve boğaz tahrişine neden olduğu bilinmektedir. Yüksek aseton konsantrasyonlarına maruz kalınması baş ağrısı, mide bulantısı, kusma, baş dönmesi ve bayılmaya neden olmakla birlikte nefes darlığı ve düşük solunum hızına yol açabilir. Böbrekleri ve karaciğeri olumsuz etkileyebilir. Erkek üreme sistemine (sperm sayısında azalma) zarar vermektedir. Tekrarlı bir şekilde asetona maruz kalma durumunda beyin ve sinir hasarı riskleri de olmaktadır. Konsantrasyon bozukluğu, kişilik değişiklikleri, yorgunluk, uyku bozuklukları, koordinasyon azalması, hipotansiyon riski veya düşük kan basıncı seviyeleri, sindirim ve solunum sistemi, idrar yolları rahatsızlıkları, asetonun olumsuz sağlık etkilerindendir [21].

Bu nedenlerle UOB'in uzaklaştırılması önemlidir ve bu konuyla ilgili olarak çalışmalar dikkatle sürdürülmektedir. UOB'in uzaklaştırılması için kullanılan yöntemler aşağıda belirtilmiştir.

Yoğunlaştırma, UOB'ler yoğunlaştırılarak sıvı faza dönüştürülür ve gaz akışından ayrılması sağlanır. Büyük gaz akışları için ekonomik bir yöntemdir. Soğutucular ve

bileşenlerin donma sıcaklıklarının altında soğutma sıcaklıkları kullanılır. Donma noktasının altındaki sıcaklıkta yoğunlaştırulan bileşen donmuş şekilde elde edilir ve sonrasında sıvı hale getirilerek ayırma işlemi sağlanmış olur [22].

Adsorpsiyon, geniş yüzey alanlarına sahip gözenekli katıların maddeleri düşük sıcaklıklarda van der waals kuvvetleri ile yüzeyde fiziksel tutma, yüksek sıcaklıklarda kuvvetli bağlar ile yüzeyde kimyasal tutma ve geri bırakma olayıdır. Silika jel ve aktif karbon gibi geniş yüzey alanına sahip maddeler kullanılmalıdır [23-28].

Absorpsiyon, yüksek çözünürlükteki gazların belirli bir sıvı içerisinde difüzlenererek sıvı içerisinde tutulmasıdır. Sıvı ile gaz arasındaki itici gücün derişim farkı olduğu bu yöntemde düşük uçuculuğa sahip organik bileşik su içerisinde kolay çözünüyorsa absorplayıcı sudur [29].

Biyofiltrasyon, biyofiltreler suda çözünen veya yoğunlaşabilen hidrokarbon emisyonlarını kontrol etmek için kullanılan alkoller, fenoller, aldehytler vb. bileşiklerdir. Biyofiltrasyon yöntemi bakterilerin ve/veya mantarların ürettikleri enzimlerle UOB'lerin daha az tehlikeli hale getirildiği işlemdir [30-36].

Termal ve katalitik yakma, termal yakma yöntemi 704-982°C sıcaklık aralığında UOB'lerin yakılıp oksidasyon ile giderilmesidir. Bu yöntemde yüksek enerji sarfiyatı ve halojenli bileşiklerin yakılması sonrasında asidik bileşiklerin atmosfere karışması gibi olumsuz etkileri bulunmakta iken katalitik yakma yönteminde 371-482°C sıcaklık aralığında yüksek verimle UOB'leri yakarak parçalamak mümkün olmaktadır [37].

Membranlı ayırma, atık gaz ile ayrılmak istenilen UOB'yi iyi absorplayabilecek bir sıvı arasına membran yerleştirilir veya vakum uygulanarak membrandan UOB geçirilir. Absorpsiyon sıvısı ısıtılır ve UOB'nin sıvıdan ayrılması sağlanır. Ürün yoğunlaştırularak elde edilir. Çizelge 2.5'de membranlı ayırma yöntemleri kullanılarak uzaklaştırılan UOB'in literatürdeki yeri verilmiştir.

Çizelge 2.5. Membranlı ayırma yöntemi ile UOB uzaklaştırma

Kullanılan Membran	Uzaklaştırılan UOB
Poli(dimetil siloksan)	etanol [38-41] kloroform [42-45] benzen [42], toluen [42, 45], metilen klorür [43] 1,2-dikloroetan ve 1,1,2-trikloroetan [43,44] diklorometan [44], n-bütanol [45]
Poli(vinil alkol)/poliakrilonitril kompozit	2-propanol [46]
Etilen-metakrilik asit kopolimerleri	fenol [47]
Poli(vinil alkol)	etanol [48] izopropanol [49]
Metillenmiş silika	etanol, metanol [50]
Kitosan/poliakrilonitril kompozit	izo-propanol [51]
Poli(fenilmetil siloksan) ve poli(dimetil siloksan)	aseton, etanol, metanol [52]
Sodyum aljinat/poli(vinil alkol) blend	etanol [53]
Poli(dimetil siloksan)/seramik kompozit	aseton, butanol, etanol [54]
Poliamidit-karbon nanotüp kompozit	etanol [55]
Poliüretan üre/poli(metil metakrilat) kompozit	1,1,2,2-tetrakloroetan, kloroform, karbon tetraklorür, trikloretilen [56]
Poli(dimetil siloksan)/politetrafloroetilen kompozit	kloroform [57]
Poli(dimetil siloksan)/dimetilmetakrilat kompozit	kloroform, trikloretilen, tetraklorometan, benzen, klorobenzen ve toluen [58]
Poli(dimetil siloksan)/poli(vinil florür) kompozit	benzen, kloroform, aseton, etil asetat ve toluen [59]

Bu çalışmamızda yeşil malzemeler ve yeşil proses olarak bilinen membran prosesleri kullanılarak aseton, sulu karışımlardan uzaklaştırılmaya çalışılmıştır. Yapılan literatür

çalışmasında UOB olan asetonun uzaklaştırılması için kullanılan membranlar ve yöntemler Çizelge 2.6’da verilmiştir. Bu araştırmalar sonucunda Nişasta/PVA membranı kullanılarak evapomasyon yöntemi ile asetonun uzaklaştırılmasıyla ilgili bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Çizelge 2.6. Membranlı ayırma yöntemi ile aseton uzaklaştırma

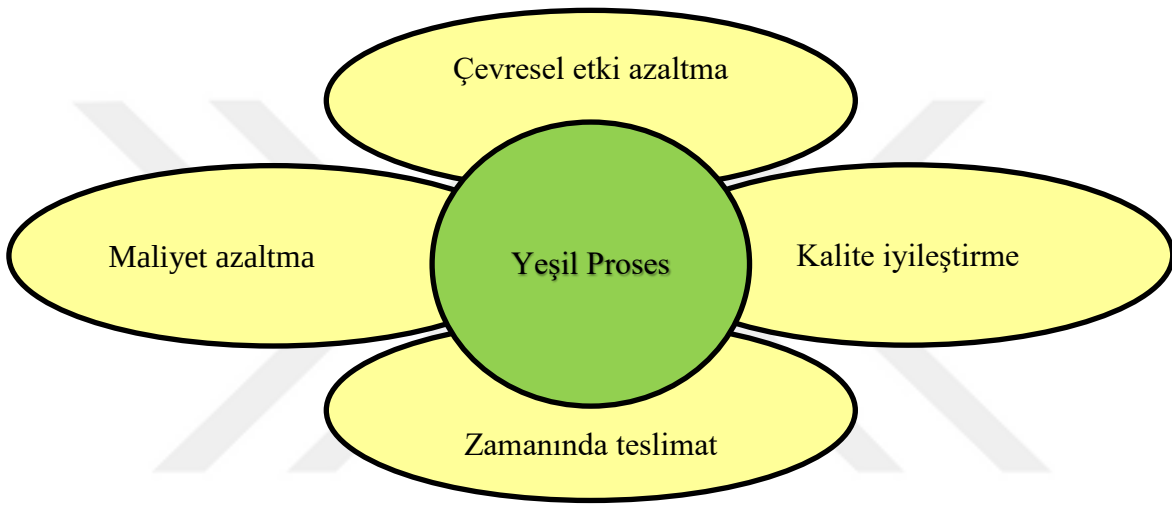
Kullanılan Membran	Uzaklaştırılan UOB	Yöntem
Polistiren-Poli(dimetil siloksan)-Polistiren blok kopolimer	aseton-etanol-bütanol-izobütanol-furfural [60]	pervaporasyon
Poli(dimetil siloksan)	aseton-etanol-bütanol [61]	sıcaklık farklı pervaporasyon
	aseton [62,63]	pervaporasyon
Poli(dimetil siloksan)/Selüloz asetat kompozit	aseton-metanol-etanol [52]	pervaporasyon
Politetrafloroetilen	aseton-etanol-bütanol [64]	sıcaklık farklı pervaporasyon
Polipropilen		
Silikalit-1/Poli(dimetil siloksan)	aseton-etanol-bütanol [65, 66]	pervaporasyon
Poli(dimetil siloksan)	aseton-fenol [67]	pervaporasyon
Zeolit/Poli(dimetil siloksan) kompozit		
Polieter-Poliamit blok kopolimer		
Poli(vinil alkol)	aseton [68-69]	pervaporasyon
	aseton-izopropil alkol [70]	
Sodyum aljinat Poli(vinil pirolidon)	aseton [71]	sıcaklık farklı pervaporasyon

2.2. Yeşil Proses

Çevre dostu tesislerin inşasına katkıda bulunmak amacıyla toplam kaynak girdisini ve enerji tüketimini azaltarak, üretim sahalarında çevresel etkiyi azaltmayı amaçlayan “Yeşil Süreç” faaliyetleri olarak adlandırılan yeni tedbirler geliştirilmiştir [72-73].

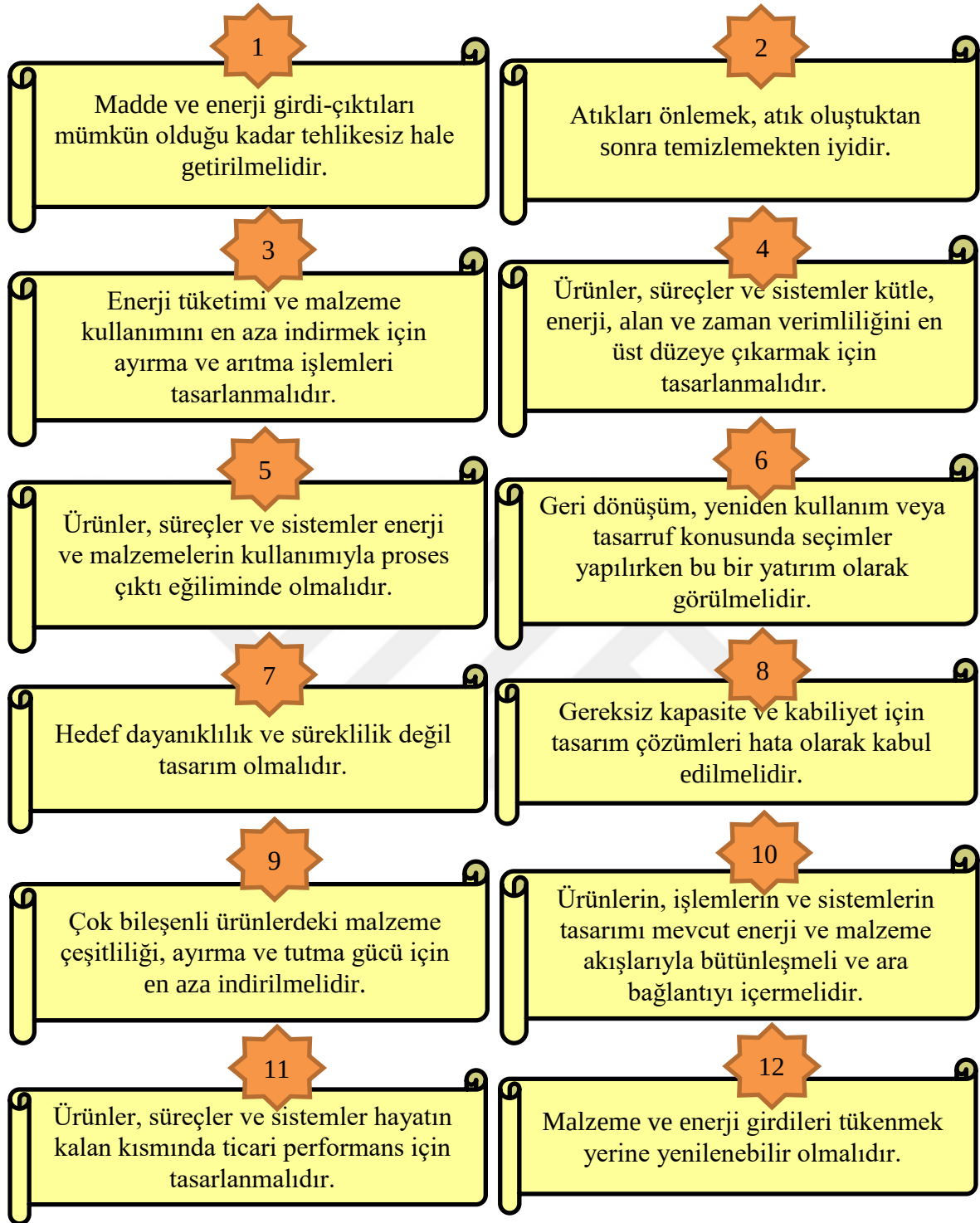
Yeşil proses, kaynakların girişinde (Şekil 2.4), kimyasal madde kullanımı ve enerji tüketimi gibi alanlarda çevresel etkiyi, ürünlerinin imalatında yer alan tüm süreçlerden mümkün olduğunca elimine etmeye yönelik önlemleri ifade eder [74].

Maliyet değerlendirmesi, kalite iyileştirme ve zamanında teslimat dâhil olmak üzere, üretim süreci için daha önce mevcut olan ana değerlendirme maddelerine çevresel etki azaltma, yeni bir değerlendirme kalemi olarak ilave edilerek yeniden değerlendirilmiştir [75].

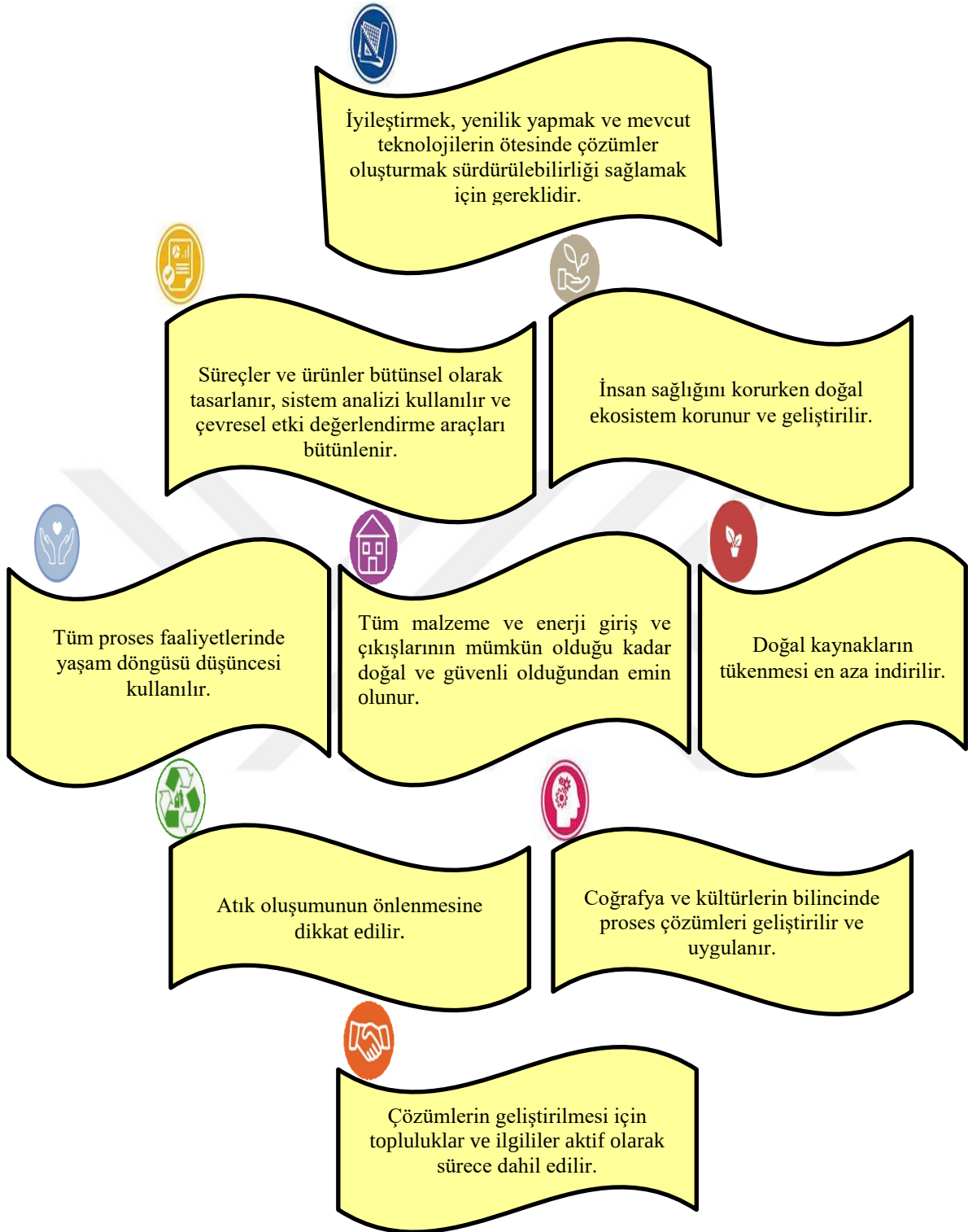


Şekil 2.4. Üretim süreci için yeni değerlendirme belirteçleri

Kimyasal maddeler ve enerji için çevresel etki sürekli olarak değerlendirilmekte üretim süreçleri incelenmekte ve bunlara bağlı etkileri indirgeme çalışmaları yürütülmektedir. Üretim sahaları tarafından çevresel etki; atıkların azaltılması, kimyasal madde azaltımı ve enerji tasarrufu ile etkin bir şekilde azaltılabilir. Anastas ve Zimmerman, Şekil 2.5’de özetlenen on iki ilkesini ana hatlarıyla belirtmiştir. Benzer şekilde Florida’da 2003 yılında düzenlenen “Yeşil Mühendislik İlkeleri Tanımlama” konulu konferansta dokuz yeşil proses ilkesi (Şekil 2.6) geliştirilmiş ve sunulmuştur [76].



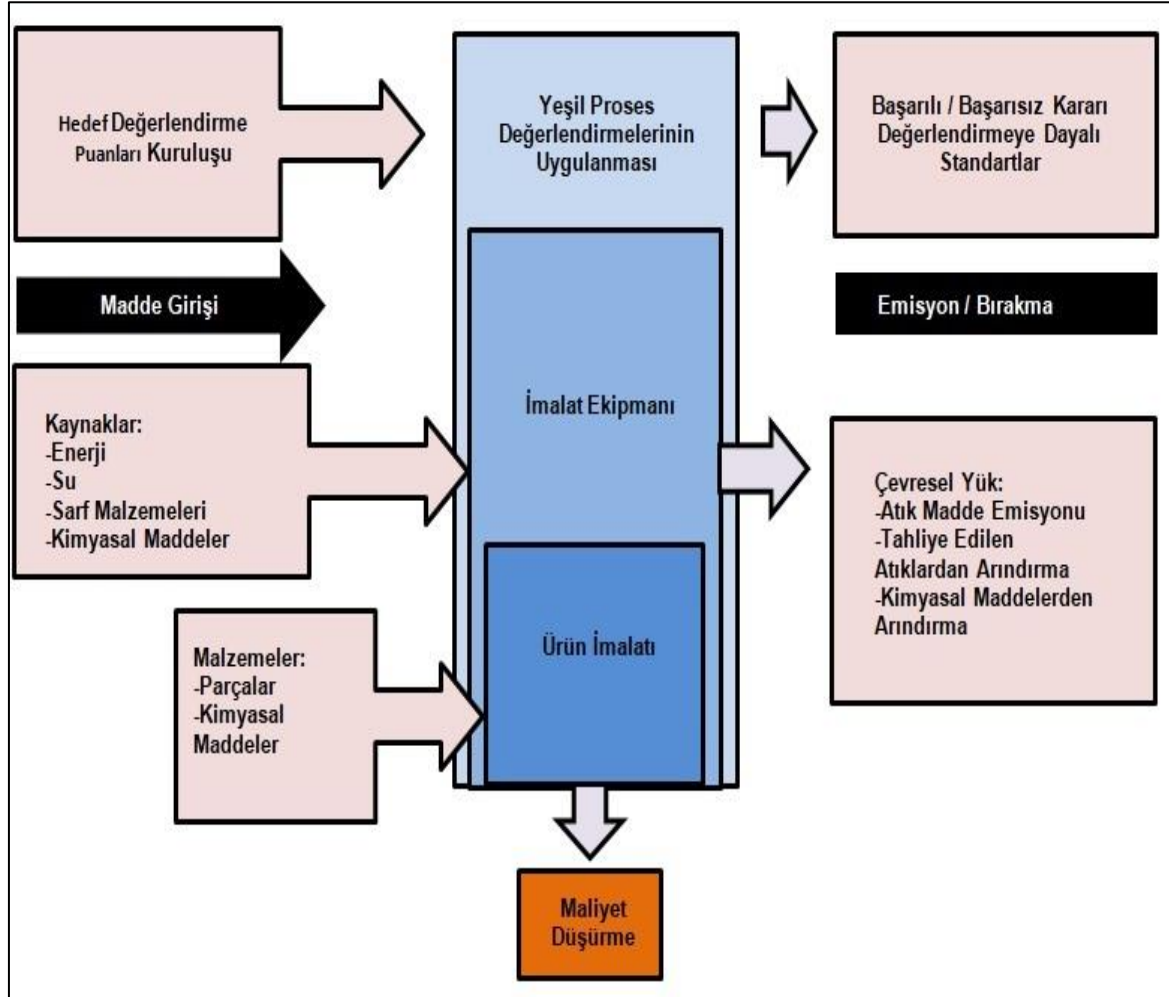
Şekil 2.5. Yeşil proses için tanımlanan 12 prensip



Şekil 2.6. Yeşil proses için tanımlanan 9 prensip

Üretim süreçleri üç ayda bir değerlendirmeye alınmış ve hedef belirleme, her üretim hattı için kazanımlar Şekil 2.7’de görüldüğü üzere kıyaslanmıştır. Elde edilen sonuçlarda çevresel etki temel alındığında % 6,9’luk düşüş göstermektedir. Harcamalarda birim ürün

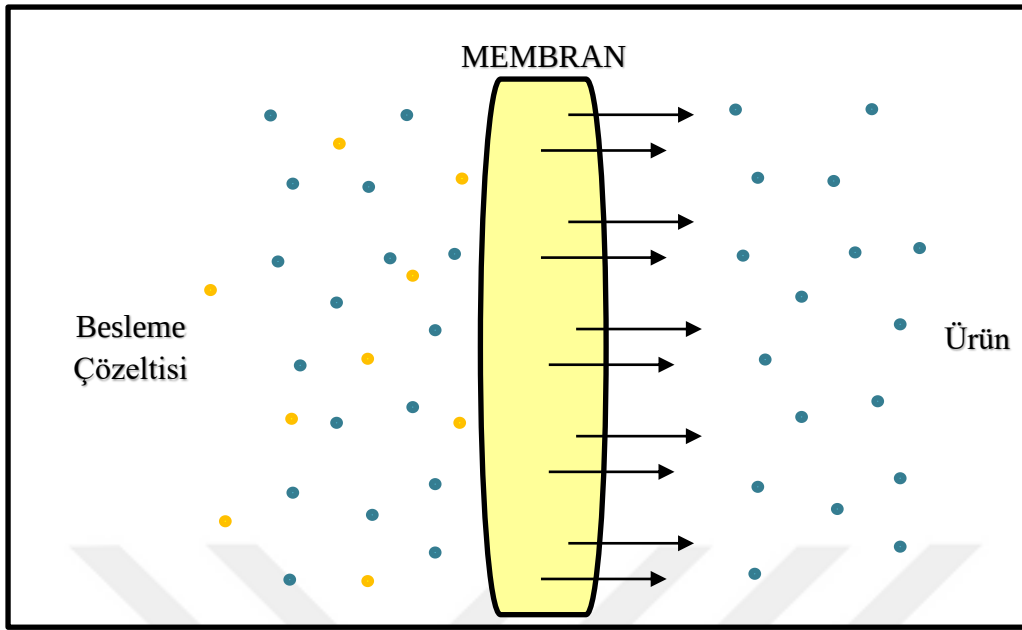
başına kullanılan kimyasalların ve gazların hacmi yeşil süreç başlamadan önceki rakamlara kıyasla %16,5 azalmıştır [77].



Şekil 2.7. Yeşil proses planı

2.3. Membran Teknolojisi ve Gruplandırılması

Membranlar, iki fazı birbirinden ayıran molekül veya iyonların geçişine seçici geçirgen davranan bariyerlerdir (Şekil 2.8). Membranlar, karışım halindeki pek çok maddenin ayrılması amacı ile kullanılırlar. Ayırma işlemi iki ana grupta toplanabilir. İlki, çözünmüş maddelerin uzaklaştırılması, ikincisi tutulması istenen partiküler maddenin ayrılmasıdır, yani zenginleştirmedir.



Şekil 2.8. Membrandan fazlar arası geçiş

Günümüzde membran işlemleri kimya endüstrisi, medikal uygulamalar, gıda mühendisliği, biyoteknoloji gibi alanlarda birçok amaçla kullanılmakta, kristallendirme, destilasyon, ekstraksiyon gibi bilinen klasik ayırma yöntemlerinin yerini almaktadır.

Membran teknolojisi kullanılarak yapılan ayırma işlemlerinin üstünlükleri ise aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

1. Ayırma işlemi süreklilik gösterir
2. Enerji sarfiyatı çok azdır
3. Bir membran işlemi, başka bir membran işlemi ile birleştirilebilir
4. Ayırma işlemi oda koşullarında yapılabilir
5. Yüksek kalitede ürün elde edilir
6. Membran özellikleri değiştirilerek amaca uygun membranlar hazırlanabilir
7. Ayırma işlemi için başka kimyasallara gerek duyulmaz

Ancak bütün bu üstünlüklerinin yanında;

1. Membran yüzeyinde derişim polarizasyonu nedeniyle birikme
2. Membranların uzun süre tekrarlı kullanılamamaları (kısa ömürlü olmaları)
3. Düşük seçicilik değerleri, gibi zayıf yönleri de bulunmaktadır [78].

2.3.1. Membranların gruplandırılması

Membranları bazı özelliklerine göre gruplandırabiliriz.

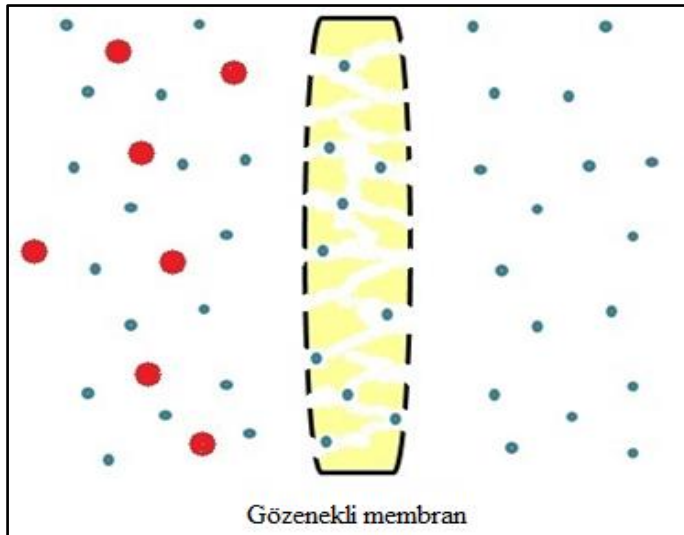
Membranların doğal yapılarına göre sınıflandırılması

Doğal membranlar: Doğal membranlar yaşamımızda önemli olan ve canlı-cansız çeşitleri bulunan membranlardır.

Sentetik membranlar: Kimyasal yapıları düşünüldüğünde organik veya inorganik olabilirler.

Membranların gözenekliliklerine göre sınıflandırılması

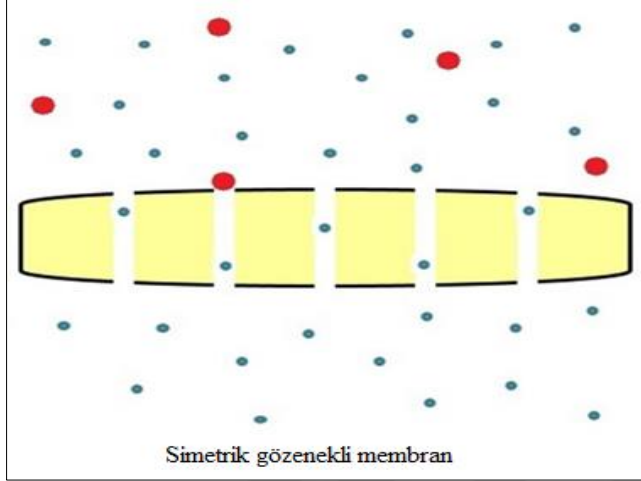
Gözenekli membranlar: Gözenekli membranlar (Şekil 2.9), iç yapılarında veya yüzeyinde gözenekler içermektedirler. Çok sıkı polimer yapısında değildir (yoğun membranlarda olduğu gibi). Gözenekli membranlar ayırma işlemini boyut, şekil ve yük ayrımına göre kontrol ederler. Büyük gözeneklerden küçük ve iri parçalar geçerken küçük gözeneklerden sadece küçük parçaların geçmesine dayanan bir ayırma söz konusudur. Gözenekli membranların içerisinde bulunan gözenekler asimetric veya simetric boyut dağılımında olabilir.



Şekil 2.9. Gözenekli membran

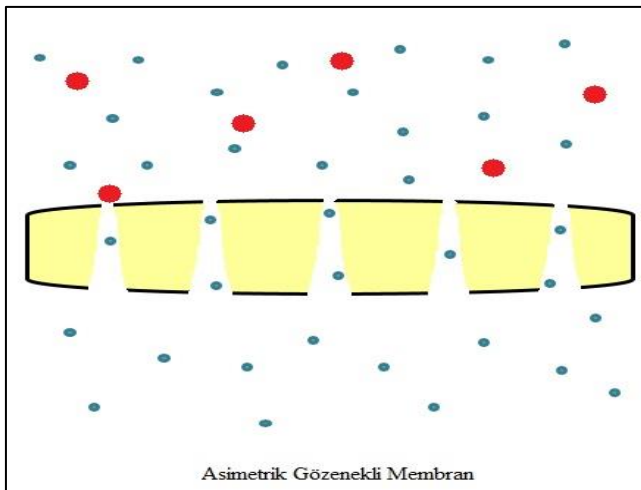
Simetric gözenekli membran: Membranın her bölgesindeki gözenekler eşit büyüklüktedir ve membranın yanal kesiti boyunca neredeyse bütün gözenekler sabit çapa sahiptir. 20 ile

200 μm kalınlığa sahip membranlardır. Simetrik membranları asimetrik membranlardan ayıran en önemli özelliği gözenek boyutunun ve gözenek dağılımının membranın farklı bölgelerinde farklılık göstermemesidir. Simetrik membranlarda membranın yapısal özellikleri membranın her yerinde aynıdır (Şekil 2.10).



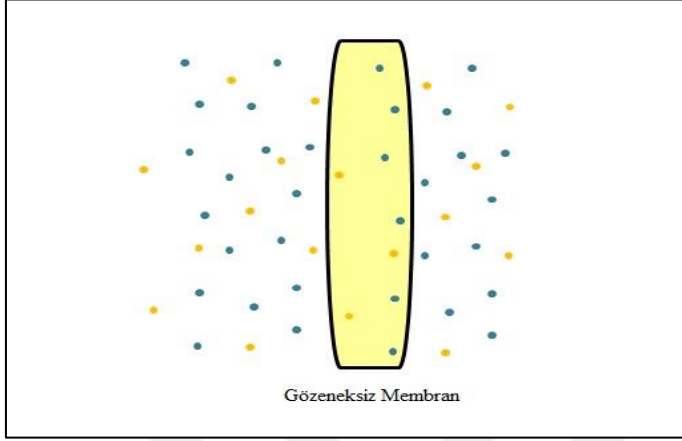
Şekil 2.10. Simetrik gözenekli membran

Asimetrik gözenekli membran: Alt tabakadan yüzey tabakalarına doğru gidildikçe gözeneklerin çapı azalmaktadır (Şekil 2.11). Membran kalınlığı arttıkça taşınım hızı azalır. Asimetrik membranlar kalın gözenekli yapıyla desteklenmiş olmakla beraber ince yüzey tabakasından oluşur. Mekanik dayanımının ve kütle aktarımının fazla olması sebebiyle günümüzde ayırma yöntemlerinde kullanılan en önemli membranlar asimetrik yapıda oluşturulurlar. Asimetrik membranlar 50 ile 150 μm arasında kalınlığa sahiptir.



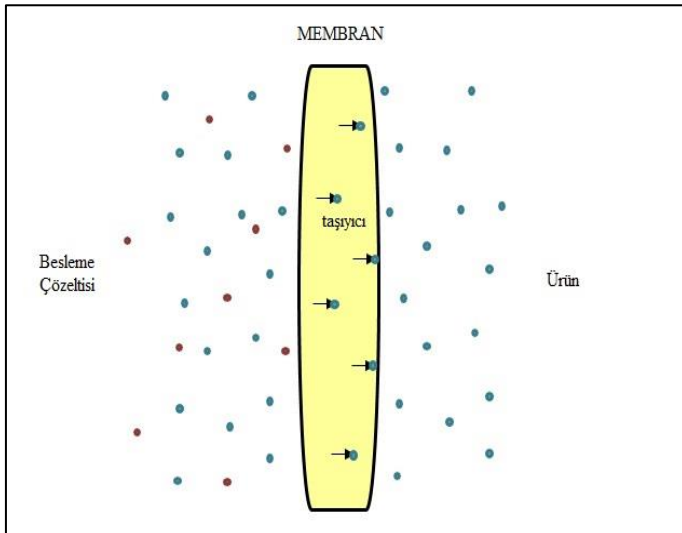
Şekil 2.11. Asimetrik gözenekli membran

Gözeneksiz membranlar: Şekil 2.12'deki gözeneksiz membranlarda aktarım, difüzyonla aktarımın yanında kimyasal türlerin membran içindeki çözünürlükleri ile de gerçekleşir. Kütle aktarımı oldukça yavaştır bu nedenle yüksek seçicilik avantajını sağlamaktadır.



Şekil 2.12. Gözeneksiz membran

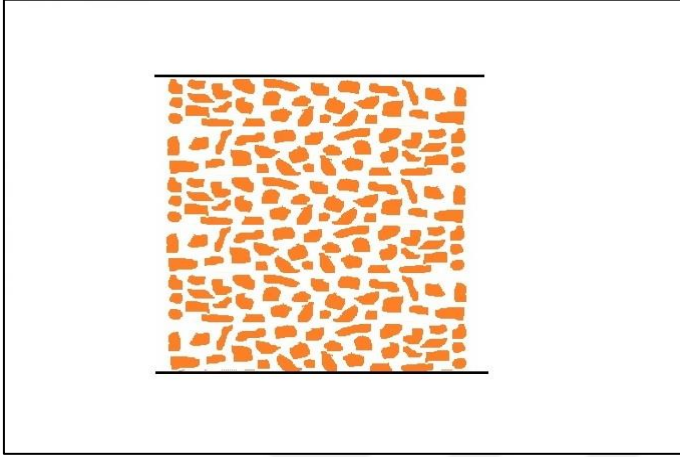
Taşıyıcı içeren sıvı membranlar: Gözenekli membranlardır ve gözeneklerine taşıyıcı moleküllerini içerisinde sıvı bulundurlurlar (Şekil 2.13). Özel olarak tasarlanmış taşıyıcılarla yüksek seçicilik sağlanmaktadır. Gaz, sıvı ya da iyonik, iyonik olmayan materyallerin aktarımında kullanılırlar.



Şekil 2.13. Taşıyıcı içeren sıvı membran

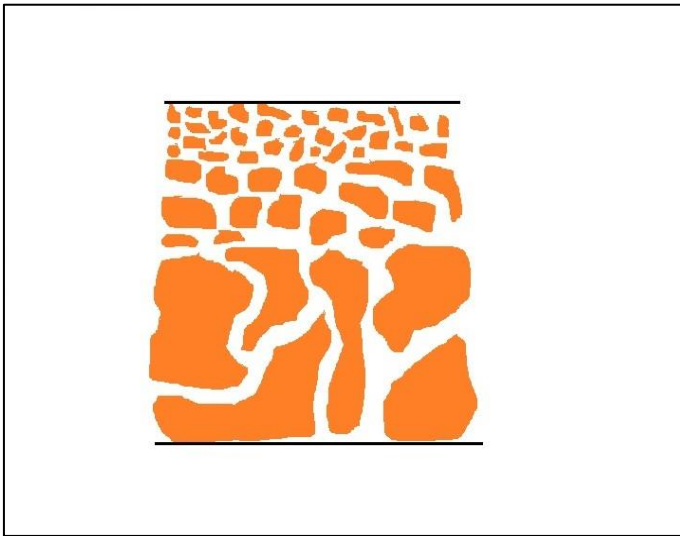
Membranların morfolojisine göre sınıflandırılması

Simetrik membranlar: Gözenekli ve gözeneksiz olmalarına bakılmaksızın 10 ile 200 μm arasında kalınlığa sahiptirler (Şekil 2.14). Kütle transferi membranın toplam kalınlığı tarafından belirlenir; membran kalınlığı arttıkça membrandan aktarım azalmaktadır.



Şekil 2.14. Simetrik membran

Asimetrik membranlar: Günümüzde endüstriyel alanındaki ayırma yöntemlerinde kullanılan önemli türdeki membranlar arasında yer almaktadır. Kütle aktarım hızı ve mekanik dayanıklılığı yüksek membranlardır. Kalınlıkları 0,1 ile 0,5 μm arasında olabilen deri tabakası içerirler; toplam kalınlıkları ise genel olarak 50 ile 150 μm arasında değişmektedir (Şekil 2.15).



Şekil 2.15. Asimetrik membran

Elektrikçe yüklü membranlar: Pozitif ve negatif yük taşıyan yeterince şişmiş jellerdir. Anyon değiştiriciler sabit pozitif yüklü iken, katyon değiştiriciler sabit negatif yüklü membranlar olarak çalışmaktadırlar. Bu tür membranlar polimer matriksinde iyon değiştirici bir maddenin dağıtılmasıyla veya iyonik monomerin film oluşturacak şekilde polimerleştirilmesi ile elde edilir. Bir iyon değiştirici membranın işlevselliği, membranın ters yüklü iyonlara karşı seçiciliği mekanik ve kimyasal kararlılığı ile ölçülür [79].

2.3.2. Polimer membranların üretim teknikleri

Membranlar kullanım amaçlarına göre farklı yöntemlerle hazırlanabilir. Membranlara yapısal özellik kazandırmada kullanılan hazırlama yöntemleri;

- Sinterleme
- Germe-çekme
- Işınla-aşındırma
- Plazma polimerizasyonu ve faz dönüşümüdür.

Sinterleme, çok ince toz halinde polimer kullanılarak, gözenekli membran oluşturan oldukça basit bir yöntemdir. Bu yolla toz halindeki polimer düz bir yüzeye yayılır. Daha sonra polimer erime noktasının hemen altına kadar ısıtılarak sinterlenir. Bu yöntemle hazırlanan membranın gözenek dağılımı dardır. Membranın gözenek büyüklüğü, kullanılan maddenin partikül büyüklüğüne bağlıdır.

Germe- çekme, homojen bir polimer filminin gerilerek kısmen kristallendirme işleminin gerçekleştiği bir yöntemdir. Toz polimerden membran çekilir ve çekme yönüne dik yönde gerilir. Bu yöntemin kullanıldığı membranlarda gözenek büyüklüğü ile dağılımı geniş ve homojendir. Bu yöntem sadece kristal veya yarı kristal polimerik materyaller için kullanılır.

Işınla aşındırma, düzgün gözenekli membranların hazırlanmasında kullanılan ve membranların iki basamakta elde edildiği bir yöntemdir. İlk basamakta polimer filmin nükleer reaktörden çıkan yüklü parçacıklara maruz bırakılması söz konusudur. Polimer film α parçacıkları ile ışınlanarak zayıflatılır. İkinci basamakta ise polimer filmin zayıflatılan noktaları kimyasal yolla aşındırılır. Elde edilen membranların gözenek

büyüklüğü ve dağılımı oldukça geniş ve homojendir. Bu yöntemle elde edilen membranların gözenek yoğunluğu, radyoaktiviteye maruz kalma süresine, gözenek boyutu ise aşındırma süresine bağlıdır.

Plazma polimerizasyonu, yeni bir teknik olmasıyla beraber kompozit membranların üretiminde tercih edilen bir yöntemdir. Diğer yöntemlerle elde edilen membranların yüzey özelliklerin geliştirilmesi bu teknikle mümkündür.

Faz dönüşümü, polimer membranları üretmede kullanılan önemli yöntemlerden biridir. Uygun bir çözücüde çözünen polimer, sıvı bir film halinde yayıldıktan sonra bir çöktürme işlemine tabi tutulur. Çözücü buharlaştırılarak ya da başka bir çözücü ile ekstrakte edilerek polimerik materyal film halinde çöktürülür. Çöktürme işlemi dört yolla gerçekleştirilebilir.

1. Buhar fazda çöktürme, membranın hazırlanacağı doygun polimer çözeltisi üzerine çöktürücünün buhar fazında difüzyonu sonucu membran elde edilir. Deri tabakası içermeyen gözenekli membranın gözenekleri rastgele dağılmış durumdadır.
2. Kontrollü buharlaştırma ile çöktürme, polimer kolayca buharlaşabilen iyi çözücü ve zayıf çözücü karşısında çözülür. Buharlaşma esnasında karışım daha yüksek çöktürücü içeriğine kaydıgında üst tabakasından çözücünün buharlaşması sonunda deri tabakalı bir membran elde edilir.
3. Kaldırarak çöktürme, membran çöktürücü banyoya, döküm yapılarak hazırlanan filmin daldırılması ile hazırlanır. Polimer, çözücü kaybı ve çöktürücünün difüzyonu ile çöker.
4. Termal çöktürme, bu yöntemde öncelikle polimer yüksek sıcaklıkta bir çözücü-çöktürücü karışımında çözülür. Sıcaklığın düşmesi ile çözelti kararsız hale gelir ve gözenekli bir yapı oluşur. Polimer çözeltisinde, çözücünün buharlaşmamasının engellenmemesi durumunda membran üzerinde bir deri tabakası oluşur. Faz dönüşümü ile elde edilen membranlarda parmaksı ve süngerimsi yapı gözlenir. Süngerimsi yapıların iyi tuz tutma özelliği vardır ve mekanik dayanımı iyidir. Parmaksı yapılar ise tuz tutmazlar ve hidrodinamik geçirgenlikleri fazladır [80].

2.3.3. Membranların karakterizasyonu

Membranların morfolojisi ve kimyasal yapısının belirlenebilmesi için bazı parametrelerin bilinmesi gerekir.

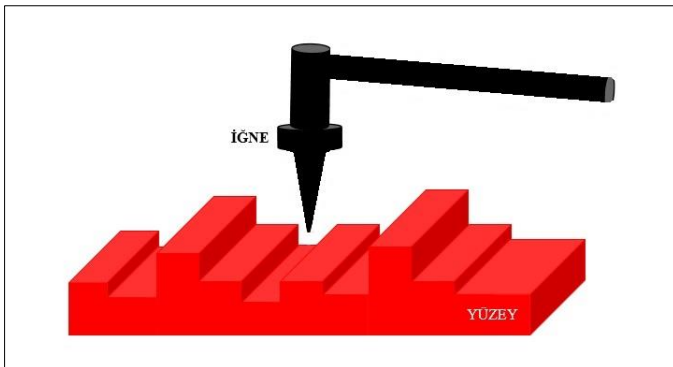
Mikroskopik teknikler

Yüzey analizi, membranın yüzey özelliklerinin belirlenmesi için kullanılır. Membranların yüzey analizinde olduğu gibi membran yüzeyi, elektron demetiyle taranır. Yüzeyden çeşitli sinyaller oluşturulur ve bu sinyaller kullanılarak membran yüzeyinin görüntüsü elde edilir. Mikroskopik gözlem veya mikrograf görüntüsü doğrudan membran yapısı hakkında görsel bilgi verir. Çeşitli mikroskopik teknikler aşağıda anlatılmaktadır.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM): SEM’de bir metal filament ısıtılarak bir elektron demeti üretilir. Elektron demeti elektromanyetik lenslerden geçer ve membran örneğine odaklanır. Dedektör ikincil veya geri saçılmış elektronları toplayarak bunları sinyale dönüştürür. Membran elektron ışını tarafından zarar görebilir. Bunu önlemek için numune önceden bir iletken tabaka ile kaplanmalıdır. SEM 5 nm’ye kadar çözünürlüğe sahiptir.

Geçirimli elektron mikroskobu (TEM): TEM’de bir tungsten flamente (katot) elektron yayması amacıyla yüksek voltaj uygulanır ve ısıtılır. Bu negatif yüklü elektronlar numune üzerine odaklanmış bir elektron ışını oluşturmak için elektromıknatıslar ve çift kondansatör lensler tarafından anoda doğru hızlandırılır. Sonuç olarak bazı dağıtılan elektronlar objektif lensler tarafından görüntü oluşturmak amacıyla ya fosforlu ekran üzerine ya da fotoğraf filmi üzerine odaklanır. TEM 0,4-0,5 nm çözünürlüğe sahiptir. Ancak bu teknik karmaşık bir hazırlık prosedürü gerektirir.

Atomik kuvvet mikroskobudur (AFM): Örnekle iğne arasında oluşan (Şekil 2.16) kuvvet etkileşiminin faydalanarak verileri aktaran ve yazılım ile derleyen bir yöntemdir.



Şekil 2.16. AFM yönteminin şematik gösterimi

AFM çalışma prensipleri ve kullanım alanları:

- Üç boyutlu görüntü vermek maksadıyla yüzeyi tarayan hassas bir iğne bulunmaktadır.
- İletken olmayan örnekler için geçerlidir.
- Numune hazırlama, kolay kullanım ve kapladığı yer bakımından SEM'e alternatif bir mikroskopik tekniktir.
- Vakum, hava ve sıvı ortamda görüntüleme yapabilir.
- Biyolojik örnekler, cam, seramik, metal, kompozitler gibi materyallerin yüzeyleri ayrıntılı olarak görüntülenip ve elektriksel yük, manyetiklik, hidrofilik özellikler belirlenebilir.

Geçiş yöntemi

Belirli kalınlıktaki membrana basınç uygulayarak ve bilinen bir gaz kullanılarak yapılır. Membrandan gaz geçişi kütle akış ölçeri kullanılarak tespit edilir. Membran materyali olarak kullanılan polimer maddelerin camsı geçiş sıcaklığı, kristallik derecesi ve yoğunluğu önemli fiziksel parametrelerdendir ve birçok ölçüm tekniği kullanılarak belirlemek mümkündür.

Termal analiz yöntemleri

Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve diferansiyel termal analiz (DTA) benzer ölçüm teknikleridir. DSC; örnek ve referans arasındaki sıcaklık farkını önlemek için gerekli enerji miktarını bulurken, DTA; ısıtma ya da soğutmada örnek ve referans arasındaki sıcaklık farkını bulmaktadır. DSC eğrileri kullanılarak camsı geçiş sıcaklığı ve kristallik derecesi bulunabilmektedir [81].

Membranların su absorpsiyon değerlerinin bulunması

Su absorplama değerlerinin bulunması için ayırmada kullanılan membranlar su içerisinde bekletilerek ıslak kütleleri, sabit tartıma gelinceye kadar kurutularak kuru kütleleri belirlenir. Eş. 2.1 yardımı ile şişme oranları hesaplanır [82].

$$\text{Denge Şişme Oranı} = \frac{W_s - W_k}{W_k} \quad (2.1)$$

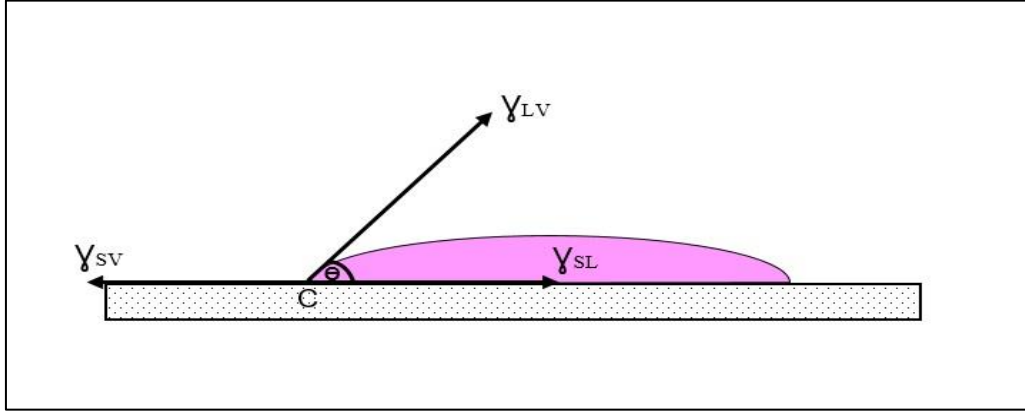
Eşitlikte;

W_s : Şişmiş membran kütlesi

W_k : Kuru membran kütlesi

Temas açısı ölçümleri

Temas açısı ölçümleri bir malzemenin hidrofilik ya da hidrofobik davranışını tanımlamak için kullanılan geleneksel bir karakterizasyon yöntemidir. Prensip olarak ideal bir yüzeyin ıslanabilirliği hakkında bilgi sağlar. Çoğu durumda yüzeyin gözenekliliği ve pürüzlülüğü, heterojen olması vb. temas açısının gerçek değerinin ölçülememesine neden olur. Eğer yüzeyle, damlatılan sıvı arasındaki etkileşim düşükse düz bir yüzey üzerindeki bir sıvı damlacık ile yapılan temas açısı (θ) değeri 90° den büyük olur. Bu durumda ölçüm su ile yapılıyorsa malzeme hidrofobik olarak kabul edilir. Islatma 0° olduğunda ise yüzeye sıvı yayılır. Şekil 2.17’de temas açısı ölçümü şematik olarak gösterilmiştir. θ bir katı malzeme yüzeyindeki sıvı damlasının temas açısıdır [81].



Şekil 2.17. Temas açısı ölçümlerinin şematik gösterimi

2.3.4. Membran prosesleri

Sürücü kuvvetler, membranlarda bir taraftan diğer bir tarafa transfer, her iki taraftaki fiziksel, kimyasal ve elektriksel şartlardaki değişiklikler ile meydana gelmektedir. Termodinamik açıdan bakıldığında, her iki taraftaki mevcut enerji arasındaki farklılıklar dolayısıyla bir taraftan diğer bir tarafa taşınım meydana gelmektedir. Diğer bir deyişle, taşınım sırasında sistemin toplam enerjisinde bir azalma meydana geliyorsa, taşınım gerçekleşmektedir. Borularda suyun akışına sebep olan enerji bileşenleri, her iki kot

arasındaki seviye farkı ve suyun hızıdır. Enerji gradyanı (E), sürücü kuvvet olarak düşünülebilmektedir. Uygulanan kuvvet, enerjinin azaldığı yöndedir. Bu düşünce tarzı membran sistemine uygulanırsa, membranolardaki transferden dolayı sistemin toplam enerjisinde bir azalma meydana geliyorsa, bu sürücü kuvvet olarak adlandırılabilir. Membran, iki homojen bölge arasında bulunan yarı geçirgen bariyer olarak tanımlanmaktadır.

Membranolardan partikül veya molekül transferi, homojen bölgelerin birine sürücü kuvvet uygulanarak gerçekleştirilmektedir. Bu kuvvet, membranın iki yüzü arasında oluşan potansiyel farklılığın (ΔY), membran kalınlığına (ΔX) olan oranı ile formüle edilmektedir.

$$\text{Sürücü kuvvet } (\Delta F) = \frac{\Delta Y}{\Delta X} \quad (2.2)$$

ile ifade edilmiştir. Sürücü kuvvet, membran kalınlığının her bir birim kalınlığındaki farkıdır. Ortalaması ise her iki taraftaki potansiyel farklılığının membran kalınlığına bölünmesi ile bulunmaktadır.

Membrandan taşınımında tek bir bileşen söz konusu ise bu bileşenin taşınımını ifade etmek kolaydır. Fakat birden fazla bileşen olduğu durumlarda, taşınım basit denklemler ile ifade edilemez. Çünkü her bir bileşenin akısı ve sürücü kuvvetler, birbirleri ile ilişkilidir. Yani, her bir bileşen birbirinden bağımsız olarak hareket edemez. Örneğin, membrandaki basınç farklılığı sadece su akısının oluşmasına değil, ayrıca kütsel akı ve buna bağlı olarak konsantrasyon gradyanının oluşmasına sebep olmaktadır. Diğer tarafta, konsantrasyon gradyanının oluşması, sadece difüzyon kütle transferini değil, ayrıca hidrostatik basınç birikmesine de sebep olmaktadır (Çizelge 2.7).

Çizelge 2.7. Akı-sürücü kuvvet eşitlikleri

Kütle akısı	$J_m = -D \, dc/dx$ (Fick)
Hacim akısı	$J_v = -L_p \, dP/dx$ (Darcy)
Isı akısı	$J_h = -a \, dT/dx$ (Fourier)
Momentum akısı	$J_n = -v \, dv/dx$ (Newton)
Elektrik akısı	$J_i = -l/R \, dE/dx$ (Ohm)

Basınç uygulandıktan sonra, birçok çözünmüş madde membran tarafından tutulmaktadır. Bu durumda, membranın her iki tarafı arasında kimyasal potansiyel farklılığı oluşmaktadır. Böylelikle toplam enerji farklılığına, hem basınç farklılığı hem de kimyasal potansiyel farklılığı etki etmektedir. Benzer durum elektrodializ için de geçerlidir. Fakat elektrodializde elektriksel potansiyel ve kimyasal potansiyel farklılıkları rol oynamaktadır.

Membran proseslerinin işletiminde taşınım mekanizması, itici güç, geçirgenlik ve seçicilik en önemli parametrelerdir. Bu parametreler, su arıtımı, enerji verimliliği ve geri kazanım hedeflerini etkilediği için, bu bölümde yalnızca basınç sürücü kuvveti ile çalışan membran prosesleri hakkında bilgi verilmemiş, aynı zamanda elektrodializ (ED) gibi farklı sürücü kuvvet ve taşınım mekanizmalarına sahip membran prosesler de ele alınmıştır (Çizelge 2.8). Bütün proseslerde temel amaç, farklı bileşikler için farklı seçiciliğe sahip yarı geçirgen bir bariyer olan membran boyunca sürücü kuvvetin homojen bir şekilde uygulanmasıdır. Sürücü kuvvetin membran boyunca eşit oranda dağılımının sağlanması ve hidrodinamik şartların kontrol edilebilmesi, modül geliştirme ve membran proseslerinin tasarımında oldukça önemli ve karmaşık bir süreçtir [83].

Çizelge 2.8. Membran prosesleri ve kullanılan membran tipleri

Ayrırma Tekniği	Membran Tipi	Sürücü Kuvvet
Mikrofiltrasyon	Simetrik mikrogözenekli membranlar	Hidrostatik basınç farkı
Ultrafiltrasyon	Asimetrik mikrogözenekli membranlar	Hidrostatik basınç farkı
Gaz ayrımı	Homojen ya da gözenekli membranlar	Hidrostatik basınç farkı
Ters osmoz	Asimetrik membranlar	Hidrostatik basınç farkı
Diyaliz	Simetrik, mikrogözenekli membranlar	Konsantrasyon farkı
Elektrodializ	İyon değiştirici, homojen ya da mikrogözenekli polimer membranlar	Elektrik potansiyel farkı
Pervaporasyon	Asimetrik, homojen membranlar	Hidrostatik basınç farkı

Membranlar kimya endüstrisinde önemli bir yer kazanmış ve ilaç endüstrisinden su arıtmaya kadar geniş bir uygulama alanında kullanılmıştır. Membranların endüstriyel uygulamaları;

- Mikrofiltrasyon
- Ultrafiltrasyon
- Nanofiltrasyon
- Ters osmoz
- Gaz ayrımı
- Diyaliz
- Elektrodializ
- Pervaporasyon
- Evaporasyon olmak üzere dokuz ana gruba ayrılır.

Mikrofiltrasyon (MF) prosesi

Sürücü kuvveti basınç olan, ayırma mekanizması boyut farklılığına dayanan en eski filtrasyon yöntemidir. Tuttuğu partikül boyutu sebebiyle ultrafiltrasyon ve ters osmazdan ayrılır. Mikrofiltrasyonda 0.1'den 20 μ m'ye kadar olan moleküller membran tarafından tutulur Mikrofiltrasyonla kolloidler, heterojen dağılmış hücreler ve yağ molekülleri ayrıştırılabilir.

Ultrafiltrasyon (UF) prosesi

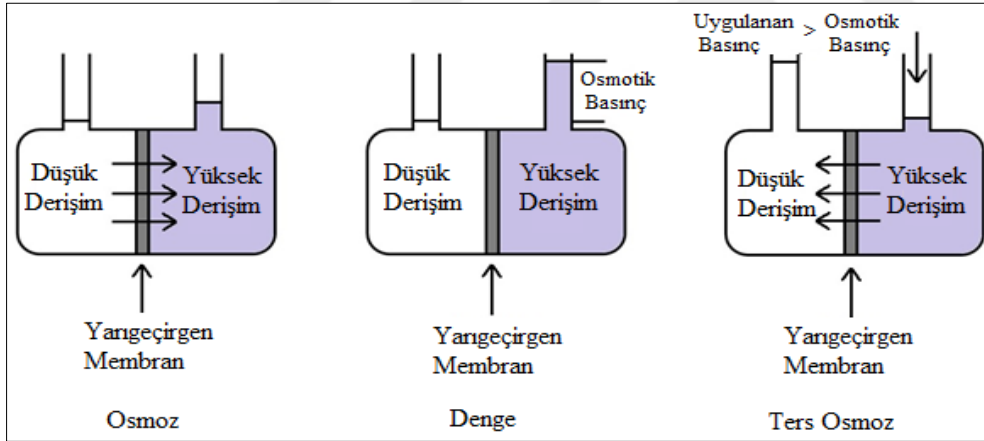
Ultrafiltrasyonda itici güç basınçtır ve moleküllerin, molekül ağırlığı farkından faydalanarak ayırmanın gerçekleştiği bir tekniktir. Membran basıncı genellikle 1-1.5 arasındadır. Kolloidler, proteinler, büyük organik moleküller gibi büyük molekül ağırlıklı moleküller membran tarafından tutulurken, küçük moleküllü moleküller membrandan geçer. Ultrafiltrasyon ilaç sanayinde, süt ürünleri endüstrisinde kullanılır. Su ve atık su işlemlerinde de ultrafiltrasyon kullanılır.

Nanofiltrasyon (NF) prosesi

Ultrafiltrasyon ile ters osmoz arasında çalışan nanofiltrasyonla molekül ağırlığı 200-400'den büyük 1nm büyüklüğündeki partiküller atılır. Membran basıncı 3,5-16 bardır. Nanofiltrasyonda yürütücü kuvvet membranın iki tarafındaki besleme ve süzüntü arasındaki basınç farkıdır. Genellikle virüslerin, bakterilerin, organik kalıntıların uzaklaştırılmasında, suyun saflaştırılması ve yumuşatılmasında kullanılır.

Ters Osmoz (TO) prosesi

Osmoz 1748 yılının başlarında keşfedilen doğal bir olgudur. Osmoz yarı geçirgen bir membran aracılığıyla düşük çözünen derişimine sahip çözeltiden yüksek çözünen derişimine sahip çözeltiye sıvı derişimi eşit olana kadar sıvının (genellikle suyun) difüzyon olması olayıdır. Membranın iki tarafı arasındaki basınç farkı osmotik basınca eşittir. Kimyasal potansiyel gradyanı su taşınımı için sürücü kuvvettir. Osmotik basınçtan çok daha yüksek bir basınç uygulandığında saf su yüksek derişime sahip çözeltiden düşük derişime sahip çözeltiye doğru membran boyunca geçer ve böylece çözeltiden su ayrılır. Bu normal osmoz prosesinin tersidir ve “Ters Osmoz” olarak adlandırılır. Şekil 2.18’de osmoz ve ters osmoz prosesleri şematik olarak gösterilmiştir. İki sıvı fazın arasındaki membran yarı geçirgendir ve sadece suyun geçişini sağlar. Osmoz ve ters osmoz prosesleri üzerinde iki yüzyıldır çalışılsa da 1960’ların başlarına kadar ters osmozun uygulanabilir bir ayırma prosesi olduğu ispat edilememiştir.



Şekil 2.18. Osmoz ve ters osmoz

Polimerik ters osmoz membranlarının yüzeyi gözeneksizdir, oluşan polimer ağı “çözücüyü” çözebilir. Gerçekte ters osmoz membranları dinamik polimer ağıdır ve su moleküllerinin membrandan geçişine izin verir. Taşınım prosesi çözeltiyle ve difüzyonla kontrol edilir, iyonik türlerin neredeyse tamamı membran tarafından alıkoymulur. Ters osmoz membranları genellikle asimetrik membranlar ve ince film kompozit membranlar içinde kategorize edilir. Bir asimetrik ters osmoz membranı bir polimer materyali içerir ve bu yapıda daha gözenekli bir alt tabaka tarafından desteklenen ince seçici bir zar tabakası vardır. Gözenekli alt tabaka membran ayırma özellikleri üzerinde çok az bir etkiye sahipken gözeneksiz tabaka akı ve seçiciliği belirler. Bir ince film kompozit membran ise

iki ya da daha fazla polimer materyalinden yapılmış ve yapıda bir veya daha fazla gözenekli destek tabakası üzerinde oluşturulmuş ince bir polimer tabakasından oluşmaktadır.

Gaz ayrımı

Gaz ayrımı, membranlarının ilk önemli bilimsel keşfi 1831 yılında Mitchell tarafından farklı gazların farklı oranlarda doğal kauçuğa nüfuz ettiğinin bulunmasıyla gerçekleşmiştir. Gaz ayrımı membranlarına en büyük katkının Thomas Graham'a ait olduğu söylenebilir. Thomas Graham havadan oksijeni ayırmak amacıyla ilk gaz ayrımı membranlarını hazırlayarak gaz taşınma mekanizması olan çözünme-difüzyon mekanizmasını önermiştir. Ayrıca 1860'larda ilk kompozit membran materyalleri hazırlayarak inorganik membranlardan hidrojen ayrımı üzerinde çalışmıştır. Gaz ayrımı tekniğinde bir gaz karışımı yüksek basınçta membran modülüne beslenir. Bileşen membran boyunca daha hızlı yayılır ve süzüntü akımı, bu bileşence zenginleşir, gaz karışımının geri kalan kısmı atık akımı altında konsantre edilir. Daha iyi bir ayırmanın sağlanması için süzüntünün veya atığın tekrar işleme tabi tutulması gerekebilir.

Diyaliz

Diyaliz, endüstriyel olarak kullanılmamasına rağmen böbrek yetersizliği olan hastalarda kandan toksik metabolitlerin uzaklaştırılması gibi çok önemli bir işlevi vardır ve büyük ölçeklerde kullanılmaktadır. Zaman içerisinde birçok değişiklik geçiren diyaliz günümüzde yaklaşık 1 m²'lik membran alanına sahip modüller içinde içi boş lif membranlardan imal edilirler. İzotonik tuz çözeltisi, diyalizat, liflerin dışından çapraz akımla pompalanırken, kan liflerin merkezinden sirküle ettirilir. Kandaki üre, kreatinin ve diğer düşük molekül ağırlıklı metabolitler lif duvarından difüzlenirler ve tuz çözeltisiyle uzaklaştırılırlar. Ayırma için sürücü kuvvet derişim farkıdır. İşlem oldukça yavaştır ve gerekli miktarda metabolitin uzaklaştırılması birkaç saatte gerçekleşir ve haftada bir veya iki kez tekrarlanması zorunludur.

Elektrodiyaliz

Elektrodiyaliz, iyon değişim membranları kullanılarak elektrik potansiyel farkı ile sulu çözeltilerden iyonik türlerin uzaklaştırılması için kullanılan bir ayırma tekniğidir. Bu tekniğin endüstriyel kullanımı düşük elektrik direncine sahip yüksek ölçüde seçici iyon değişim membranlarının geliştirilmesi ile yaklaşık 30 yıl önce başlamıştır. Elektrodiyalizde kullanılan iyon değiştirici membranlar yalnızca bir tür iyonu (anyon veya katyon) geçirirler.

Yüksüz olanları ya da zıt yüklü olanları geçirmezler. İyon değiştirici membranlar %50' nin üzerinde su absorplarlar. İyonlarda olduğu gibi su içinde yüksek geçirgenliğe sahiptirler. Yüksek derecede seçimli, düşük elektrik dirençli, kimyasal ve mekanik kararlılıkları iyi olan membranlar tercih edilir. Elektrodiyaliz, deniz suyundan içme suyu elde edilmesinde, tuz üretiminde, gıda endüstrisinde ve endüstriyel atıklardan değerli metal iyonların geri kazanılmasında kullanılır. Elektrodiyalizin ters osmoz ve ultrafiltrasyondan daha az uygulama alanı vardır [84].

Pervaporasyon (PV) prosesi

Pervaporasyon (PV), sıvı karışımlarının ayrılmasında yeni olan bir membran prosesidir. PV prosesinde sıvı karışımı membranın bir tarafıyla temas ettirilirken ayrılmak istenen madde membranın diğer tarafından düşük basınçta buhar fazında alınmaktadır. Membran içerisinden taşınım, süzüntü ve besleme çözeltisi arasındaki buhar basıncı farkıyla sağlanmaktadır. Ayırma işlemi beslenen bileşiklerin sorpsiyon ve difüzyon farklılıklarına dayalı olarak sağlanmaktadır. Burada, besleme bileşikleri, membran materyali ve süzüntü arasında kompleks etkileşimler, ayırma işlemini etkilemektedir. PV prosesi, ters osmoz ve gaz ayırma prosesi ile ortak özelliklere sahiptir. Ancak, PV prosesinde elde edilen ürün buhar fazındadır. Ayrıca PV prosesinin sürücü kuvveti, süzüntü akımının kimyasal potansiyelinin düşürülmesi ile sağlanmaktadır.

Pervaporasyonun en önemli uygulama alanı, alkol ve diğer solventlerin susuzlaştırılmasıdır. Diğer önemli uygulama alanı, kirlenmiş sulardan düşük miktartlı organik içeriklerin giderilmesidir. Pervaporasyonun bu iki ana uygulamasında suyun ve organik solventlerin farklı yüklerinin üstünlükleri kolay ve ekonomik ayırma işlemi için

kullanılmaktadır. Bu teknolojinin geliştirilmesinden bu yana, kirlilik kontrolü, solvent geri kazanımı ve organik-organik ayrımı gibi çeşitli alanlarda kullanılmaya başlanmıştır. Pervaporasyon prosesi, ayırma karakteristiğini sıvı-buhar dengesinin belirlediği klasik distilasyon prosesine göre karışım çözeltilerin ayrılması için daha etkin bir yaklaşım sunmaktadır. Pervaporasyon sistemlerinde enerji, ağırlıklı olarak süzüntü akımının buhar fazına getirilmesi için harcanmaktadır. Bu sebeple, süzüntü konsantrasyonu düşük olduğu zaman bu proses cazip bir prosestir.

Pervaporasyon sistemlerinde genel olarak camsı, kauçuk ve iyonik polimerlerden üretilmiş düz levha membranlarla oluşturulmuş plaka ve çerçeve modüller ile spiral sargılı modüller kullanılmaktadır. Pervaporasyon membranları, genellikle gözenekli bir destek tabakası üzerinde çözelti kaplama yöntemiyle aktif tabaka oluşturulmasıyla elde edilen kompozit yapıdadır. Organik çözeltilerin susuzlaştırılması için kitosan, nafyon ile mikrogözenekli poliakrilonitril destek tabakası üzerine çapraz bağlı polivinil alkol kaplanması gibi çok çeşitli membran malzemeleri mevcuttur. Uçucu organik karbonları sudan ayırmak için bulunan en son teknoloji, silikon lastik kompozit membranlardır.

Genel olarak pervaporasyon karakteristikleri aşağıdaki gibi verilebilir;

1. Gözeneksiz membrandan seçici taşınma; çözünme, difüzyon ve buharlaşma olmak üzere üç aşamada gerçekleşir.
2. Ayırım için sürücü kuvvet toplam sistem basıncından daha ziyade bileşenlerin buhar basıncıdır. Bu yöntem yüksek osmotik basınçla sıvı organik karışımların ayrılmasında etkilidir.
3. Pervaporasyon damıtma ile ayrılması zor olan karışımların ayrılması için uygulanabilir. Örneğin azeotrop karışımlar, kaynama noktası yakın karışımlar ve yapısal izomerlerin ayrılması için kullanışlıdır.
4. Pervaporasyon denge tepkimelerinde belirli bileşenlerin uzaklaştırılması için de kullanılabilir.
5. Polimerik membranda sıkışma yüksek basınçlı gaz ayırımında sıklıkla karşılaşılan bir problemdir. Ancak besleme basıncı düşük olduğundan pervaporasyon yönteminde bu sorunla karşılaşılmaz.

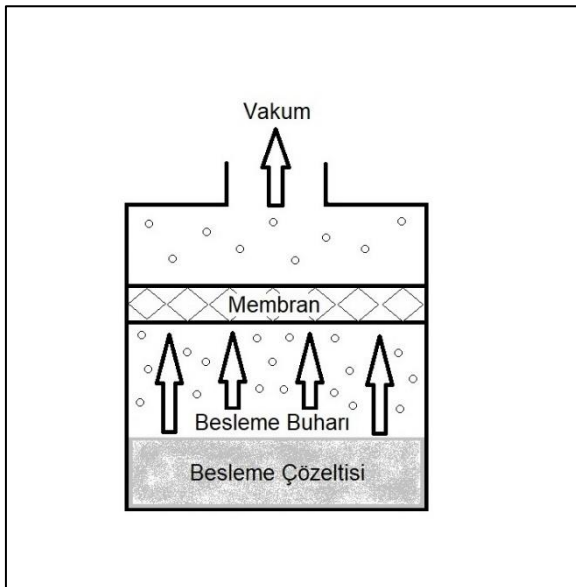
Pervaporasyonda işlem üç aşamada gerçekleşir:

1. Çözelti, membranın bir yüzünde (besleme çözeltisi tarafı) atmosferik basınçta membrana absorplanır.
2. Membrandan difüzyonla (seçici difüzyon) geçer.
3. Düşük basınçta, membranın diğer yüzünden buhar fazda ürün alınır [85-89].

Evapomasyon (EV) prosesi

Evapomasyon yöntemi ile ilgili çalışmalar ilk defa 1988 yılında Uragami ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Önemli ayırma tekniklerinden biri olan evapomasyon, seçiciliğinin yüksek olması özelliği ile tercih sebebidir. Evapomasyon yönteminde membran besleme çözeltisi ile doğrudan temas halinde değil, sadece besleme çözeltisinin buharı ile temas halindedir [90]. Bu durum membranın besleme çözeltisinden etkilenerek şişmesini ya da büzülmesini engeller ve membranın kullanım süresini uzatır.

Evapomasyon yönteminde membran ile etkileşim halinde olan besleme çözeltisinin buharı olduğu için buhar basıncı yüksek olan karışımlarla çalışılmalıdır. Çözeltinin buhar basıncı akı ile doğru orantılı şekilde ilerler. Buhar basıncının düşük olması akının düşük olmasına neden olur.



Şekil 2.19. Evapomasyon yönteminin prensibi

Şekil 2.19’da görüldüğü gibi besleme çözeltisi membranın alt kısmına ve membrana temas etmeyecek şekilde yerleştirilir. Alt kısımda buharlaşan besleme çözeltisinin buharını çekmek için membranın üst kısmına vakum yerleştirilmiştir. Buharlaşan besleme çözeltisi membranla temas eder ve difüzyon ile membranın diğer tarafına aktarılmış olur. Vakumla çekilen buhar, soğutulan tuzaklarda ve ayırma işlemi gerçekleşmiş olur.

Evapomasyon yönteminde kullanılan membranın performansı için önemli olan parametreler akı ve seçiciliktir.

Akı; birim zamanda birim yüzeyden geçen madde miktarı olarak tanımlanır. Kütle akısı ($\text{kg/m}^2\text{h}$), hacim akısı ($\text{L/m}^2\text{h}$) ve mol akısı ($\text{mol/m}^2\text{h}$) olarak verilir. İkili karışımlar için aktarım hızı, bileşenlerin kendi aralarında ve membran materyali ile olan etkileşimleri sebebiyle ideal akıdan sapma gösterirler. İdeal akıdan sapma oranı (θ) ile ifade edilir [91-92].

$$\theta = Q / Q^0 \quad (2.3)$$

Q : karışım için akı değeri

Q^0 : saf bileşen için akı değeri

$$Q^0 = q_i^0 + q_j^0 \quad (2.4)$$

$$q_i^0 = x_i \cdot Q_i^0 \quad (2.5)$$

$$q_j^0 = x_j \cdot Q_j^0 \quad (2.6)$$

eşitlikleri ile hesaplanır. Burada i ve j karışımları meydana getiren bileşenleri, x bileşenlerin kütle kesirlerini ve q^0 ise saf bileşenlerin akılarını göstermektedir.

θ nın ideal akış gösteren bir sistem için değeri 1’dir. θ , 1’den küçük değerler alması durumunda bileşenlerden birinin varlığı diğer bileşenin geçişini pozitif yönde etkilerken, 1’den küçük değerler aldığı durumda ise negatif yönde etkiler. Bileşenlerin kısmi geçiş oranları θ_i ve θ_j aşağıda verilmiştir.

$$\theta_i = q_i / q_i^0 \quad (2.7)$$

$$\theta_j = q_j / q_j^0 \quad (2.8)$$

Eşitliklerde yer alan q_i ve q_j bileşenlerin gerçek akılarıdır ve aşağıda gösterildiği şekilde hesaplanır.

$$q_i = x_i Q \quad (2.9)$$

$$q_j = x_j Q \quad (2.10)$$

Evapomasyonda seçicilik hesaplanırken, bileşenlerin besleme çözeltisindeki kütle kesirleri yerine, membran besleme çözeltisi ile değil, besleme çözeltisi buharı ile temas ettiğinden buhar fazındaki kesirleri alınır.

$$\alpha_{A/B} = \frac{Y_A / Y_B}{X_A / X_B} \quad (2.11)$$

Eşitlikte yer alan Y_A , Y_B , X_A , X_B , A ve B bileşenlerinin, sırasıyla ürün ve besleme tarafındaki derişimleridir.

A bileşenin geçiş hızı B bileşeninden daha yüksek ise seçicilik $\alpha_{A/B}$; B'nin tercihlili geçtiği durumda ise $\alpha_{B/A}$ şeklinde gösterilir, $\alpha_{A/B}$ 'nin $\alpha_{B/A}$ 'ya eşit olduğu yani $\alpha_{A/B} = \alpha_{B/A} = 1$ durumunda ayırma gözlenmez [93].

Membranın çözelti bileşenlerini ayırma yeteneği genellikle seçicilikle verilmekle birlikte kullanılan diğer bir terim de evapomasyon ayırma indeksidir (EAI) ve geçiş akısının seçicilik ile çarpımı ile elde edilir [94].

$$EAI = \alpha_{i/j} Q \quad (2.12)$$

2.4. Yeşil Kimya

Kimya, evrenin başlangıcından bu yana biz insanlara anlaşılır, ulaşılabilir ve kullanılabilir bilgiler sunmaktadır. Bu sayede günlük yaşamımızda sürekliliğini yitirmemekte ve hayatımızın her alanında yer almakta, hayatı daha anlaşılır hale getirmekte ve insanın gelişimlerine katkıda bulunmaktadır. Kimya teknolojisi günlük yaşamımızda doğrudan ya da dolaylı olarak etkileşim halinde olduğumuz kozmetik ürünler, deterjanlar, ilaçlar, boyalar ve yapı malzemeleri gibi çeşitli kimyasal ürünler ile yaşamımızı oldukça kolaylaştırmaktadır. Gelişen teknoloji insan yaşamını anlık olarak kolaylaştırsa da bazı sorunları da beraberinde getirmektedir. Bu sorunlar kimya endüstrisinin yeni kullanım

sınırlandırmaları ortaya çıkmasına ve toplumun gözünde kötü ünvana sahip olmasına neden olmaktadır.

Kimyasalların insan sağlığına ve çevreye olan risklerinin azaltılması, sentezlenmesi ve üretim süreçlerinin iyileştirilmesini ve emniyetli yöntemler ve etkili alternatifler ile toksik ve korozif kimyasalların kullanımının azaltılarak veya kullanılmayarak çok daha güvenilir sentez gerçekleştirmeyi amaçlayan yeşil kimya kirliliklerin önlenmesinde kullanılabilecek yeni bir akımdır.

Yeşil kimya, birtakım prensipler üzerine oturtulmuş, daha temiz kimyasal yöntemlerin ve tekniklerin kullanımı ile kullanım sırasında ürün, yan ürün, hammadde, çözücü gibi maddelerin kirlilik sorunlarını kaybedecek çözümleri içine alan en önemli araçtır. Sürdürülebilir gelişim için önemli olan sadece üretime değil aynı zamanda mevcut kaynakların ve çevrenin korunmasına ve geliştirilmesinin önemini ortaya koymaktadır.

Çevre Koruma Örgütü (EPA: Environmental Protection Agency) nün yeşil kimya tanımı; “Kimyasalların dizaynı, üretimi ve kullanımı sırası ve sonrasında ortaya çıkacak kirlilikleri bertaraf eden veya azaltan yenilikçi teknoloji” olarak yapılmıştır.

Son yıllarda yapılan çalışmalarda, yeşil kimya prensibine uygun çözücüler seçimi ve tasarımı dikkat çekmektedir. Bu yeni moleküller için tanımlanan önemli özellikler, düşük uçuculuk, yenilenebilir hammaddelerden elde edilen ve düşük toksikliğe sahip olmalarıdır. Ayrıca yeşil ve sürdürülebilir bir süreç olarak kabul edilen ilkelerin çoğunu karşılayan ucuz, basit, temiz ve ölçeklenebilir yöntemler kullanılmıştır. [95-104]

Yeşil kimya için birincil olarak önemli olan insan sağlığı ve çevredir ve bunlar için Çizelge 2.9’da 12 prensiple oluşturulmuştur [105].

Çizelge 2.9. Yeşil kimya yaklaşımları

Yeşil Kimyanın 12 Temel Yaklaşımı	
1	Önleme
2	Atom veriminin azaltılması
3	Daha az zararlı kimyasal sentezler
4	Daha güvenli kimyasalların tasarlanması
5	Daha güvenli çözücüler ve destek maddelerinin kullanımı
6	Enerji verimliliğinin artırılması
7	Yenilenebilir ham maddelerin kullanımı
8	Kimyasal türevlerin azaltılması
9	Katalizör kullanımı
10	Kullandıktan sonra bozulan kimyasal ve ürünlerin planlanması
11	Kirlilik önlenmesinde gerçek zamanlı analiz
12	Kaza riskinin en aza indirilmesi

2.4.1. Yeşil kimyanın temel ilkeleri

Atık oluşumunun önlenmesi

Çevre için bir problem olan atıkların uzaklaştırılması ve temizlenmesi enerji kaybına yol açtığı için ekonomik değildir. Kimyasal işlemlerin başlangıcında atık oluşumunu önleyecek yöntemlerin geliştirilmesi temel amaç olmalıdır. Bunun için çevreye ve insan sağlığına zarar vermeyen madde üretilmeli, çözücü kullanımı azaltılmalı, enerji kullanımına dikkat edilmeli, sürdürülebilir hammadde seçilmeli, biyobozunur ürünler olmalı, başlangıç maddeleri tam olarak ürüne dönüşmelidir. Güvenlik oldukça dikkate alınıp yanıcı ve patlayıcı maddelerin kullanımından kaçınılmalıdır.

Atom ekonomisi

Tepkimeye giren tüm maddelerin, tepkime adımları ürünlerdeki miktarını artırabilecek, atık ve yan ürün olmayan ya da en az yan ürünle atığın oluştuğu tepkimeler planlanmalıdır.

Tehlikesiz kimyasalların tasarlanması: İnsan sağlığına ve çevreye zararlı etkide bulunmayan veya kabul edilen etkilere sahip kimyasal kullanımı ve üretilmesi içeren yöntemler geliştirilmelidir.

Güvenli kimyasal tasarlanması

Reaktifler, tepkimeler ve ürünlerde oluşan toksik etkileri en az seviyede düşürecek, ürünün verim oranını koruyacak veya verimi arttıracak şekilde tasarlanmalıdır.

Güvenli çözücülerin ve yardımcı malzemelerin kullanımı

Kimyasal tepkimelerde ortamındaki, ayırma ile saflaştırma basamaklarda çözücü kullanıldığı için, daha az toksik çözücülerin tercih edilmesi oldukça önemlidir. Meydana getireceği zararların başında tutuşma ve patlama özellikleri gelmektedir. Çoğunun yüksek buhar basıncına sahip olması insan sağlığını tehdit eder doza ulaşmasına neden olmaktadır. Kloroform, karbon tetra klorür gibi halojenlenmiş çözücüler güçlü kanserojenler olup bazı çözücülerin ise nörotoksik olduğu bilinmektedir. Bu çözücülerin, insan sağlığına olan zararlarının yanında fazla miktarlarda kullanılmalarının da çevreye büyük oranda zararları dokunmaktadır. Uçucu organik çözücüler yerine önerilen alternatifler; süperkritik karbondioksit, uçucu olmayan ve iyonik sıvılar ile sudur.

Enerji tasarrufu yapılması

Kimyasal işlem için gereken enerjinin ekonomik ve çevresel etkileri belirlenerek en aza indirilmelidir. Kimyasal dönüşümler termal, mekanik ile diğer enerji girdileri düşürerek yüksek enerji kullanımı aza indirecek biçimde tasarlanmalıdır. Düşük basınç ve sıcaklıkta sentetik metotlar tercih edilerek üretim aşamasında enerji tasarrufu sağlanabilirken; çözücü kullanımını aza indiren deneyler tercih edilerek, deney sonucunda çözücü uzaklaştırılması gereği ortadan kaldırdığı için enerji tasarrufu sağlanabilir.

Yenilenebilir madde kullanımı

Hammadde miktarının yeterli, ekonomik ve kullanılabilir olması durumunda tükenen kaynakların yerine besin kaynakları ve yenilenebilir maddeler tercih edilmelidir.

Yan ürünlerin azaltılması

Atık oluşumuna ve enerji harcanmasına neden olabilecek kimyasal ve fiziksel işlemlerin geçici şekilde değiştirilmesi, gereksiz gruplarının kaldırılması ve gereksiz koruma gruplarının kullanılması gibi işlemler azaltılmalı veya kullanılmamalıdır.

Katalizör kullanımı

Katalizörler az zararlı tepkime koşulu sağladığı ve seçiciliği arttırması nedeniyle yeşil kimyada önemli bir yere sahiptir. Katalizör kullanımıyla enerji ihtiyacı azaldığı için daha ekonomik tepkimeler gerçekleştirilebilir. Tepkimelerde katalizör kullanılması gerekli ise, gerçekten katalitik miktarlarda kullanılmalıdır. Kullanılan katalizörün yüksek dönüşüm sayısında olmasına dikkat edilmelidir.

Bozunmanın tasarlanması

Bir kimyasal, kullanım süresi bittikten sonra doğaya zarar verebilecek atıklar oluşturmamalı ve kimyasallar, toksik ve çevreye zararlı olmayan bozunma ürünü verecek ve parçalanabilecek şekilde tasarlanmalıdır.

Kirliliğin takip edilerek engellenmesi ve çözümlenmesi

Temel olarak çevre korumayı amaçlamakla beraber insan refahı, yaşam kalitesi ve sürdürülebilir bir gelişim üzerinde etkileri bulunmalıdır. Tehlikeli kimyasalların üretim aşamalarının takip edilip kontrol altına alınmasını sağlayacak şekilde ileri tekniklerin geliştirilmesine çalışılmalıdır.

Kazaların önlenmesi amaçlı daha güvenli kimya

Kimyasal işlemde kullanılacak maddeler, maddelerin fiziksel formu, patlama, yangın veya sızıntı gibi kaza risklerinin en aza indirilebilmesi şeklinde seçilmelidir.

Sonuç olarak yeşil kimya güvenli, yeşil ürünler elde etmek, çevre kirliliğinin önüne geçmek, yeşil işlemler tasarlamak ve sürdürülebilir gelişim için vazgeçilmez temelden biridir.

2.4.2. Yeşil polimerler

Son zamanlarda, çevresel sürdürülebilirlik konusundaki endişe nedeniyle otomotiv, inşaat, paketlenme ve tıbbi uygulamalarda biyo takviyeli kompozitlerin kullanımına dikkat çekilmiştir. Yeşil polimer, doğal dolgu maddelerinin ve organik polimerlerin avantajlarını birleştirmenin benzersiz özelliklerini göstermektedir. Bitki lifleri, polimerleri güçlendirmek için uygun bulunur. Nispeten yüksek mukavemet ve sertliğe, düşük edinim maliyetine, düşük yoğunluğa sahiptir. Ayrıca biyolojik olarak çözünebilirler ve diğer lifli malzemelere kıyasla yıllık olarak yenilenebilirler. Diğer taraftan, doğal polimerler arzu edilir, çünkü bunlar çevresel tehlikelere neden olmadan geri dönüştürülebilir veya biyolojik olarak parçalanabilirler.

Biyopolimerler doğal haliyle yalnızca polimerik yapıda olan malzemeleri değil aynı zamanda doğal bileşiklerin biyolojik veya kimyasal yollarla polimerizasyonu ile oluşturulan yüksek molekül ağırlıklı malzemeleri de içermektedir. Yenilenebilir kaynaklardan elde edilen poliamitler, polisakkaritler, polioksoesters, polithioesterler, polyanhidritler, polifenoller gibi polimerler, bunların türevleri ve kompozitleri de biyopolimerler olarak nitelendirilebilirler.

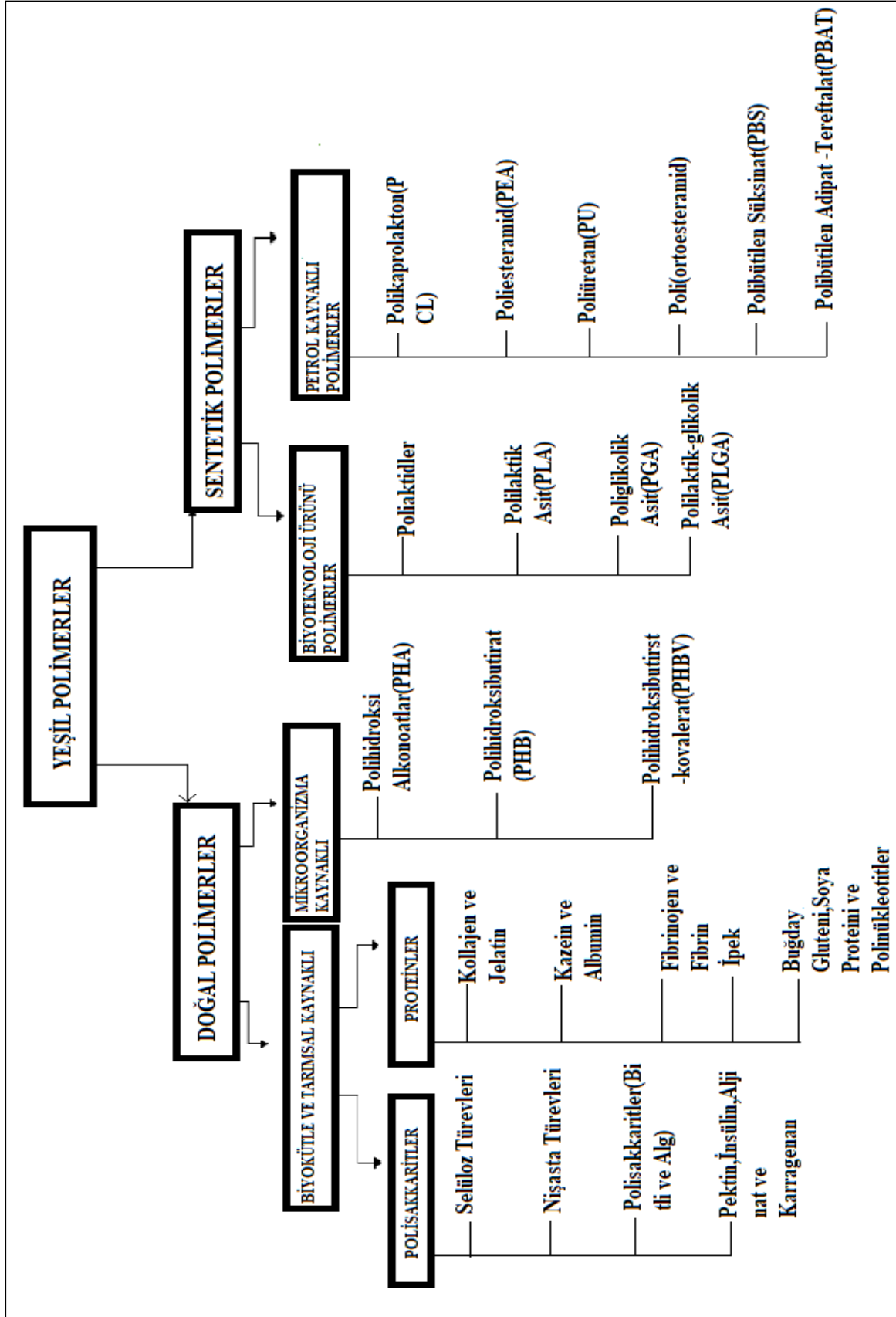
Biyopolimerler doğal ve sentetik olmak üzere iki çeşittir (Çizelge 2.10). Doğal biyopolimerler doğal malzeme bazlı olup; polisakkaritler/nişasta, aljinat, kitin/kitosan veya proteinler (soya, fibrin, ipek) ve güçlendirici/destekleyici olarak kullanılan doğal fibriller olmak üzere sıralanabilir. Sentetik biyopolimerler ise kontrollü şartlarda üretilen ve bu nedenle genel olarak sergileyeceği davranışları tahmin edilebilen; bozunma hızı, gerilme

dayanımı, elastik modülü ve bunlar gibi fiziksel ve mekanik nitelikleri yinelenen yapılardır.

Nişasta doğada kolay bir şekilde bulunabilen bir polisakkarit olup mısır, patates ve pirinçten üretilen yüksek biyobozunurluk ve düşük maliyetli bir yeşil polimerdir. Temel bileşeni nişasta olan biyopolimerlerin üretimi çoğunlukla nişasta ve sentetik polimerlerin karışım şeklinde üretilmesiyle oluşmaktadır. Sentetik polimer ve nişastanın oranlarının değiştirilmesiyle biyopolimerin özellikleri değişebilmektedir.

Selüloz gibi bitki ve bakterilerden oluşan polimerler dünyada bol miktarda bulunan biyopolimerlerdir. Selüloz, yinelenen β -D-glikopiranoz birimlerinden oluşur. Tekrarlanan birimlerde bulunan her bir anhidroglukoz molekülü 3 adet hidroksil grubu bulundurmaktadır. Selülozun bu yapısı; kiralite, biyobozunma, yüksek fonksiyonellik ve hidrofillik gibi niteliklere sahip olmasındaki en önemli faktörledendir.

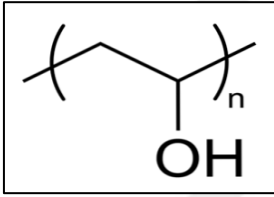
Kitin/Kitosan kitin;2-asetamido-2-deoksi- β -D-glikoz monomerlerinin β -(1,4) bağı ile bağlanmasından oluşan biyopolimerdir. Doğal ortamda bol miktarda bulunan mukopolisakkarit yapısına sahiptir ve selülozdan sonra doğada en çok bulunan ikinci sürdürülebilir biyopolimerdir [106].



Şekil 2.20. Yeşil polimerlerin sınıflandırılması [107]

Poli (vinil alkol) (PVA)

Suda çözünen düşük maliyetli sentetik bir polimerdir. Toksik olmayan PVA (Şekil 2.20), ısı direnci ve mukavemeti yüksek iyi bir film oluşturunucudur. Geniş bir kullanım alanı olan PVA başlıca gıda, tıbbi, kozmetik, ilaç sektöründe kullanılmaktadır. Biyouyumluluğu yüksek olduğu için PVA jellerin biyomalzeme olarak çalışılması yaygındır. Yapay böbrek ve pankreas, glikoz sensörleri, yapay kıkırdak, iletişim lensleri, kalp kapakçıkları ve ilaç verme sistemlerinde kullanılmıştır. PVA, hidrofilik bir polimer olup suya karşı yüksek oranda seçiciliğe sahiptir. Suda çözünen bir polimer olması sebebiyle su karışımlarının ayrılmasında kullanılabilmesi için sudaki çözünürlüğünün azaltılması gerekir. Bunun için, PVA'nın hidrofilik karakterini atıracak yönde modifiye ederek çapraz bağlama tercih edilir [108-110].

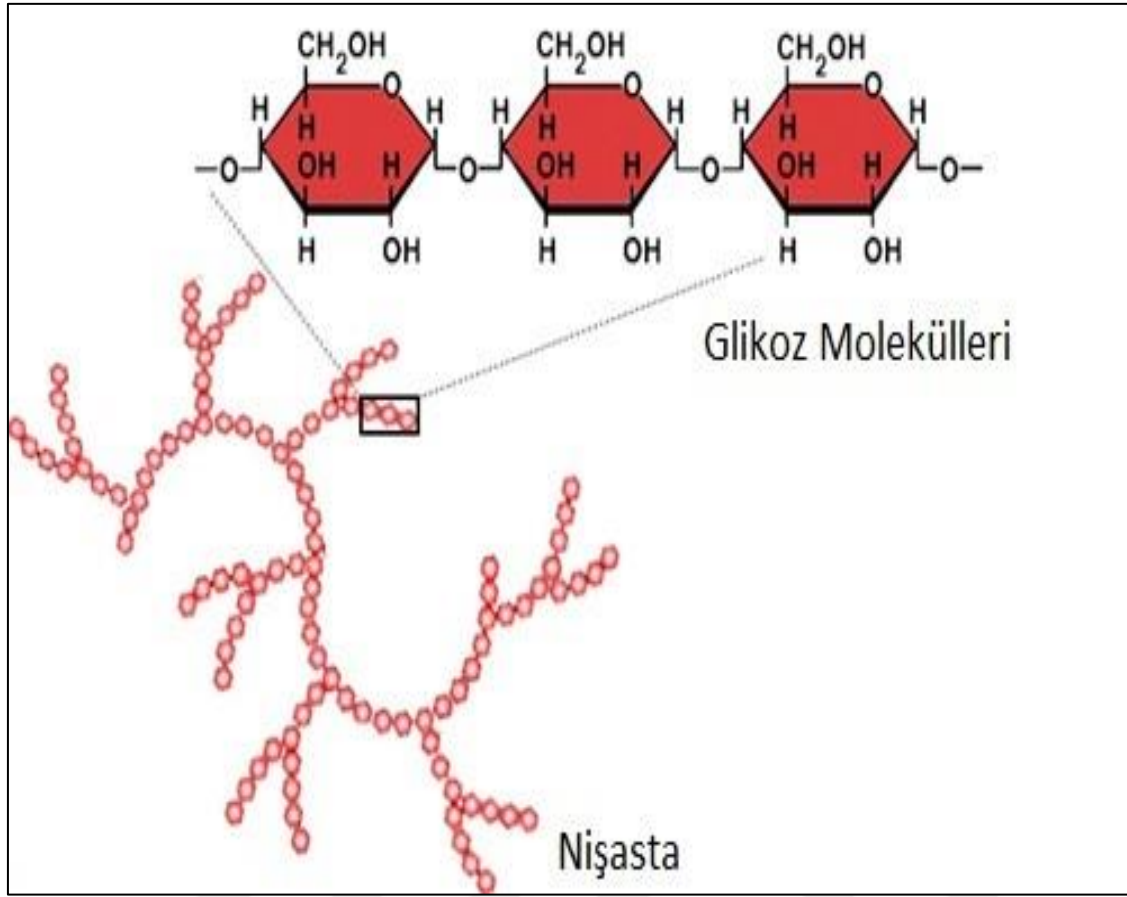


Şekil 2 21. PVA'nın yapısı

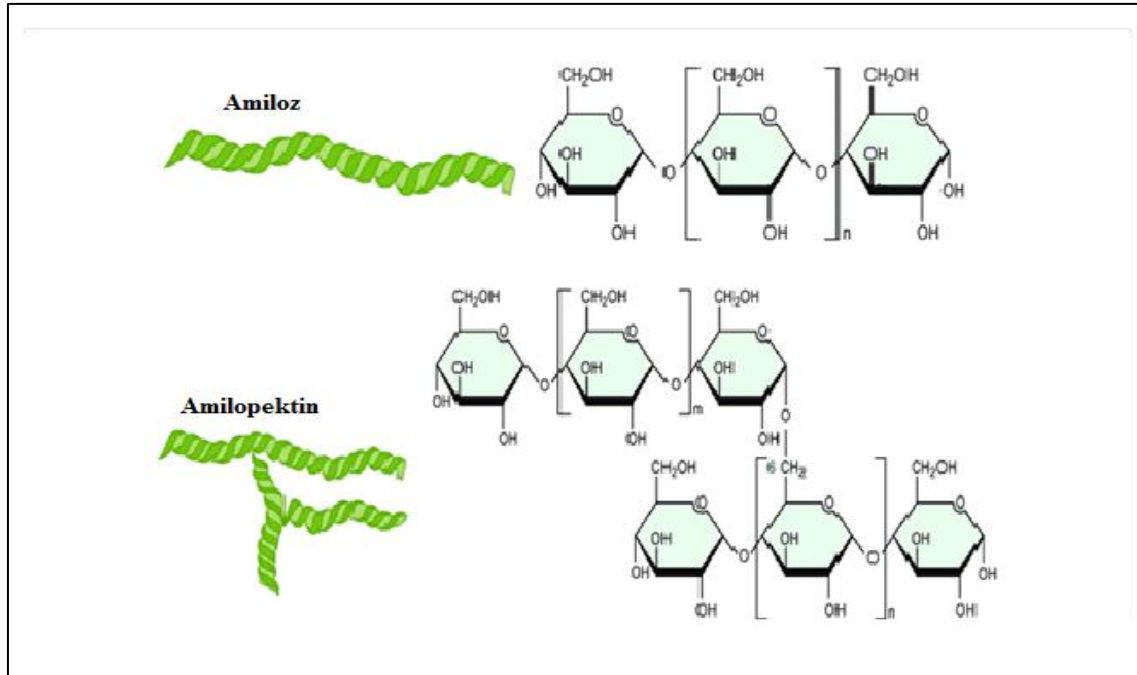
Nişasta

Doğal bir polimer olan nişasta (Şekil 2.21) hidrofilik yapıya sahip ve sulu ortamda çözeltisi hazırlanabildiğinden yeşil kimya polimerleri arasında dikkat çekmektedir [111-119].

Nişasta amiloz ve amilopektin olmak üzere iki tip glukoz polimerinden oluşan bitki hücrelerinde bulunan bir homopolisakkarittir [120-125]. Yumrulara (patates), gövdede, gelişmiş köklerde, rizomlarda, tohumlarda, meyvelerde depo maddesi olarak birikir. Kokusuz, beyaz soğuk suda çözünmeyip sıcak suda kısmen çözünen mol kütlesi $3,6 \times 10^7$ – $2,5 \times 10^4$ aralığında oldukça yüksek olan bir polisakkarittir [126]. Çizelge 2.11'de farklı amiloz ve amilopektin yüzdesine göre farklı nişasta türleri görülmektedir [127-129].



Şekil 2.22. Nişastanın yapısı



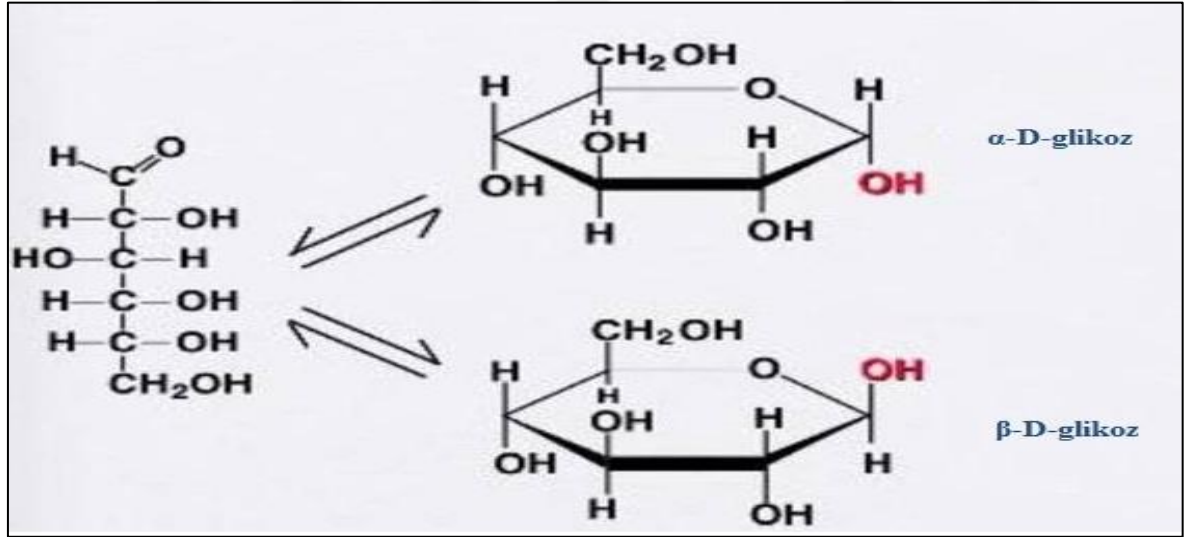
Şekil 2.23. Nişastada amiloz ve amilopektin gösterimi

Çizelge 2.10. Nişasta türlerindeki amiloz ile amilopektin miktarları (%)

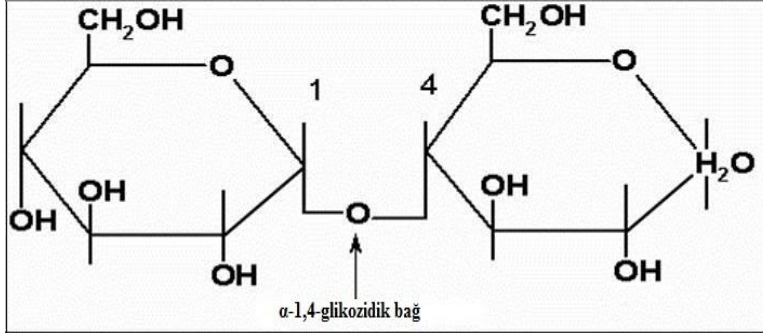
Besin Türü	% Amiloz	% Amilopektin
Buğday nişastası	24	76
Bezelye nişastası	30	70
Kurubaklagil nişastası	33 - 36	67 - 64
Patates nişastası	20 - 23	80 - 77
Pirinç nişastası	16 - 18	84 - 82
Darı nişastası	17	83
Muz nişastası	21	79
Elma nişastası	25	75
Mısır nişastası	24 - 28	76 - 72

Nişastanın yapısı

Amiloz, doğrusal polimer yapıya bağlı α -D-glikoz birimleri (Şekil 2.22) [130] ile α -1,4-glikozidik bağlarından (Şekil 2.23) meydana gelir [131]. İyotlu ortamda yoğun mavi renk verdiği için bu özelliği ile amiloz miktarının tayininde temel alınır.



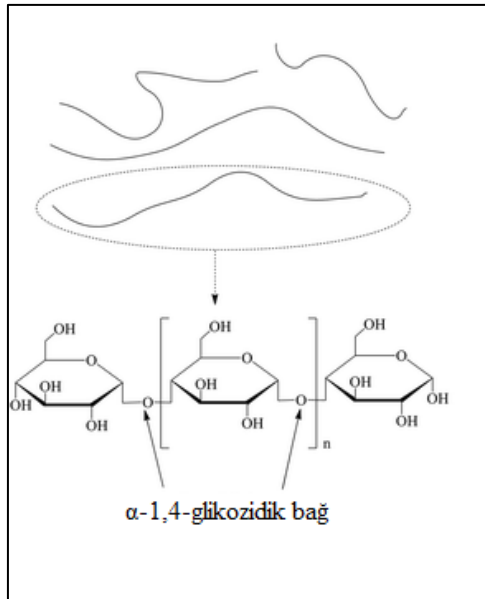
Şekil 2.24. Glikoz birimlerinin gösterimi



Şekil 2.25. Glikozidik bağ gösterimi

Saf amilozlarda %20 olarak kabul edilen iyot bağlama kapasitesi vardır. Organik bileşikler ile kompleks oluşturan amiloz, teknoloji açısından emülgatörler (sukroz esterleri, monogliseritler vb.) ile meydana getirdiği kompleksler fırın ürünlerinde bayatlama engelleyici ve hamur iyileştiricisi olarak kullanılmaları bakımından çok önemlidir. Amilozun monogliserit ile meydana getirdiği kompleks ekmekte bayatlamaların geciktirilmesi açısından etkili, önemli bir mekanizmadır.

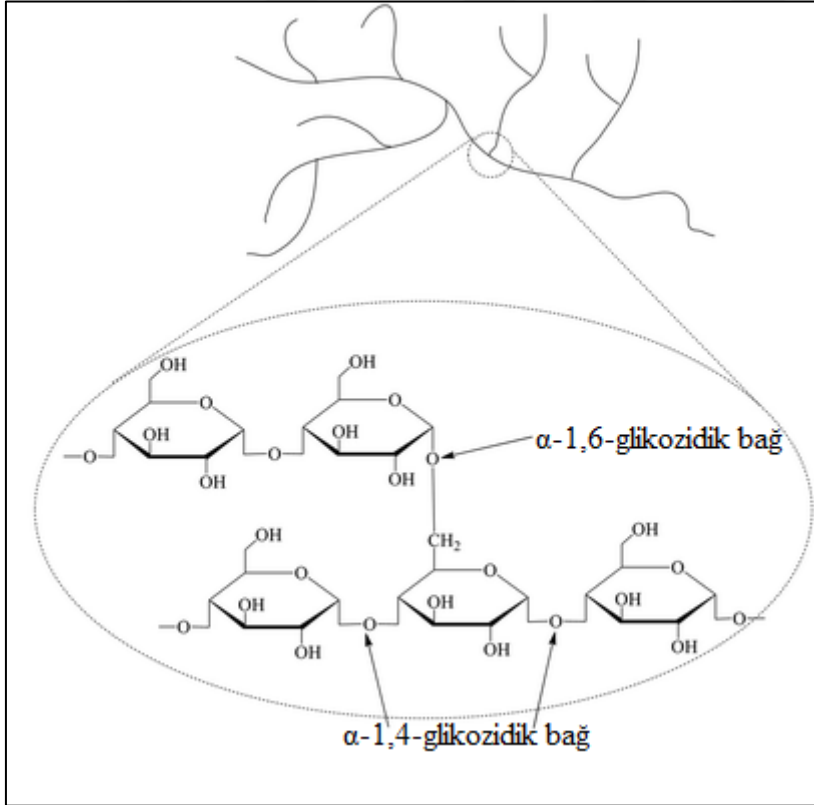
Amiloz (Şekil 2.25) uzun zincirli yapısı sayesinde, çözelti içinde birleşip çökme özelliğinden sorumludur. Amilozda gerçekleşen bu birleşme ile oluşan kısmi kristalizasyon, retrogradasyon olarak adlandırılır. Amilozun retrogradasyona, güçlü filmler ve jel oluşturmaya olan eğilimi daha fazladır.



Şekil 2.26. Amiloz yapısı

Amilopektin, nişastanın büyük kısmını oluşturmaktadır. Dallanmış yapı α -D-(1-4) (Şekil 2.24) glikoz ile α -1,6-glikozidik bağlarından oluşur (132). Yaklaşık her 20-25 glikoz ünitesinde α -D-(1-4) glikoz zinciri ile bir diğer α -D-(1-6) glikozidik bağlarına bağlantı bulunur. Amilopektin rastgele dallanmış bir yapıya sahiptir. Molekül 3 tip zincir içerir:

- α -1,4 bağlı A zinciri
 - α -1,4 ve α -1,6 bağlı B zinciri
 - α -1,4 ve α -1,6 bağlı glukoz üniteleri ile molekülün indirgen ucunu içeren C zinciri
- molekül yapısının karakterize edilmesi için “A zinciri / B zinciri” oranı kullanılır. (1:1 veya 1:1,5) Amilopektin (Şekil 2.26) sulu çözeltiler içerisinde daha durağandır ve zayıf filmler ile yumuşak jel oluşturur.



Şekil 2.27. Amilopektin yapısı

Nişasta jelatinizasyon

Nişastanın sulu çözelti içinde ısıtılmasıyla jelatinizasyon olarak bilinmektedir. Nişastanın jelatinasyonu; gıda ürünlerindeki işlevi, enzimatik aktiviteye duyarlılığı bakımından önemli değişimlerden biridir.

Granül nişastanın oda koşullarında sudaki süspansiyonu şaplarını %20 kadar büyütebilir. Soğuk suda çözünme geręekleşmemektedir. Su tutup şaplarının büyümesi sayesinde ağırlıkları kuru ağırlıklarının yaklaşık %30' una ulaşmaktadır. Hacimdeki bu değişiklik ve su tutma geri dönüşümlü olarak geręekleşir. Eğer çok yüksek sıcaklıklarda nişasta süspansiyonu ısıtılsa değişimler dönüşümsüz hale gelmektedir. Jelatinizasyon sıcaklığında olan yapı şişmeye başlar ve şişme arttıkça düzenli yapı bozulmaya uğrar. Jelatinizasyon işlemi ile nişasta; su bağlayabilir, suda şözünerek jel oluşturabilir. Jelatinizasyon işlemi öncelikle amiloz gruplarında geręekleşir ve en düşük %1,5 orandaki derişimde katı şekilde jel oluşturabilmektedir.

Jelatinizasyon özelliği, nişasta inceltme ajanı olarak kullanılmasında etkilidir. Ortamda suyla etkileşecek başka bileşenler varsa jelatinizasyon için daha fazla suya ihtiyaç olacaktır. Bunun yanı sıra jelatinizasyon süresi de artmaktadır. Jelatinizasyon aşamaları çözeltinin viskozitesi takip edilerek kontrol edilir. Belirli bir noktadan sonra viskozite maksimuma ulaşır ve ısıtma işlemine devam edilirse viskozite azalmaya başlar. Jelatinizasyonda şişme öncelikle amorf bölgede başlar çünkü burada H bağları zayıftır. Suda çözünen amiloz molekülleri granül dışına çıkar ve sulu ortama geğmiş olur.

Farklı türdeki nişastalar için jelatinizasyonun sıcaklık değerleri 2 değişik yöntemle ölçülebilir;

Polarizasyon mikroskopisi, nişasta granüllerindeki çift kırma özelliklerinin kaybolduğu andaki sıcaklığının tespit edilme işlemine dayanır.

Viskoamilograf, nişastanın sulu süspansiyonları oluşturulan nişastaya sıcaklık artışı uygulandığında viskozitede geręekleşen artışın bulunması işlemine dayanır.

Jelatinizasyon ile iki önemli noktada çözeltinin viskozitesinde artış görülmektedir. İlk nişastanın çift kırma özelliğini yitirip şişmeye başlaması anında, ikincisi ise amilozun soğuması sonunda çözünmez bir fazın ortaya çıkmasıyla meydana gelir [133-135].

2.5. Nişasta ile yapılan çalışmalar

Yoon ve arkadaşları [136], 50/50 nişasta/PVA kompozit film hazırlamışlardır. Bu filme nano yapıli polimetilmetakrilat-ko-akrilamit (PMMA-co-AAm) gliserol, ksilitol, sitrik asit gibi katkı maddeleri ilave edilerek filmlerin özelliklerini kıyaslamışlardır. Bu filmlerin mekanik, su tutma özellikleri araştırmışlardır. Hazırlanan filmler, SEM, TGA analizleri ile germe-çekme ve kopma testleri yapılarak karakterize edilmiştir. Sonuçlar değerlendirildiğinde, bu filmlerin mekanik özelliklerinin ve su dirençlerinin %70-400 aralığında iyileştiği gözlenmiştir.

Tang ve arkadaşları [137], 60/40 oranında nişasta/PVA kompozit filme farklı miktarlarda nanosilisyumdioksit ekleyerek filmler hazırlamışlardır. Hazırlanan filmlerin fiziksel ve biyobozunma özelliklerini incelenmiştir. En iyi mekanik özelliklerin kütlece %2,5 nano-SiO₂ içeren kompozit membranın sahip olduğu tespit edilmiştir. Bunun nedeni, nano-SiO₂ ve nişasta/PVA arasındaki C-O-Si kimyasal bağın ve moleküller arası hidrojen bağlarının oluşumuna bağlamışlardır.

Menchavez ve arkadaşları [138], iletken gözenekli alümina/grafit kompozitleri nişasta ile dayanıklı hale getirerek membranlar hazırlamışlardır. Bunun için mısır, tatlı patates, buğday ve patates nişastaları kullanılarak farklı sıcaklıklarda argon atmosferinde sinterlenmiş doğa ile uyumlu (yeşil) seramik kompozitler hazırlamışlardır. Bu kompozitlerin porozite, elektriksel özelliklerine nişasta türlerinin etkileri incelenmiştir. Karbon içeriklerinden, mikro yapılardan ve karbon yapılarının Raman analizlerinden, en uygun sinterleme sıcaklığı olan 1700 °C olduğu sonucuna varılmıştır. Bu grafitik ağlar, konsolidasyon sırasında kullanılan % 20,1'lik bir nişastadan pirolize edilmiş yaklaşık %3,8 'lik bir optimum derişim ile çakıştı. Sinterlenmiş gözenekli kompozitlerin elektriksel iletkenlikleri optimum sıcaklıkta (1700 °C), nişasta tiplerine ve gözenekli özelliklerine bağlı olarak 3 ila 7 S/cm aralığında ölçülmüştür. Farklı nişastalarla şekillendirilmiş gözenekli membranların ohmik grafikleri karşılaştırıldığında, en yüksek dirence ve elektriksel iletkenliğe patates nişastalı membranların sahip olduğu gözlenmiştir.

Pal ve arkadaşları [139], nişastanın ısıl işleminin nişasta hidrojellerinin özellikleri üzerine etkisini incelemişlerdir. Mısır nişastası ve PVA' yı glutaraldehit kullanarak çapraz bağlamışlar hidrojeller ve membranlar hazırlamışlar ve karakterize etmek için FTIR spektroskopisi ve XRD kullanmışlardır. Hidrojellerin mekanik özellikleri çekme testleri ile karakterize etmişlerdir. Ayrıca membranlardan salisilik asit ve gatifloksasinin difüzyon çalışmaları da değerlendirilmiştir. FTIR spektroskopisi glutaraldehitin absorpsiyon bandında karbonil grubunun olmadığını, hidrojel membranlarda hidroksil grubunun varlığı göstermiştir. XRD çalışmaları, kristaliniteyi PVA' ya bağlamıştır. Membranların biyomedikal uygulamalarda kullanılmak için yeterli dayanıma sahip olduğunu belirtmişlerdir. Difüzyon çalışmaları da hem anyonik hem de katyonik ilaçların hidrojel membranlardan difüzyonunu göstermiştir.

Lipnizki [140], petrol fiyatlarının artması ve son yıllarda artan çevresel endişeler yenilenebilir biyoyakıtların gelişimini sağlamak için yapılan çalışmaları kıyaslamışlardır. Günümüze kadar, biyoetanol üretiminde çoğunlukla hammadde olarak şeker ve nişasta kullanırken; saman, odun vb. gibi selülozik biyokütlelerin kullanımı da araştırmaktadır. Her iki üretim için membran proseslerinden; mikrofiltasyon (MF), ultrafiltasyon (UF), nanofiltasyon (NF), ters osmoz (RO) ve pervaporasyon (PV) ile buhar geçirgenliği (VP) verilmiştir. Genel olarak, bu makale, son derece seçici ve enerji tasarruflu olduğu için membran teknolojisinin çok iyi olduğunu göstermiştir. Membran süreçleri, son derece seçici ve enerji tasarrufu sağlayan ayırma işlemleri olarak mevcut ve gelecek nesil biyoetanol üretim süreçlerinde potansiye sahiptir. Ar-Ge çalışmaları şu anda, nişasta bazlı biyoetanol üretiminde membran teknolojilerinin artan entegrasyonuna odaklanmaktadır ve selülozik maddelere dayanan ikinci grup biyoetanolün araştırmaktadır.

Batool ve arkadaşları [141], yaptıkları bir çalışmada, gümüş nanopartiküllerin biyojenik sentezi ve yara pansuman uygulaması için Ag/PVA/nişasta nanokompozitlerin hidrojel membranlarının fiziksel ve antimikrobiyal özelliklerini değerlendirmeyi amaçlamışlardır. Gümüş nanopartiküller (NP), Diospyros lotus meyvesi ekstresi kullanılarak sentezlenmiştir. Su ve metanol gibi çözücüler ile bitki biyomolekülleri çıkarılmıştır. Her iki çözücünün ekstraksiyon işlemi üzerindeki etkisi ve ayrıca her iki ekstraktın öncül NP'lere indirgenmesi üzerindeki etkisi araştırılmış ve raporlanmıştır. Sentezlenen Ag NP'lerin nanokompozitlerin bir bileşeni olarak kullanılmasıyla hidrojel membranları, nişasta ve polivinil alkol (PVA) ile hazırlanmıştır. Sentezlenen Ag NP'lerin yanı sıra

hazırlanan nanokompozit membranlar FTIR, XRD, SEM ve UV-Görünür spektroskopisi ile tanımlanmıştır. 50 ppm Ag NP'lere sahip hidrojel membranların nihai gerilme mukavemetinin tüm bileşimler arasında en yüksek olduğu, membranların şişme eğiliminin NP konsantrasyonlarındaki artışla birlikte arttığı bulunmuştur. Ek olarak, NP'lerin eklenmesiyle hidrojel membranların jel fraksiyonunda önemli bir azalma gözlenmemiştir. Bununla birlikte, NP'lerin eklenmesi, membranlardan suyun buharlaşmasının azalmasına neden olmuştur. Son olarak, Ag NP'lerin ve ayrıca hidrojel membranların anti-bakteriyel testi, siprofloksasin için gösterildiği gibi, bu gibi membranların yara sargısı uygulamasında kullanılacak potansiyelini gösteren karşılaştırılabilir sonuçlar gösterdi.

Wang ve arkadaşları [142], Aljinat / nişasta karışım lifleri hazırlamışlar ve bunların kontrollü ilaç salımı için özelliklerini araştırmışlardır. Model ilaç olarak farklı konsantrasyonlarda salisilik asit (SA) ile aljinat / nişasta karışım lifleri CaCl_2 ve etanol içeren bir banyoya döndürülerek elde edilmiştir. Kimyasal, morfolojik ve mekanik özelliklerin karakterizasyonu, aljinat / nişasta liflerinden salınan ilacı etkileyen faktörlerin çalışmalarının yanı sıra gerçekleştirilmiştir. Kontrollü salım testlerinin sonuçları, salınan SA miktarının, liflerde bulunan nişasta oranının artmasıyla arttığını göstermiştir. Üstelik, ilaca bırakma oranı, elyafa yüklenen ilaç miktarı arttıkça azalmıştır, ancak kümülatif bırakma miktarı artmaktadır. Ayrıca aljinat / nişasta lifleri pH ve iyon kuvvetine karşı hassastırlar. Tüm sonuçlar aljinat / nişasta liflerinin ilaç salım sistemlerinde faydalı olduğunu göstermiştir.

Chen ve arkadaşları [143], nişasta kimyasal modifikasyonunda son gelişmeler ve uygulamalarını incelemişlerdir. Nişastanın biyolojik ve adsorpsiyon özellikleri nedeniyle hem biyomedikal alanlarda hem de atık su arıtımında umut verici bir doğal malzeme olarak büyük ilgi görmüştür. Son zamanlarda, nişasta modifikasyonu, büyüyen uygulamaları ile birlikte hızla geliştirilmektedir. Bu çalışmada, çapraz bağlama, aşılama, esterleşme, eterleşme, modifikasyon ve benzeri olmak üzere nişastanın kimyasal modifikasyon yollarına odaklanmışlar ve modifiye nişastanın ilaç dağıtımı, doku mühendisliği, ağır metal ve boya çıkarma gibi alanlarda uygulamalarını sunmuşlardır.

Pang ve arkadaşları [144], nişasta-maleat-poli(vinil alkol) hidrojelleri hazırlayarak şişme davranışlarını incelemişlerdir. Nişasta-maleat-poli(vinil alkol) (SMP) hidrojelleri, poli(vinil alkolün) (PVA) maleik asit (MA) sago nişastası (SS) ile reaksiyona sokulmasıyla

hazırlanmıştır. MA ve PVA'nın nişastasının polisakarit zinciri üzerindeki yer değiştirmesi, maleat esterinin karbonil grubu absorpsiyon bandının varlığını ve C-H germe absorpsiyon bandının yoğunluğunun arttığını gösteren FTIR spektrumları ile kanıtlanmıştır. SEM fotoğrafı ile gösterilen SMP hidrojellerinin yüzey morfolojisi, membran benzeriydi ve bu örnekler hem suda hem de alkali sulu çözeltide çözünmezdi. TGA analizi SMP hidrojelinin yüksek termal stabilite gösterdiğini göstermiştir. Dondurularak kurutma yoluyla hazırlanan SMP hidrojel, kontrollü koşullar altında doğrudan çökeltme ile oluşturulan hidrojelden önemli ölçüde daha yüksek şişme oranı göstermiştir. SMP hidrojellerinin biyomedikal uygulamalardaki fazlaca kullanımı, biyouyumluluğu, düşük toksisitesi, hazırlanma kolaylığı ve düşük maliyeti ile öngörülmektedir.

Alamaria ve arkadaşları [145], alkol/su karışımının ayrılmasında hidrofilik bir membran geliştirilmesi için kullanılan yeni bir polimerik malzeme olan nişastayı kullanmışlardır. Bu çalışmada nişasta bazlı membranlar azeotropik koşullardaki etil asetatın pervaporasyon yöntemi ile ayrılması için döküm tekniği ile hazırlanmıştır. Nişasta, fiziksel ve kimyasal özelliklerini geliştirmek için polivinil alkol (PVA) ile desteklenmiş, nişasta-PVA membranları hazırlanmıştır. Membranlar üç farklı yol kullanılarak çapraz bağlanmıştır; ilk olarak, glutaraldehit kullanarak, ikinci olarak ısı işlem (80°C) kullanarak ve üçüncü olarak hem glutaraldehit hem de ısı işlem kullanarak. Çeşitli çapraz bağlama yöntemlerinin hidrofilik polimer membranlarının üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Membranlar Fourier dönüşümü kızılötesi (FTIR), diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve termogravimetrik analiz (TGA) kullanılarak tanımlandı. Besleme sıcaklığı ve konsantrasyon gibi çalışma koşullarının seçicilik faktörü ve akı üzerindeki etkisi tartışılmıştır. Nişasta polimeri, çapraz bağlamadan sonra çok yüksek performans ve çok iyi stabilite gösterdiğinden endüstriyel uygulamalarda kullanım için ümit vericidir.

Literatürde nişasta/PVA membranlarla ilgili çalışmalar bulunmakla birlikte sunulan bu tez çalışmasında farklı oranlarda nişasta/PVA membranların yanı sıra n-Ag ve GO katkılı kompozit membranlar hazırlanmış, hazırlanan membranların geçirgenlik özellikleri aseton su karışımları ve EV yöntemi kullanılarak belirlenmiştir.



3. MATERTAL VE YÖNTEM

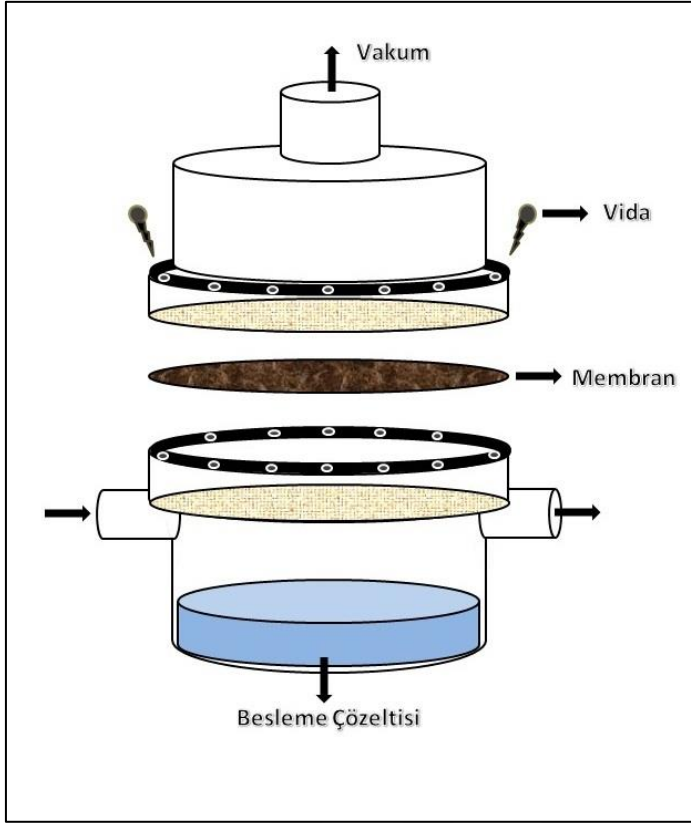
3.1. Materyal

3.1.1. Deneyde kullanılan cihazlar ve düzenekler

1. Vakum pompası (Edwards)
2. Etüv (Memmert)
3. Isıtıcıli magnetik karıştırıcı (Chiltern)
4. Peristaltik pompa (Watson-Marlow 323)
5. Sabit sıcaklık banyosu (Julabo termostat ve akvaryum)
6. Evapomasyon hücresi
7. Vakum düzeneği
8. Mikrometre (Aldrich)
9. Fourier transform infrared spektrometresi (Thermo Scientific Nicolet İS5)
10. Diferansiyel taramalı kalorimetre (Perkin Elmer Diamond)
11. Taramalı elektron mikroskopu (JEOL JSM–6060 LV)
12. Ultrasonik Banyo (Elmasonic X-tra 50 H)
13. Gaz kromatografisi-Alev İyonlaşma Dedektörü (GC-FID) (Agilent Technologies 7890A)

Evapomasyon hücresi

Evapomasyon hücresinin hazırlanışı Şekil 3.1’de gösterilmiştir. 150 mL’lik hacim kapasitesine sahip alt ve üst bölmeden oluşmuştur. Alt ve üst bölmeler pleksiglas halkalar, lastik contalar ve vidalarla birleştirilmiştir. Üst bölmesinden vakuma bağlanmıştır.



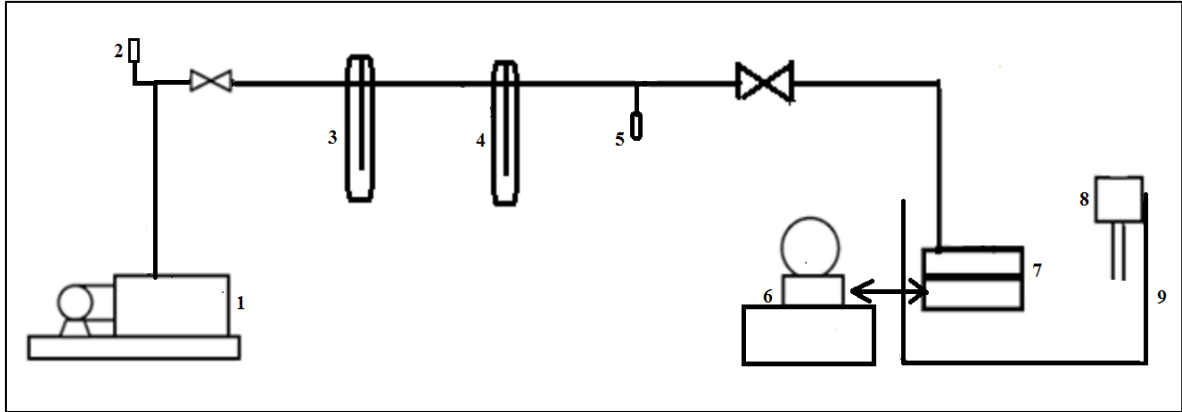
Şekil 3.1. Evapomasyon hücresi hazırlanışı

Vakum sistemi

Vakum düzeneği; vakum sağlamak için kullanılan vakum pompası, ürünleri toplamak için tuzaklar, sabit sıcaklık sağlamak için kullanılan sabit sıcaklık banyosu, membranın yerleştirildiği hücre (Resim 3.1) sisteme gerektiğinde hava vermek için kullanılan atmosfere açık uç ve peristaltik pompadan oluşmaktadır (Şekil 3.2).



Resim 3.1. Evapomasyon hücresi



Şekil 3.2. Vakum düzeneği

1. Vakum pompası
2. Atmosfere açılan uç
- 3,4. Tuzaklar
5. Manometre
6. Peristaltik pompa
7. Hücre
8. Termostat
9. Su banyosu

3.1.2. Deneyde kullanılan kimyasal maddeler

Çizelge 3.1. Deneyde kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal madde ve spesifik özellikleri	Temin edilen firma
Nişasta	Yerli mısır nişastası
Poli(vinil alkol) M_w : 72,000	Merck
Aseton (d :0,79 g cm ⁻³ , 58 g mol ⁻¹)	Carlo Erba
KOH (d :2,04 g cm ⁻³ , 56,1 g mol ⁻¹)	Aklar
Na ₂ SO ₄ (d :2,70 g cm ⁻³ , 142,04 g mol ⁻¹)	Merck
Nano-Gümüş (n-Ag) (nanopowder(<90 nm))	Aldrich
Grafit, powder	Acros Organics

3.2. Yöntem

3.2.1. Grafen oksitin sentezlenmesi

Grafen oksit (GO) Hummers yöntemi ile sentezlenerek kullanılmıştır. Kullanılan grafit tozu $<40\ \mu\text{m}$ 'lik tabaka genişliğine sahiptir. Grafit tozundan 1g alınarak soğutulmuş 25 mL H_2SO_4 üzerine eklenir. Karışıma 3g KMnO_4 eklenerek önce buz banyosunda, daha sonra oda sıcaklığında 30'ar dk karıştırılır. 45 mL deiyonize su eklenir (Karışımın sıcaklığı 98°C civarına çıkacağı için dikkatlice eklenmelidir). 15 dk daha karıştırıldıktan sonra 150 mL deiyonize su ve 8,5 mL %30 H_2O_2 çözeltisi ilave edilerek işlem sonlandırılmıştır. Çözeltinin renginin kahverengiye dönüşmesi grafitin GO'ya dönüştüğünün fiziksel kanıtıdır. Devamında karışımdan metal iyonlarını uzaklaştırmak için %5'lik HCl ile 5 defa yıkanmıştır. Son ürünün pH'sı süpernatant pH'ya kadar deiyonize su ile yıkanmıştır. Karışım önce etüvde (60°C) daha sonra ise vakum etüvde (60°C) birer gün bekletildikten sonra ürün olan toz halde GO elde edilir [146-151].

3.2.2. Membranın hazırlanması

Nişasta/PVA membranların hazırlanması

1. Değişik hacim oranlarında (nişasta/PVA: 70/30, 60/40, 50/50, 40/60 v/v) oranlarında alınan %4 (m/v) nişasta ve %4 (m/v) PVA'nın sudaki çözeltileri, homojenliğini sağlamak amacıyla 80°C sıcaklıkta 1 saat süre ile manyetik karıştırıcı kullanılarak karıştırıldı. Hazırlanan homojen döküm çözeltileri belli hacimlerde cam petri kaplarına döküldü ve 40°C 'da tam kuruluğa ulaşana kadar kurutuldu. Kuruyan membranlar çapraz bağlama işlemi için 24 saat boyunca Na_2SO_4 ile doymuş hale getirilen $75\ \text{g L}^{-1}$ KOH çözeltisinde bekletildi [152]. Ardından saf su ile yıkanan membranlar kullanılıncaya kadar saf su içinde bekletildi. Opak beyaz renkli görünüme sahip olan nişasta/PVA membranların (Resim 3.2) kalınlıkları en az 10 farklı noktadan mikrometre kullanılarak ölçüldü ve ölçülen değerlerin ortalaması membran kalınlığı olarak belirlendi.



Resim 3.2. 70/30 hacim oranındaki nişasta/PVA (v/v) membranın görünümü

Nişasta/PVA/n-Ag membranların hazırlanması

%4 (m/v) nişasta ve %4 (m/v) PVA çözeltilerinden nişasta/PVA hacim oranı 70/30 olarak belirlenen döküm çözeltisi içerisine; kuru polimer kütlesine göre %1 (m/m), %5 (m/m), %10 (m/m) olacak şekilde n-Ag ilave edildi ve çözeltinin homojen olmasını sağlamak için 15 dakika ultrasonik banyoda bekletildi. Hazırlanan döküm çözeltisi belli hacimde cam petri kabına döküldü ve 40°C' da etüvde tam kuruluğa getirildi. Kuruyan membranlar çapraz bağlama işlemi için Na_2SO_4 ile doygün 75 g L⁻¹ KOH çözeltisinde 24 saat süre ile bekletildi [122]. Ardından saf su ile yıkanan membranlar, kullanılıncaya kadar saf suda muhafaza edildi.

Nişasta/PVA/GO membranların hazırlanması

%4 (m/v) nişasta ve %4 (m/v) PVA çözeltilerinden nişasta/PVA oranı 70/30 olarak belirlenen membran içerisine; kuru polimer kütlesine göre %1 (m/m), %5 (m/m), %10 (m/m) olacak şekilde GO ilave edildi ve çözeltinin homojen olmasını sağlamak için 15 dakika ultrasonik banyoda bekletildi. Hazırlanan döküm çözeltisi belli hacimde cam petri kabına döküldü ve 40°C' da etüvde tam kuruluğa getirildi.

Kuruyan membranlar çapraz bağlama işlemi için Na_2SO_4 ile doymuş 75 g L^{-1} KOH çözeltisinde 24 saat süre ile bekletildi. Ardından saf su ile yıkanan membranlar kullanılıncaya kadar saf suda muhafaza edildi (Resim 3.3).



Resim 3.3. %1 GO katkılı 70/30 hacim oranındaki nişasta/PVA (v/v) membranın görünümü

3.2.3. Membranların evapomasyon işlemlerinde kullanılması

Hazırlanan membranlar (4,5 cm çapındaki), lastik conta ve vidalar yardımı ile evapomasyon hücresine (Şekil 3.1.) yerleştirildi. Belli hacimdeki aseton-su çözeltileri besleme çözeltisi olarak hücrenin alt kısmına konuldu ve derişim polarizasyonunu önlemek amacıyla peristaltik pompa ile sürekli olarak 80 rpm çevrim hızı ile sirkülasyonu sağlandı. Vakum sistemine bağlanan hücre sabit sıcaklık banyosuna yerleştirildi. 120 dk süre ile EV işlemine devam edildi. Buhar fazında olan ürün azot içeren dewar kaplarına daldırılmış tuzaklardan alındı. Ürünlerin analizleri gaz kromatografi ile yapıldı.

3.2.4. Gaz kromatografi ile aseton miktarı tayini

Standart aseton çözeltileri %0,125 ile %25 aralığında 9 farklı derişimde hazırlanarak Gaz Kromatografi-Alev İyonlaşma Dedektörü (GC-FID) ile Çizelge 3.1.'de belirtilen şartlarda analiz edilmiştir (n=3) [153]. Aseton derişimine karşı pik alanları grafiğe geçirilerek kalibrasyon doğru denklemi ($y = 2237,7x + 35,873$, $R^2 = 0,9995$) elde edilmiştir.

Aynı kromatografik şartlarda analiz edilen numunelerin aseton miktarları kalibrasyon doğru denklemi kullanılarak hesaplanmıştır.

Çizelge 3.2. Gaz kromatografi-alev iyonlaşma dedektörü (GC-FID) analiz şartları

Cihaz	Agilent Technologies 7890A GC System, Agilent Technologies Inc, Santa Clara, CA), FID dedektör
Kolon	Agilent HP-5MS kolon (30 m x 0,25 mm ID x 0,20 µm)
Fırın sıcaklığı	60°C (3 dk beklenir), 10°C/dk ile 150°C'ye çıkarılır, bu sıcaklıkta 2 dk beklenir, 20°C/dk ile 240°C'ye çıkarılır, bu sıcaklıkta 1 dk beklenir.
Enjeksiyon sıcaklığı	240°C
Dedektör sıcaklığı	250°C
Taşıyıcı gaz He	1,0 mL/dk
Enjeksiyon hacmi	2 µL
Split oranı	20:1

3.2.5. Aseton su karışımlarının buhar basınçlarının hesaplanması

Membranlardan aktarılan aseton-su karışımlarının akı ve seçicilik değerlerinin hesaplanmasında farklı sıcaklık ve derişimlerdeki aseton-su karışımlarının buhar basınçları Clasius-Clapeyron eşitliği (Eş. 3.1) kullanılarak bulundu ve Çizelge 3.2 ve Çizelge 3.3 ile verildi. (Eş. 3.2) ve (Eş. 3.3) kullanılarak karışımın farklı sıcaklıklardaki buhar bileşenleri hesaplandı ve elde edilen sonuçlar Çizelge 3.4. ve Çizelge 3.5. ile sonuçlar verildi [154].

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_b}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \quad (3.1)$$

P_1 ve P_2 ; bileşenin T_1 ve T_2 sıcaklığındaki saf buhar basınçlarıdır.

$$P_{top} = x_1 P_1^\circ + x_2 P_2^\circ \quad (3.2)$$

$$Y_1 = \frac{P_1}{P_{top}} \quad (3.3)$$

$$Y_2 = \frac{P_2}{P_{top}} \quad (3.4)$$

Y_1 ve Y_2 ; 1 ve 2 bileşenlerinin buhar fazı bileşimini gösterir. P_1 ve P_2 ; 1 ve 2 bileşenlerinin kısmi buhar basınçlarını, P_{top} ; karışımın toplam buhar basıncını göstermektedir.

Çizelge 3.3. %5 Aseton-su karışımları için farklı sıcaklıklardaki toplam buhar basınçları

Sıcaklık (°C)	P _{Toplam} (mmHg)
30	44,3
35	57,3
40	73,6
45	93,6

Çizelge 3.4. Farklı derişimlerdeki aseton-su karışımlarının 40°C’ deki toplam buhar basınçları

Aseton-su karışımları (m/m)	P _{Toplam} (mmHg)
0.5	57,0
1	58,8
3	66,2
5	73,6

Çizelge 3.5. Farklı sıcaklıklardaki %5 aseton-su karışımları için aseton ve suyun buhar fazındaki kütle kesirleri

Sıcaklık (°C)	Asetonun kütle kesri	Suyun kütle kesri
30	0,320	0,680
35	0,303	0,697
40	0,287	0,713
45	0,272	0,728

Çizelge 3.6. 40°C’de farklı aseton-su karışımları için aseton ve suyun buhar fazındaki kütle kesirleri

Aseton-su karışımları (m/m)	Asetonun kütle kesri	Suyun kütle kesri
0.5	0,037	0,963
1	0,072	0,929
3	0,191	0,809
5	0,287	0,713

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada PVA ile desteklenmiş nişasta membranlar hazırlanmış, membranların hazırlanma koşulları; aseton-su karışımlarının evapomasyon yöntemiyle ayrılmasında kullanılması amacıyla optimize edilerek özellikleri incelenmiştir. Membranların ayırma performansına membran kalınlığını, nişasta/PVA hacim oranının, sıcaklığın, n-Ag ve GO'nun etkileri incelenerek membranların farklı derişimlerde hazırlanan aseton-su çözeltilerinden asetonu uzaklaştırma performansları belirlenmiştir.

Deneysel çalışma 6 aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada döküme imkan verecek derişimdeki nişasta ve PVA çözeltileri kullanılarak sabit nişasta/PVA (70/30 (v/v)) oranında, sabit sıcaklık (40°C) ve sabit besleme çözelti derişiminde (%5 C₃H₆O (m/m)), membran kalınlığının akı ve seçicilik üzerindeki etkileri incelenip, uygun membran kalınlığına karar verildi.

İkinci aşamada belirlenen membran kalınlığında; farklı hacim oranlarında nişasta/PVA membranları hazırlandı ve sabit sıcaklık (40°C), sabit besleme çözelti derişiminde (%5 C₃H₆O (m/m)) nişasta/PVA (v/v) oranın akı ve seçicilik üzerindeki etkileri incelenip uygun nişasta/PVA (v/v) hacim oranına karar verildi.

Üçüncü aşamada belirlenen kalınlık ve oranda nişasta/PVA oranındaki membranlar hazırlandı ve sabit besleme çözelti derişiminde (%5 C₃H₆O (m/m)) sıcaklığın akı ve seçicilik üzerindeki etkileri incelenip uygun çalışma sıcaklığı belirlendi.

Dördüncü aşamada çalışmaya elverişli akı ve seçicilik değerlerinin elde edildiği kalınlık ve nişasta/PVA oranındaki membranlara %1, %5, %10 oranlarında n-Ag'ün n-Ag ilave edildi ve sabit besleme çözelti derişiminde (%5 C₃H₆O (m/m)) akı ve seçicilik üzerindeki etkileri incelendi.

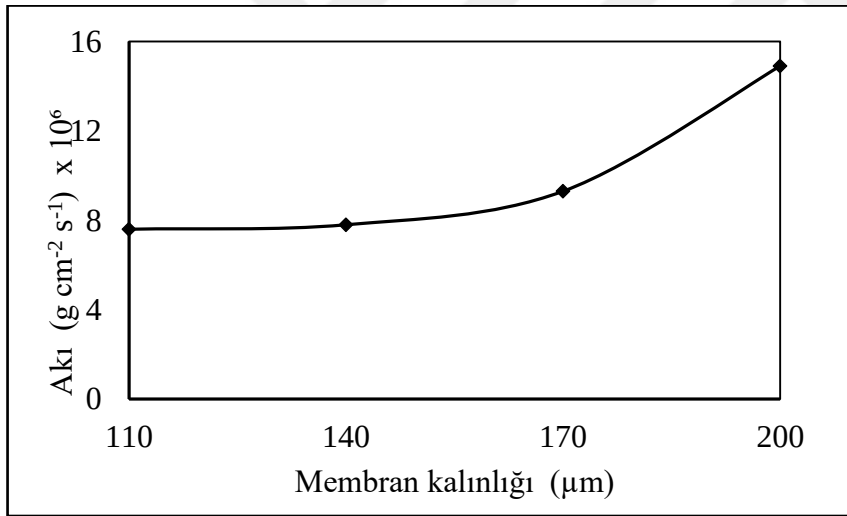
Beşinci aşamada uygun akı ve seçicilik değerlerinin elde edildiği kalınlık ve hacim oranındaki nişasta/PVA membranlara, kuru polimer kütesine göre %1, %5, %10 oranlarında GO ilave edildi ve sabit besleme çözeltisi derişimindeki (%5 C₃H₆O (m/m)) aseton-su karışımlarının evapomasyon ile ayrılmasında nişasta/PVA-GO kompozit membranların akı ve seçicilik üzerindeki etkileri incelendi.

Altıncı aşamada nişasta/PVA/n-Ag ve nişasta/PVA/GO membranlardan aseton-su aktarımına, farklı derişimlerde aseton-su çözeltileri (%0,5, %1, %3, %5 (m/m)) hazırlanarak, derişiminin membranların ayırma kapasiteleri üzerindeki etkisi araştırıldı.

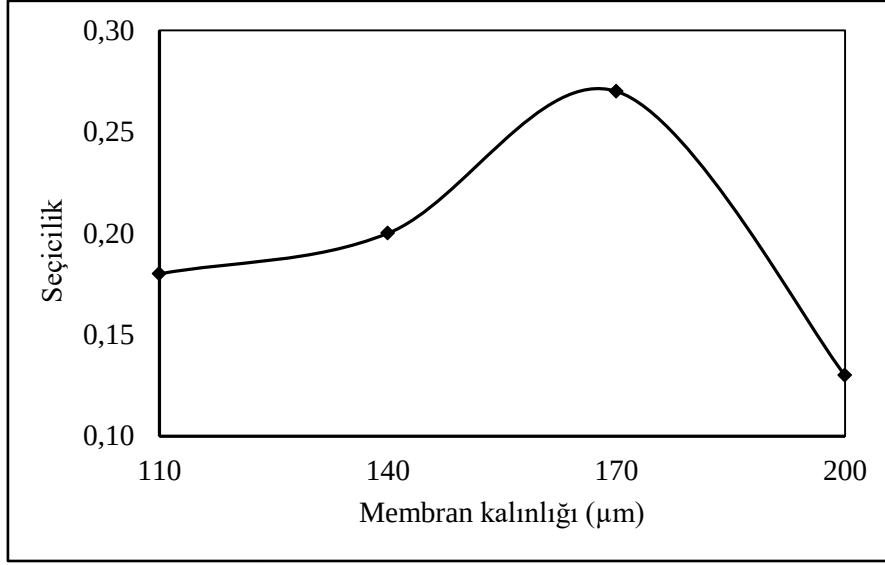
4.1. Nişasta/PVA Membranları Kullanılarak Evapomasyon Yöntemi ile Aseton-Su Karışımlarının Ayrılması

4.1.1. Aseton-su karışımlarının ayrılmasında membran kalınlığının etkisi

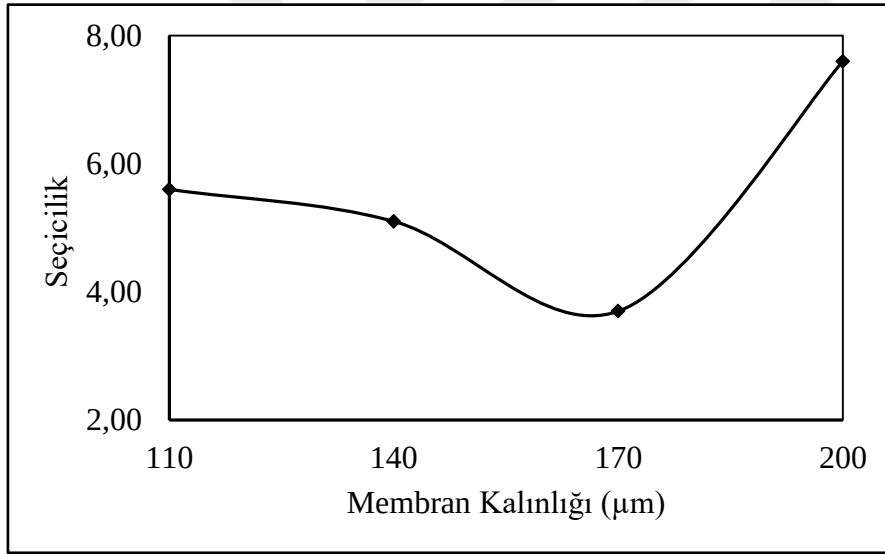
Membran kalınlığının akı ve seçicilik üzerine etkisini incelemek amacıyla 110-200 μm kalınlık aralığında hazırlanan 70/30 hacim oranındaki nişasta/PVA membranları, EV hücresine yerleştirildi. 40°C sıcaklıkta, %5 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (m/m) besleme çözeltisi derişimde (BÇD) EV işlemine tabi tutuldu, elde edilen akı ve seçicilik değerleri Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3 de verildi.



Şekil 4.1. Akının membran kalınlığı ile değişimi (BÇD: %5 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (m/m), 70/30 nişasta/PVA (v/v), 40°C, 0,6 mbar)



Şekil 4.2. Aseton seçiciliğinin membran kalınlığı ile değişimi (BÇD: %5 C₃H₆O (m/m), 70/30 nişasta/PVA (v/v), t: 40°C, P:0,6 mbar)



Şekil 4.3. Su seçiciliğinin membran kalınlığı ile değişimi (BÇD: %5 C₃H₆O (m/m), 70/30 nişasta/PVA (v/v), t: 40°C, P: 0,6 mbar)

Çizelge 4.1. Aseton ile su akılarının membran kalınlığı ile değişimi (BÇD: %5 C₃H₆O (m/m), 70/30 (nişasta/PVA), t: 40°C, P: 0,6 mbar)

Kalınlık (µm)	Ak ₁ (toplam) (x 10 ⁶) (g cm ⁻² s ⁻¹)	Ak ₁ (C ₃ H ₆ O)(x10 ⁶) (g cm ⁻² s ⁻¹)	Ak ₁ (H ₂ O) (x10 ⁶) (g cm ⁻² s ⁻¹)
110	7,6	0,509	7,091
140	7,8	0,569	7,231
170	9,3	0,921	8,379
200	14,9	0,745	14,155

Çizelge 4.1 ve Şekil 4.1, Şekil 4.2, Şekil 4.3'ün incelenmesinden membran kalınlığındaki artış ile akının arttığı membranların suya göre daha seçici davrandığı gerek asetona karşı seçiciliğin gerekse de suya karşı seçiciliğin 170 µm'de bir değişim gösterdiği belirlenmiştir. Membranlarda akının artan membran kalınlığı artış ile artış göstermesi membran kalınlığı ile çapraz bağ yoğunluğunun ilişkisinden kaynaklandığı düşünülerek membranların her bir kalınlığı için çapraz bağ yoğunlukları (d_x) hesaplanmıştır. Çapraz bağ yoğunluklarının belirlenmesinde gravimetrik yöntem izlenmiş, Flory-Rehner eşitliği [155-158] kullanılarak aşağıda sıralanan 3 adımda hesaplamalar yapılmıştır.

1. Membranın yoğunluğu piknometreler kullanılarak Eş. 4.1'de hesaplandı.

$$d_2 = \frac{G \cdot \left\{ \frac{P_2 - P_0}{P_1 - P_0} \right\}}{G + P_2 - P_3} \quad (4.1)$$

P_0 : Boş piknometrenin kütlesi (g)

P_1 : Piknometre+H₂O 'un kütlesi (g)

P_2 : Piknometre+sıvının kütlesi (g) *

*(Membranın çözünmediği bir sıvı)

P_3 : Piknometre+sıvı+membran (g)

G: Membran kütlesi (g)

2. Polimerin denge şişme hacmi (V_{eq1}) ve Polimerin denge hacmi (V_{2m}) hesaplanarak iki çapraz bağ arasındaki ortalama molekül ağırlığı (M_c) Eşitlik 4.4'de bulundu.

$$V_{eq1} = \frac{W_0}{d_2} + \frac{W_s - W_0}{d_1} \quad (4.2)$$

V_{eq1} : Denge şişme hacmi

W_0 : Orjinal membran kütlesi

W_s : Şişmiş membran kütlesi

d_1 : Solventin yoğunluğu (Suyun yoğunluğu)

$$V_{2m} = \frac{W_0}{(V_{eq1} - d_2)} \quad (4.3)$$

$$M_c = \frac{V_1 d_2 [(V_{2m})^{\frac{1}{3}} - (V_{2m}/2)]}{-[ln(1-V_{2m}) + V_{2m} + X_{12}(V_{2m})^2]} \quad (4.4)$$

V_1 : Solventin molar hacmi (Suyun molar hacmi)

d_2 : Polimerin yoğunluğu

X_{12} : Polimer-çözücü etkileşim parametresi

V_{2m} : Polimerin denge hacim kesri

3. M_c ve d_2 değerleri yardımıyla çapraz bağlanma yoğunluğu hesaplandı.

$$d_x = \frac{d_2}{M_c} \quad (4.5)$$

d_x : Çapraz bağlanma yoğunluğu

Çizelge 4.2. Farklı kalınlıklardaki 70/30 (v/v) nişasta/PVA membranların çapraz bağ yoğunlukları

Membran kalınlığı (µm)	Çapraz bağ yoğunluğu (mol/cm ³)
110	0,2500
140	0,1147
170	0,0808
200	0,0788

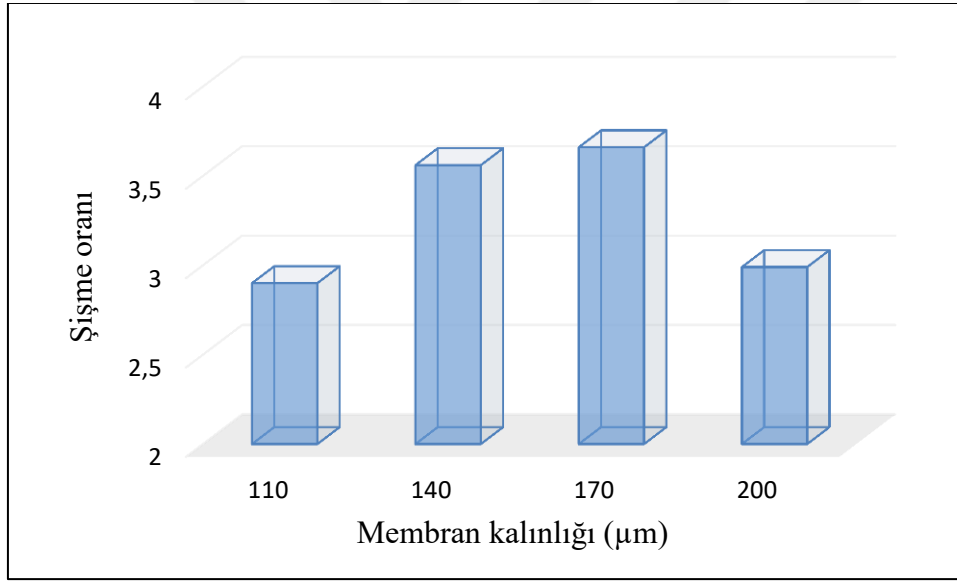
Çizelge 4.2’de membran kalınlığı arttıkça çapraz bağ yoğunluğunun azaldığı görülmektedir. Bu durumun, membranlar çapraz bağ çözeltisine daldırıldığında çapraz bağ oluşumunun öncelikle membran yüzeyinde başlayarak membran kalınlığındaki artışla membranın iç katmanına çözelti difüzyonunun düşük kalınlıktaki membranlar için yüksek, kalınlık arttıkça da daha düşük olmasından oluşabileceği yüksek kalınlıktaki membranlarda gözlenen akı artışının da membranlarda aktarıma elverişli hacmin artmasından kaynaklanacağı düşünülmektedir.

Ji ve arkadaşları, seramik destekli ve glikojen ile çapraz bağlı sodyum aljinat membran kullanarak pervaporasyon yöntemi ile etanol-su karışımını ayırmayı incelemişlerdir. Çapraz bağ yoğunluğu arttıkça akının azaldığını ve seçiciliğin arttığını gözlemlemişlerdir [159].

Flynn ve arkadaşları, 4:1 sodyum aljinat: poli (vinil alkol) membranlar kullanarak etanol-su karışımını ayırmayı incelemişler ve benzer sonuçlar elde etmişlerdir. Kalınlık arttıkça akının arttığını gözlemlemişlerdir [53].

Pandey ve Shahi, silika-kitosan membranı hazırlayarak pervaporasyon yöntemi ile etanol-su karışımını ayırmayı ve çapraz bağ yoğunluğunu arttırarak akı ve seçicilikteki değişimi incelemişlerdir. Çapraz bağ yoğunluğu arttıkça akının azaldığını ve seçiciliğin arttığını gözlemlemişlerdir [160].

Membranların seçicilik davranışlarını açıklayabilmek amacıyla ayırma performansını etkileyen diğer bir parametre olan şişme davranışları da incenmiş, Eş 2.1 kullanılarak hesaplanan şişme oranları Şekil 4.4’de verilmiştir.



Şekil 4.4. Şişme oranının membran kalınlığı ile değişimi

Şekil 4.4’de görüldüğü gibi membranların şişme oranı, artan polimer miktarı ve düşen çapraz bağ yoğunluğu ile paralellik göstererek kalınlıkla artmıştır ancak 200 µm kalınlıktaki şişme oranı düşmüştür. Şişme oranındaki bu azalmanın, membrandaki çapraz bağlanmanın azalması nedeniyle şişen polimer zincirlerinin çapraz bağ bloklarından uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bileşenlerin bireysel akılarına bakıldığında bu durum açıkça görülmekte, membranlardan aktarılan su miktarı 200 µm kalınlık için yüksek değere ulaşmaktadır.

Çizelge 4.3. Ayırma indeksinin (EAI) membran kalınlığı ile değişimi (BÇD: %5 C₃H₆O (m/m), 70/30 (nişasta/PVA), t: 40°C, P: 0,6 mbar)

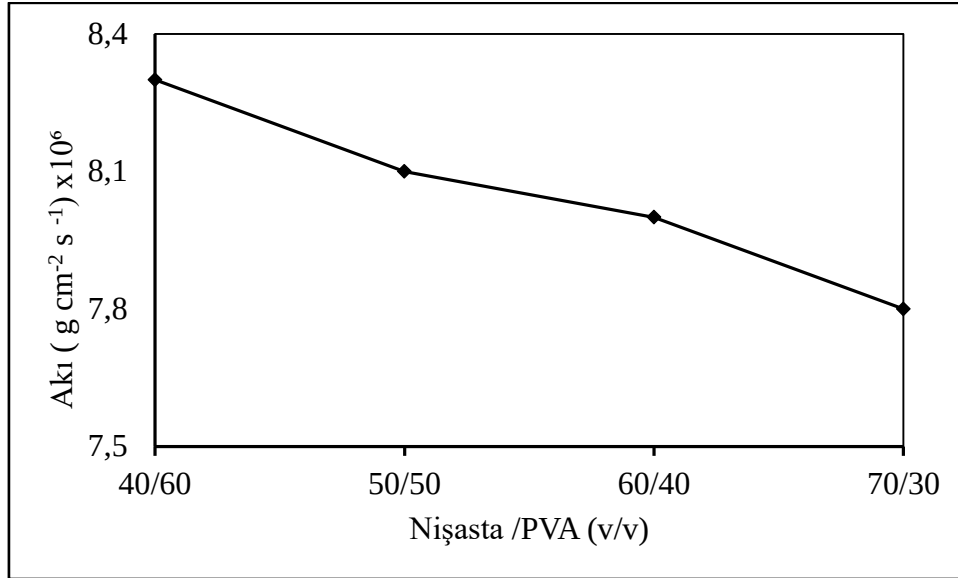
Kalınlık (μm)	EAI (C ₃ H ₆ O)	EAI (H ₂ O)
110	1,36	42,6
140	1,53	39,9
170	2,54	34,1
200	1,95	113,9

Çizelge 4.3'te Eş. 2.12'ye göre hesaplanan ayırma indeksleri görülmektedir. EAI, membranın ayırma yeteneğinin bir ölçüsüdür. Sonuçların incelenmesinden de açıkça görüldüğü gibi su için hesaplanan EAI değerleri aseton için hesaplanarlardan oldukça yüksek olması membranların suya karşı yüksek oranda seçici olduğu, nişasta/PVA membranların asetona karşı dikkat çekici bir seçicilik göstermediği belirlenmiştir.

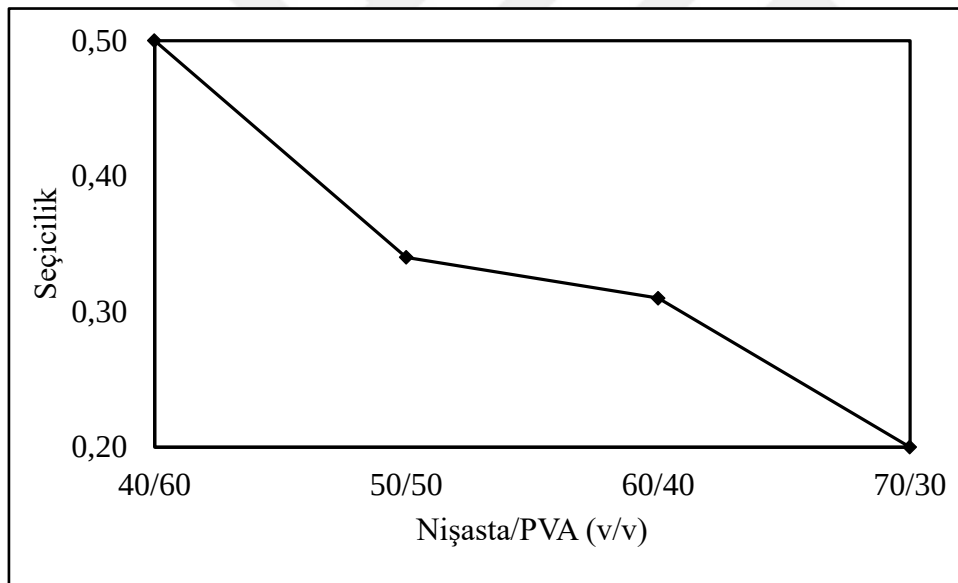
Çalışmada kullanılacak en uygun membran kalınlığını belirlemek amacıyla elde edilen veriler görecesinde; her ne kadar 200 μm kalınlık için yüksek akı değeri dikkat çekici gibi duruyorsa da, 200 μm ve 170 μm kalınlıklı membranlar, düşük çapraz bağlanma yoğunluklarından da anlaşılacağı üzere çalışma kolaylığı bakımından fiziksel dayanımlarının düşük olması nedeniyle çalışma için uygun bulunmamıştır. 140 μm kalınlıktaki membranlar, 110 μm 'ye kıyasla daha yüksek akıya sahip olmaları ve kullanım kolaylığı bakımından çalışma için en uygun kalınlıklı membran olarak belirlenmiş ve çalışmanın bundan sonraki aşamalarına 140 μm kalınlıklı membranlarla devam edilmiştir.

4.1.2. Evapomasyon yöntemi ile aseton-su karışımlarının ayrılmasına nişasta/PVA oranının etkisi

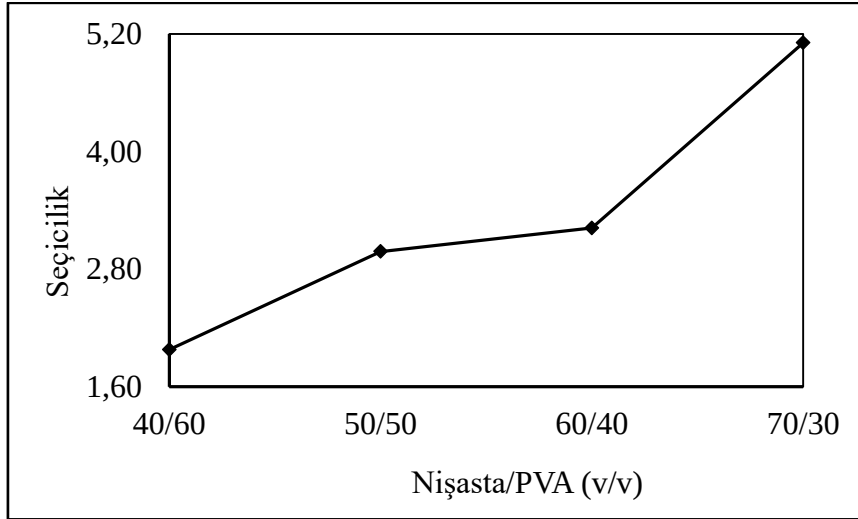
Nişasta/PVA oranının akı ve seçicilik üzerine etkisini incelemek amacıyla nişastanın sudaki % 4'lük çözeltisi ile PVA'nın sudaki % 4'lük çözeltileri farklı nişasta/PVA hacim oranlarında karıştırıldı ve elde edilen döküm çözeltisinden 140 μm kalınlığında hazırlanan membranlar 40°C sıcaklıkta, %5 C₃H₆O (m/m) (BÇD) evapomasyon işlemine tabi tutuldu, elde edilen akı ve seçicilik değerleri Şekil 4.5, 4.6 ve 4.7 de verildi.



şekil 4.5. Akının Nişasta/PVA (v/v) oranı ile değişimi (BĐD: %5 C₃H₆O (m/m), t: 40°C, ϵ : 140 μ m, P: 0,6 mbar)



şekil 4.6. Aseton seğiciliğinin Nişasta/PVA oranı ile değişimi (BĐD: %5 C₃H₆O (m/m), t: 40°C, ϵ : 140 μ m, P: 0,6 mbar)



Şekil 4.7. Su seçiciliğinin Nişasta/PVA oranı ile değişimi (BÇD: %5 C₃H₆O (m/m), t: 40°C, ℓ : 140 μ m, P: 0,6 mbar)

Çizelge 4.4. Aseton ile su akılarının membranlardaki Nişasta/PVA oranı ile değişimi (BÇD: %5 C₃H₆O (m/m), t: 40°C, ℓ : 140 μ m, P: 0,6 mbar)

Nişasta/PVA (v/v)	Ak ₁ (toplam) ($\times 10^6$) (g cm ⁻² s ⁻¹)	Ak ₁ (C ₃ H ₆ O) ($\times 10^6$) (g cm ⁻² s ⁻¹)	Ak ₁ (H ₂ O) ($\times 10^6$) (g cm ⁻² s ⁻¹)
40/60	8,3	1,40	6,90
50/50	8,1	0,96	7,14
60/40	8,0	0,89	7,11
70/30	7,8	0,57	7,23

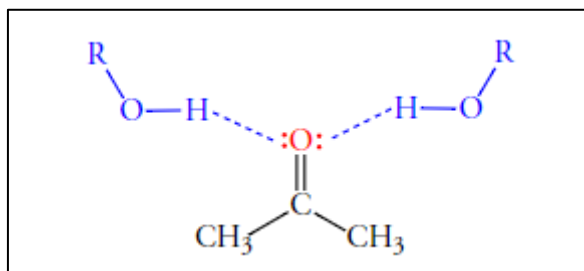
Şekil 4.5’de görüldüğü gibi membrandaki nişasta oranı arttıkça akının azaldığı, Şekil 4.6 ve Şekil 4.7’den de asetona karşı seçicilik azalırken suya karşı seçiciliğin arttığı görülmektedir. Çizelge 4.4’de verilen bireysel akı değerleri ise membranların seçicilik değerleriyle paralellik göstermekte, asetonun seçiciliğindeki azalmaya paralel olarak bireysel akısında da azalma suyun bireysel akısında ise artış görülmektedir. Farklı hacim oranlarındaki membranların çapraz bağ yoğunlukları Eş. 4.5 kullanılarak hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.5’de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Farklı Nişasta/PVA (v/v) oranlarındaki membranların çapraz bağ yoğunlukları (ℓ : 140 μm)

Nişasta/PVA (v/v)	Çapraz bağ yoğunluğu (mol/cm^3)
40/60	0,0675
50/50	0,0678
60/40	0,1039
70/30	0,1147

Çizelge 4.5'in incelenmesinden de görüldüğü gibi membranlardaki nişasta oranının artmasına bağlı olarak çapraz bağ yoğunluğunda artış gözlenmiştir. Mısır nişastası %24-28 aralığında amiloz %76-72 oranında da amilopektin grupları içermektedir. Membranlarda nişasta oranındaki artış yüksek yüzdesel dağılıma sahip olan amilopektin gruplarının amiloz gruplarından daha yüksek oranda artmasına yol açar. Çapraz bağ yoğunluğundaki artış bu noktada çapraz bağlanmanın ağırlıklı olarak amilopektin grupları üzerinden gerçekleştiği, asetonun da artan amiloz grupları ile etkileşerek membranda tutunduğu düşünülmektedir. Asetonun membran tarafından tutulması, toplam akıdaki düşüşe rağmen su akısının bireysel akısının artışını desteklemektedir.

Tomasik, asetonun nişasta üzerine kolayca adsorbe olduğunu [161], Takeo ve arkadaşları ise çalışmalarında, nişastanın amilopektin gruplarına kıyasla amiloz gruplarının ketonları daha iyi adsorbe ettiklerini belirtmişlerdir [162].



Şekil 4.8. Asetonun H bağı yolu ile etkileşimi

Şekil 4.8'de görüldüğü gibi aseton, karbonil grubundaki elektron çiftleri ile hidrojen üzerinden güçlü etkileşim yapabilir; bu özelliği ile de aseton alkoller için mükemmel bir çözücüdür [163]. Bunun yanı sıra Ohwoavworhwa ve arkadaşları asetonun nişasta ile güçlü etkileşimini incelemişler, bu özelliği ile de asetonun nişasta için güçlü bir çöktürücü olduğunu çalışmalarında belirtmişlerdir [164].

Çizelge 4.6'da farklı hacim oranında nişasta/PVA içeren membranların evapomasyon ayırma indeksleri verilmektedir.

Çizelge 4.6. Evapomasyon ayırma indeksinin (EAI) nişasta/PVA oranı ile değişimi (BÇD: %5 C₃H₆O (m/m), t: 40°C, ℓ : 140 μ m, P: 0,6 mbar)

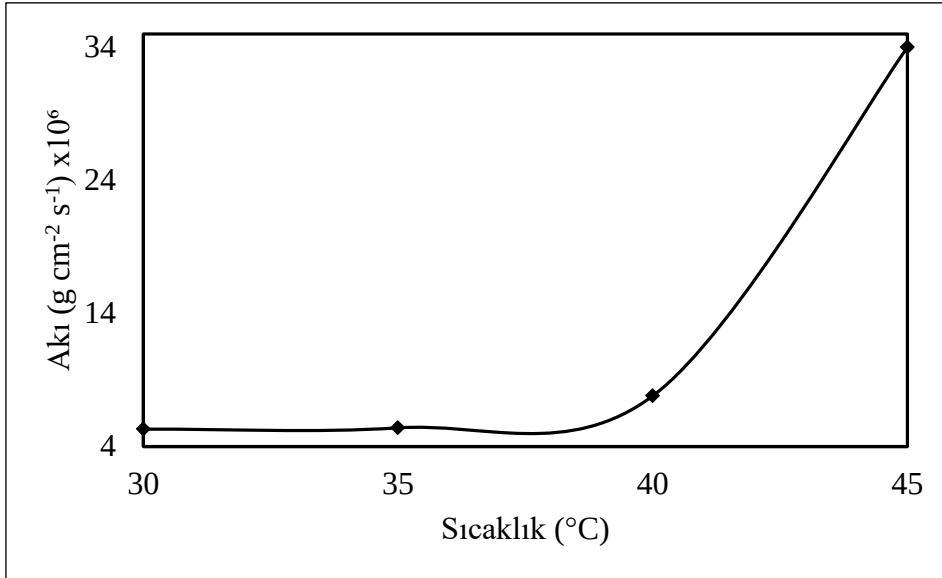
Nişasta/PVA (v/v)	EAI (C ₃ H ₆ O)	EAI (H ₂ O)
40/60	4,19	16,42
50/50	2,72	24,14
60/40	2,48	25,79
70/30	1,53	39,87

Çizelgenin incelenmesinden de açıkça görüleceği gibi membranların artan nişasta miktarı ile suya karşı ayırma indeksleri esetona karşı ayırma indekslerinden çok daha yüksek değerlere ulaşmıştır. Bu durum yüksek nişasta oranına sahip membranların suya karşı daha yüksek oranda seçici-geçirgen davrandıklarını desteklemektedir.

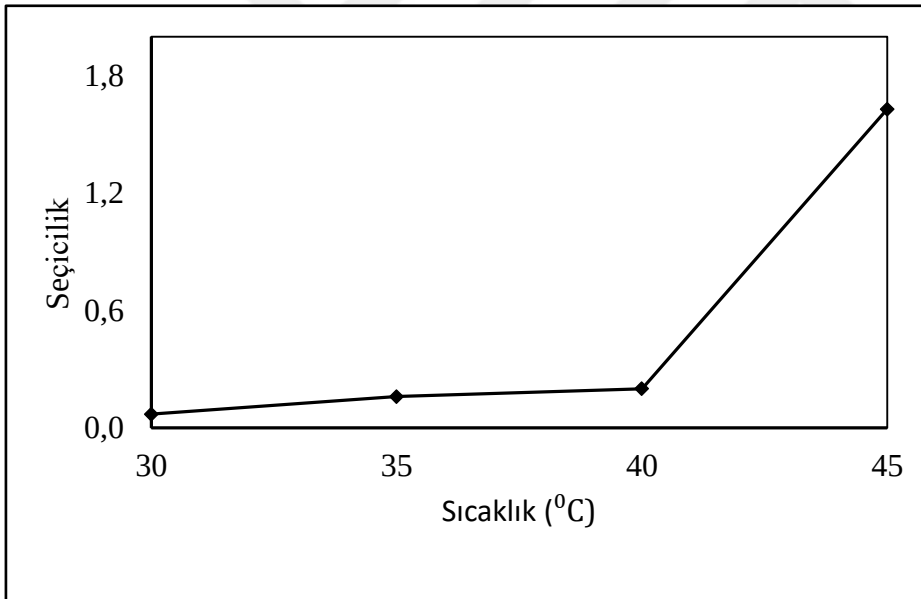
70/30 (v/v) oranındaki Nişasta/PVA membranların daha yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahip olmalarından da anlaşılacağı üzere fiziksel dayanımlarının iyi olması ve özellikle de asetonu sudan uzaklaştırılarak daha yüksek oranda suya karşı seçici geçirgen olmaları nedeniyle, 70/30 oranındaki membranlar en uygun nişasta/PVA oranlı membran olarak belirlenmiştir. Çalışmanın bundan sonraki kısımlarına 70/30 hacim oranındaki membranlarla devam edilmiştir.

4.1.3. Nişasta/PVA membranları kullanılarak aseton-su karışımlarının ayrılmasına sıcaklığın etkisi

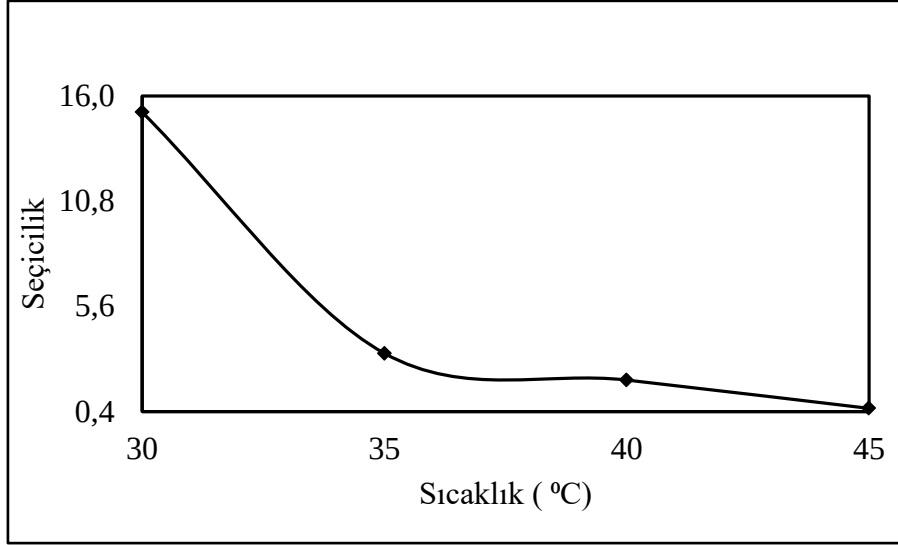
Sıcaklığın aseton-su karışımlarının ayrılmasında etkisini incelemek ve çalışma için uygun çalışma sıcaklığını belirlemek amacıyla, 140 μ m kalınlıktaki 70/30 (v/v) Nişasta/PVA membranlar evapomasyon hücresine yerleştirilerek %5 C₃H₆O (m/m) (BÇD), 30-45°C sıcaklıkları arasında geçişler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen akı ve seçicilik değerleri Şekil 4.9 ve 4.10 ve 4.11 de verilmiştir.



Şekil 4.9. Akının sıcaklık ile değişimi (BÇD: %5 C₃H₆O (m/m), nişasta/PVA oranı 70/30 (v/v), ℓ : 140 μ m, P: 0,6 mbar)



Şekil 4.10. Aseton seçiciliğinin sıcaklık ile değişimi (BÇD: %5 C₃H₆O (m/m), nişasta/PVA oranı 70/30 (v/v), ℓ : 140 μ m, P: 0,6 mbar)



Şekil 4.11. Su seçiciliğinin sıcaklık ile değişimi (BÇD: %5 C₃H₆O (m/m), nişasta/PVA oranı 70/30 (v/v), ℓ : 140 μ m, P: 0,6 mbar)

Çizelge 4.7. Aseton ile su akılarının sıcaklık ile değişimi (Nişasta/PVA oranı 70/30 (v/v), BÇD: %5 C₃H₆O (m/m), ℓ : 140 μ m, P: 0,6 mbar)

Sıcaklık (°C)	Ak ₁ (toplam) ($\times 10^6$) (g cm ⁻² s ⁻¹)	Ak ₁ (C ₃ H ₆ O) ($\times 10^6$) (g cm ⁻² s ⁻¹)	Ak ₁ (H ₂ O) ($\times 10^6$) (g cm ⁻² s ⁻¹)
30	5,3	0,16	5,14
35	5,4	0,36	5,04
40	7,8	0,57	7,23
45	34	12,85	21,15

Çizelge 4.8. Ayırma indeksinin (EAI) sıcaklık ile değişimi (Nişasta/PVA oranı 70/30 (v/v), BÇD: %5 C₃H₆O (m/m), ℓ : 140 μ m, P: 0,6 mbar)

Sıcaklık (°C)	EAI (C ₃ H ₆ O)	EAI (H ₂ O)
30	0,35	80,67
35	0,88	33,22
40	1,53	39,87
45	55,30	20,91

Şekil 4.9, 4.10 ve 4.11 in incelenmesinden artan sıcaklık ile akıda artış su seçiciliğinde ise azalma gözlenmiştir. Sıcaklıkla akıda gözlenen artışın, zincirler arasında aktarıma elverişli serbest hacmin sıcaklıkla artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Çizelge 4.7 de

çalışılan sıcaklık aralığı için aseton ve suyun bireysel akıları, toplam akı ile birlikte verilmiştir. Çizelgeden görüldüğü gibi çalışılan bütün sıcaklıklarda su için akı asetonun yüksek olmakla birlikte özellikle 45°C sıcaklıkta aseton akısının 30-40°C aralığında gözlenen akıdan çok daha yüksek bir değere ulaştığı gözlenmektedir. Diğer bir değişle 45°C sıcaklıkta membrandan aktarılan madde miktarı diğer sıcaklıklara kıyasla daha yüksek oranda aseton içermektedir. Bu durum Çizelge 4.8 de verilen EAI değerlerinden de açıkça görülmekte, membranlar özellikle 45°C sıcaklıkta oldukça yüksek buhar basıncına sahip olan asetonu tutamayıp (45°C sıcaklıkta $P_{\text{aseton}}=509.278$ mmHg; $P_{\text{su}}= 71.70$ mmHg), sıcaklıkla artan serbest hacim yoluyla membranın diğer tarafına yüksek oranda aktarılmasından kaynaklanmaktadır.

Tang ve arkadaşları [165], tetrafloroetilen ile kopolimerleştirilmiş perfloro-2,2-dimetil-1,1,3-dioksol kullanarak yapılan bir membran hazırlama çalışmasında pervaporasyon ile aseton-su karışımının farklı sıcaklıklarda ayrılması incelenmiş sıcaklık arttıkça akının arttığını ve suyun seçiciliğinin azaldığı görülmüştür. Kujawski ve arkadaşları [67], poli (dimetil siloksan) (PDMS) membran kullanarak yapılan bir çalışmada aseton-su karışımının pervaporasyon ile ayrılması incelenmiş sıcaklık arttıkça akının arttığını ve asetonun seçiciliğinin arttığı görülmüştür. Zhou ve arkadaşları [65] silikalit-1/poli (dimetil siloksan) (PDMS) membran kullanarak aseton-su karışımlarının pervaporasyon ile ayrılması incelenmişler, sıcaklık arttıkça akının arttığını ve toplam seçiciliğin azaldığı görülmüştür.

Membranlarda aktarımın sıcaklıkla değişimi Arrhenius eşitliği ile ifade edilebilir [166-171].

$$J=Ae^{-E/RT} \quad (4.6)$$

J; geçiş akısı,

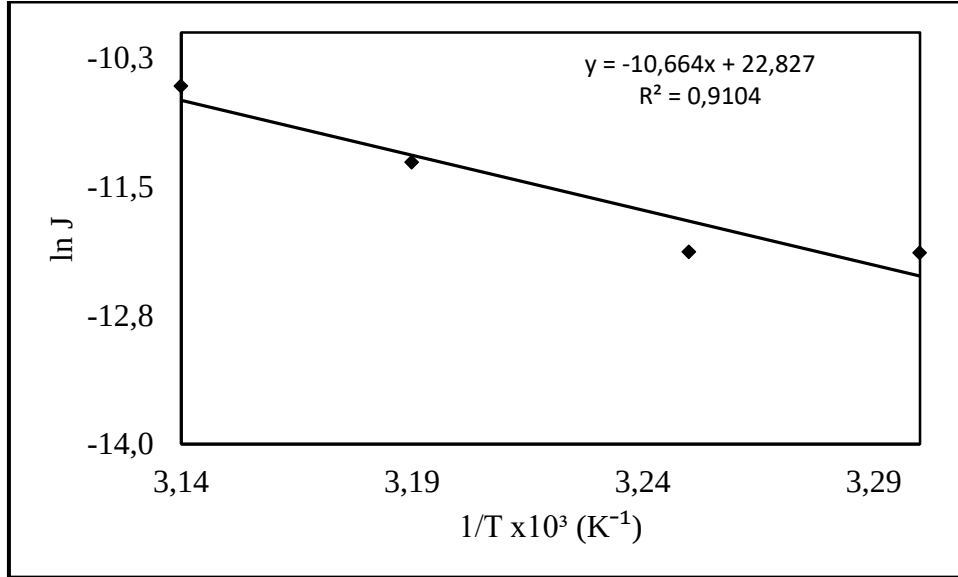
A; Arrhenius sabiti,

E_a ; aktarım aktivasyon enerjisi

T; çalışma sıcaklığı

$\ln J'$ ye karşı $1/T$ grafiği çizilerek Arrhenius bağıntısı dikkate alınarak grafiğin eğimi ile aktarım aktivasyon enerjisi (E_a) hesaplanabilir.

Çalışmada $\ln J'$ ye karşı $1/T$ grafiği çizilmiş olup aktarım aktivasyon enerjisi (E_a);



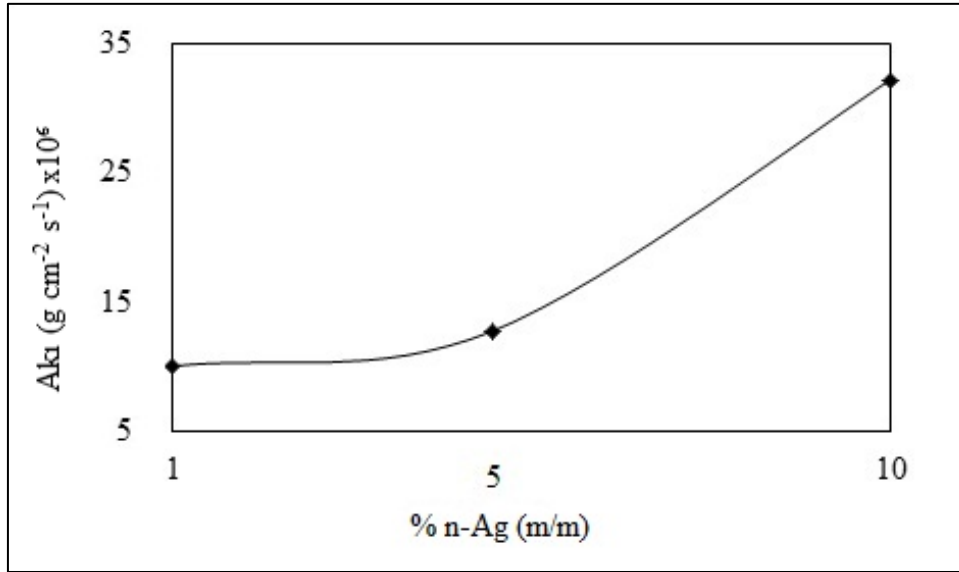
Şekil 4.12. $\ln J'$ nin $1/T$ ile değişimi

Yapılan çalışmada $\ln J'$ ye karşı $1/T$ grafiği çizilerek (Şekil 4.12) aktarım aktivasyon enerjisi $88,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

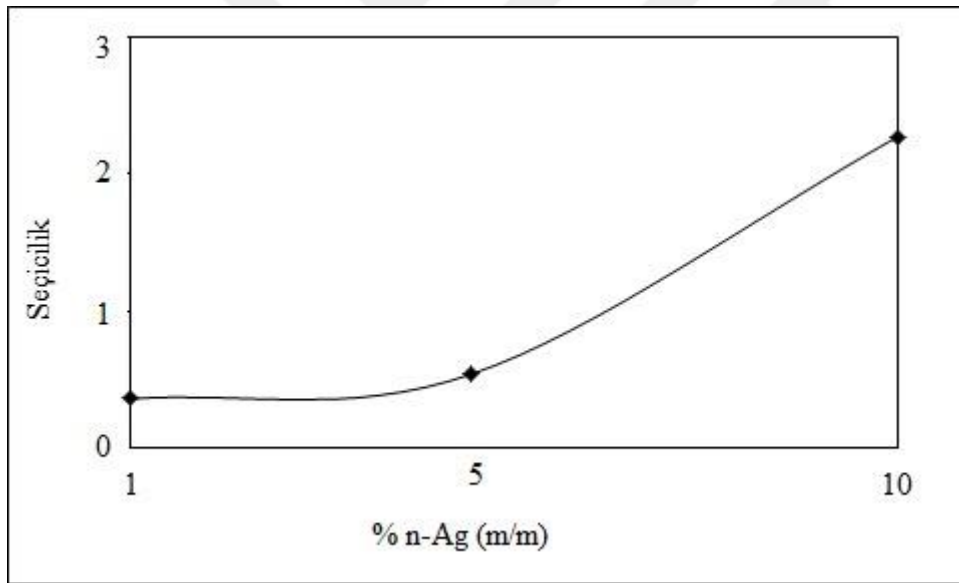
4.2. Nişasta/PVA/n-Ag ve Nişasta/PVA/GO Kompozit Membranları Kullanılarak Evapomasyon Yöntemi ile Aseton-Su Karışımlarının Ayrılması

4.2.1. Nişasta/PVA membranlardan aseton-su karışımlarının aktarımına n-Ag'ün etkisi

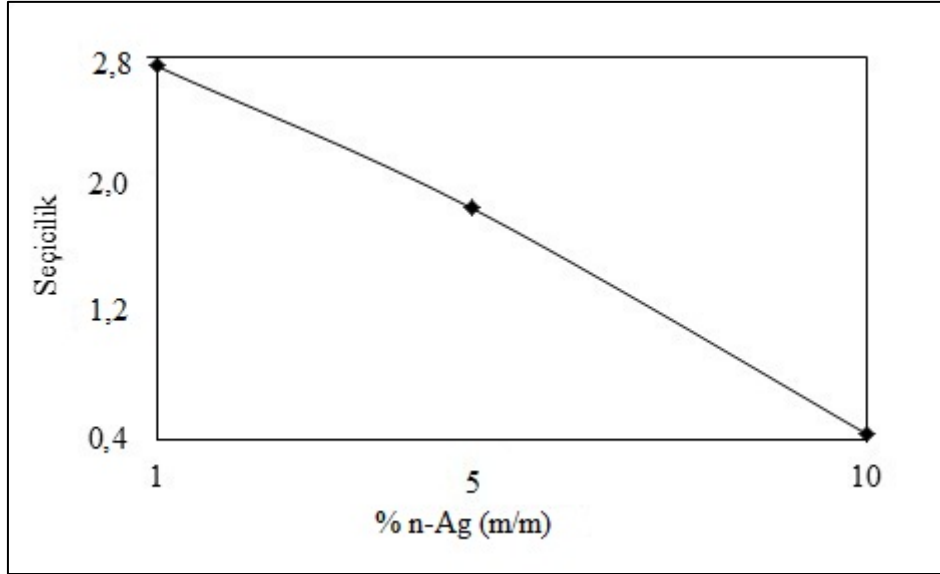
Nişasta/PVA membranlardan aseton-su karışımlarının aktarımına n-Ag'ün etkisini incelemek amacıyla nişasta/PVA oranı 70/30(v/v) olacak şekilde kuru membran kütlesine göre kütlece %1, %5 ve %10 n-Ag içeren membranlar hazırlanmış ve hücreye yerleştirilen $140 \text{ }\mu\text{m}$ kalınlığındaki membranlar, 40°C 'da, %5 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (m/m) (BÇD) evapomasyon işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen akı ve seçicilik değerleri Şekil 4.13-14-15 de verilmiştir [172].



Şekil 4.13. Akının % n-Ag ile değişimi (BÇD: %5 C₃H₆O (m/m), nişasta/PVA oranı 70/30 (v/v), t: 40°C, ℓ : 140 μ m, P: 0,6 mbar)



Şekil 4.14. Aseton seçiciliğinin % n-Ag ile değişimi (BÇD: %5 C₃H₆O (m/m), nişasta/PVA oranı 70/30 (v/v), t: 40°C, ℓ : 140 μ m, P: 0,6 mbar)



Şekil 4.15. Su seçiciliğinin % n-Ag ile değişimi (BÇD: %5 C₃H₆O (m/m), nişasta/PVA oranı 70/30 (v/v), t: 40°C, ℓ :140 μ m, P: 0,6 mbar)

Çizelge 4.9. Aseton ile su akılarının % n-Ag katkısı ile değişimi (BÇD: %5 C₃H₆O (m/m), nişasta/PVA oranı 70/30 (v/v), t: 40°C, ℓ : 140 μ m, P: 0,6 mbar)

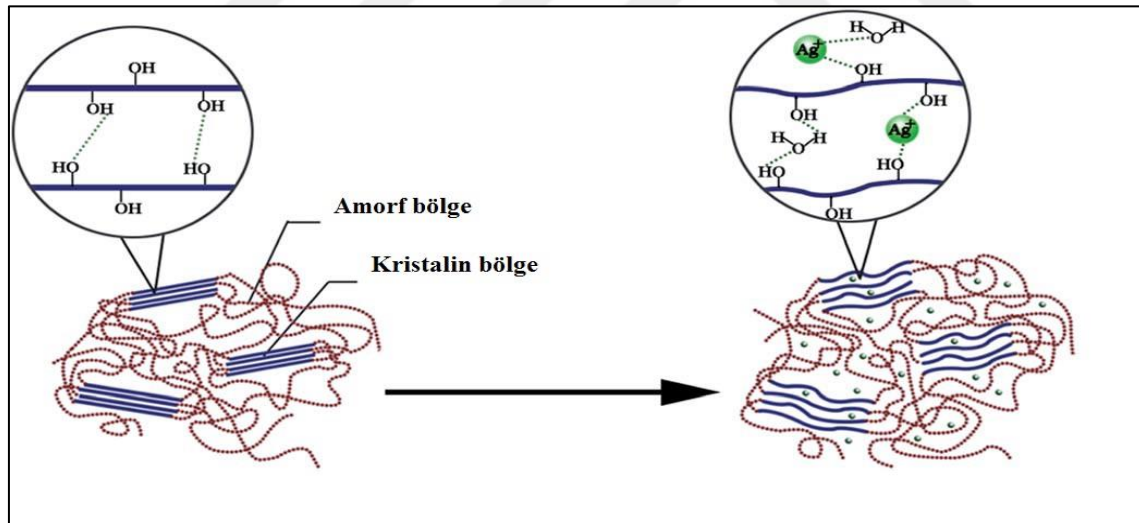
% n-Ag (m/m)	Ak ₁ (toplam) (x 10 ⁶) (g cm ⁻² s ⁻¹)	Ak ₁ (C ₃ H ₆ O) (x10 ⁶) (g cm ⁻² s ⁻¹)	Ak ₁ (H ₂ O) (x10 ⁶) (g cm ⁻² s ⁻¹)
1	10,0	1,28	8,72
5	12,7	2,27	10,43
10	32,2	15,36	16,84

Şekil 4.13, 4.14 ve 4.15'in incelenmesinden, antimikrobiyal [173-174] yönü ile dikkat çeken kompozit katkı malzemelerin olan n-Ag miktarındaki artışla membrandan aktarılan toplam madde miktarı artışı, asetona karşı seçicilik artarken suya karşı seçiciliğin n-Ag miktarındaki artış ile azaldığı, en yüksek su seçiciliğinin %1 oranında n-Ag içeren membranlarla elde edildiği gözlenmiştir. Çizelge 4.9'da aseton ile suyun bireysel akıları incelendiğinde, %10 n-Ag içeren membranda aseton ve su akılarının neredeyse eşitlendiği görülmekle birlikte, Çizelge 4.10'da asetonun ayırma indeksinin %10 n-Ag içeren membranda suyun EAI değerinin yaklaşık 5 katı olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 4.10. Ayırma indeksinin (EAI) % n-Ag ile değişimi (BÇD: %5 C₃H₆O (m/m), nişasta/PVA oranı 70/30 (v/v), t: 40°C, ℓ : 140µm, P: 0,6 mbar)

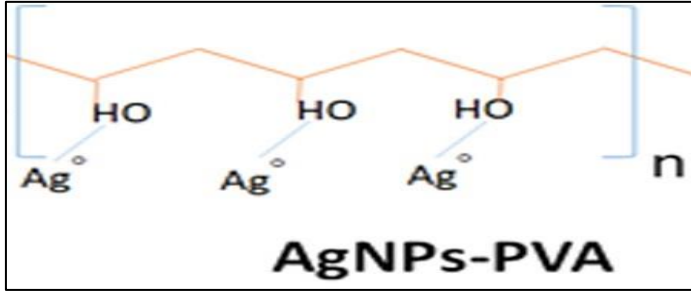
% n-Ag (m/m)	EAI (C ₃ H ₆ O)	EAI (H ₂ O)
1	3,65	27,42
5	6,88	23,44
10	72,96	14,20

Diğer bir anlatımla n-Ag miktarındaki artışla membranın asetona karşı seçici geçirgenliğinin arttığı görülmektedir. Liu ve arkadaşları [175], PVA'ya sulu ortamda Ag modifiye etmişler ve Şekil 4.16 da şematize edilen bir mekanizma üzerinden, Ag metalinin PVA ile, PVA'daki hidroksil grubunun oksijeni yoluyla etkileşime girdiğini belirtmişlerdir. n-Ag ün hidroksil gruplarıyla etkileşime [176-179] olan bu yatkınlıklarından yola çıkarak, membranlardaki n-Ag miktarı arttıkça suyun n-Ag ile membranda tutulduğu ve bu nedenle de asetonun daha yüksek oranda aktarıldığı düşünülmektedir.



Şekil 4.16. PVA'ya modifiye edilmiş Ag ve H₂O'nun şematik gösterimi

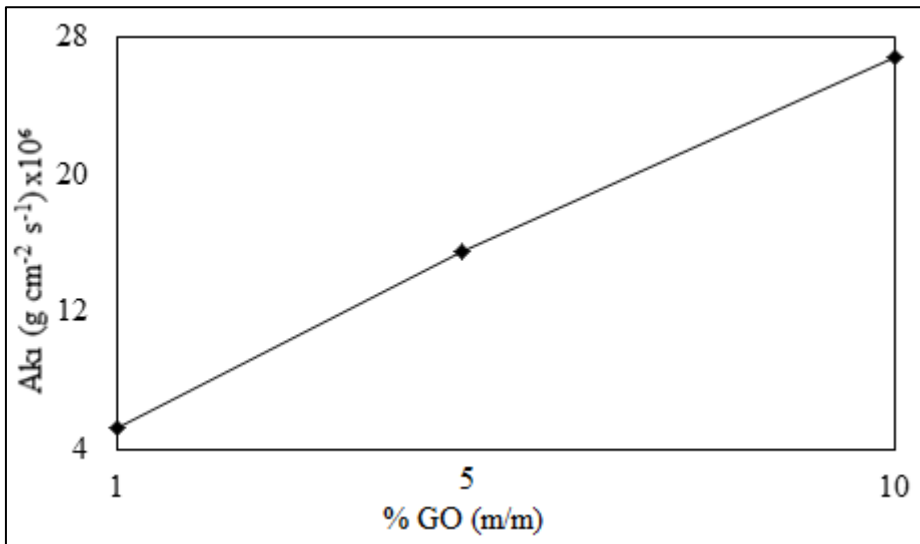
Literatürde Selim ve arkadaşlarının [180], yaptıkları bir çalışmada nanokompozit membranlar hazırlamak amacıyla PVA'ya n-Ag eklemişler ve pervaporasyon yöntemi ile etanol ayırmışlardır. Ag ile PVA arasında gerçekleşen hidrojen bağı Şekil 4.17'deki gibi ifade etmişler ve önermelerini de yaptıkları karakterizasyon çalışmaları ile desteklemişlerdir. Farklı miktarlarda ekledikleri n-Ag için akının, artan n-Ag miktarı ile arttığını tespit etmişlerdir.



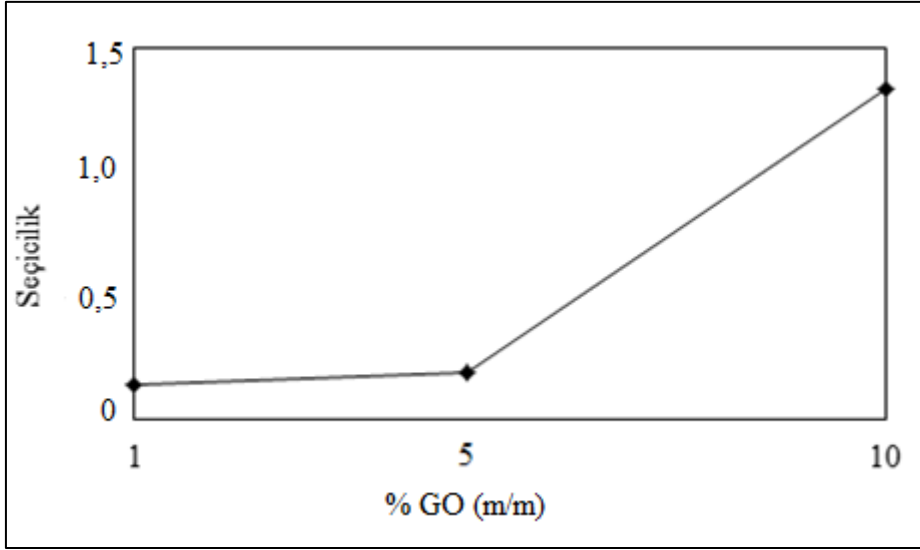
Şekil 4.17. n-Ag ile PVA'nın olası etkileşimi

4.2.2. Nişasta/PVA/GO kompozit membranları kullanılarak evapomasyon yöntemi ile aseton-su karışımlarının ayrılması

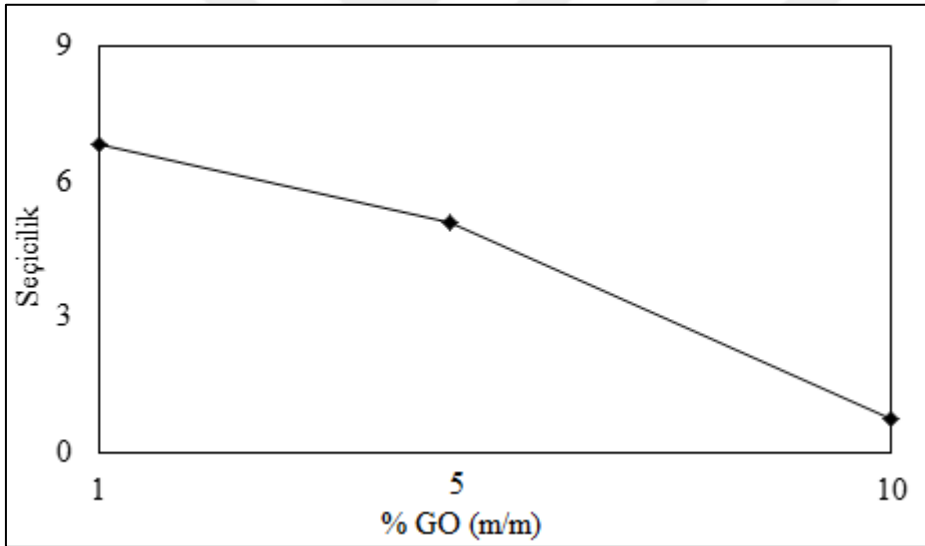
Grafitin güçlü oksitleyicilerle işlenmesiyle elde edilen ve değişken oranlarda karbon, oksijen ve hidrojen bileşiği olan GO in nişasta/PVA membranların aseton-su karışımlarının ayrılmasındaki etkisinin incelenmesi amacıyla, nişasta/PVA oranı 70/30(v/v) olacak şekilde hazırlanan membranlara, kuru membran ağırlığına göre kütlece %1, %5 ve %10 oranında GO ilave edilerek nişasta/PVA/GO kompozit membranları hazırlanmıştır. Evapomasyon hücresine yerleştirilen 140 μm kalınlığındaki membranlarla, 40°C' da, %5 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (m/m) derişimli aseton-su karışımları evapomasyon işlemine tabi tutulmuş, akı ve seçicilik değerleri Şekil 4.18-19-20 de verilmiştir.



Şekil 4.18. Akının % GO ile değişimi (BÇD: %5 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (m/m), nişasta/PVA oranı 70/30 (v/v), t: 40°C, ℓ : 140 μm , P: 0,6 mbar)



Şekil 4.19. Aseton seçiciliğinin % GO ile değişimi (BÇD: %5 C_3H_6O (m/m), nişasta/PVA oranı 70/30 (v/v), t: 40°C, ℓ : 140 μm , P: 0,6 mbar)



Şekil 4.20. Su seçiciliğinin % GO ile değişimi (BÇD: %5 C_3H_6O (m/m), nişasta/PVA oranı 70/30 (v/v), t: 40°C, ℓ : 140 μm , P: 0,6 mbar)

Şekil 4.18, 4.19 ve 4.20 nin incelenmesinden, artan GO miktarı ile akının arttığı, su seçiciliğinin azaldığı, asetona karşı seçiciliğin arttığı belirlenmiştir. Çizelge 4.11 ve 4.12 de verilen bireysel akılar ve EAI değerleri dikkate alındığında; suyun bireysel akısının %10 oranında GO içeren membranlar için yüksek olmakla birlikte, çözelti bileşenleri için EAI değerlerinden, membranların asetona karşı seçici geçirgen oldukları ancak %10 GO değerinin altındaki değerler için GO katkılı membranların tercihen suyu geçirdiği belirlenmiştir.

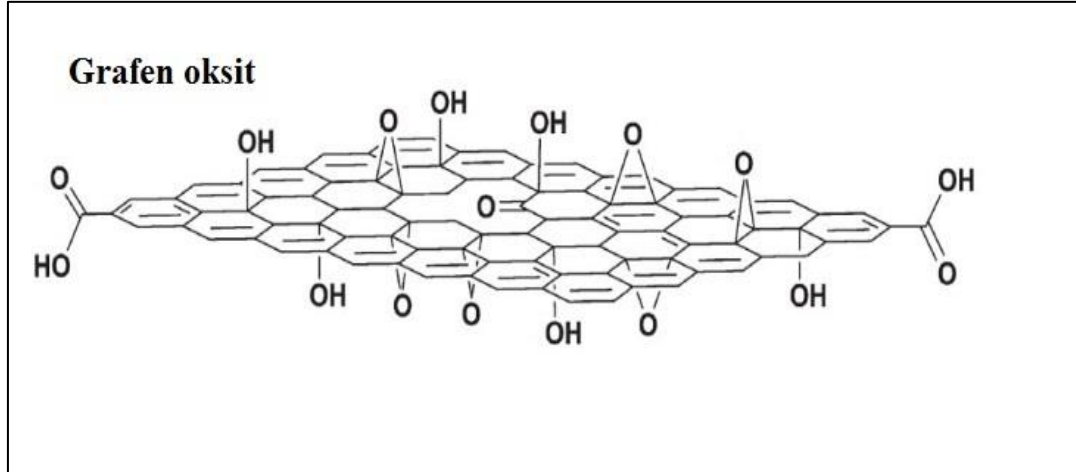
Çizelge 4.11. Aseton ile su akılarının % GO ile değişimi (BÇD: %5 C₃H₆O (m/m), 70/30 (nişasta/PVA), t: 40°C, ϵ : 140 μ m, P: 0,6 mbar)

% GO (m/m)	Akı _(toplam) ($\times 10^6$) (g cm ⁻² s ⁻¹)	Akı(C ₃ H ₆ O)($\times 10^6$) (g cm ⁻² s ⁻¹)	Akı (H ₂ O) ($\times 10^6$) (g cm ⁻² s ⁻¹)
1	5,3	0,29	5,00
5	15,5	1,13	14,36
10	26,8	9,39	17,41

Çizelge 4.12. Ayırma indeksinin (EAI) % GO ile değişimi (BÇD: %5 C₃H₆O (m/m), 70/30 (nişasta/PVA), t: 40°C, ϵ : 140 μ m, P: 0,6 mbar)

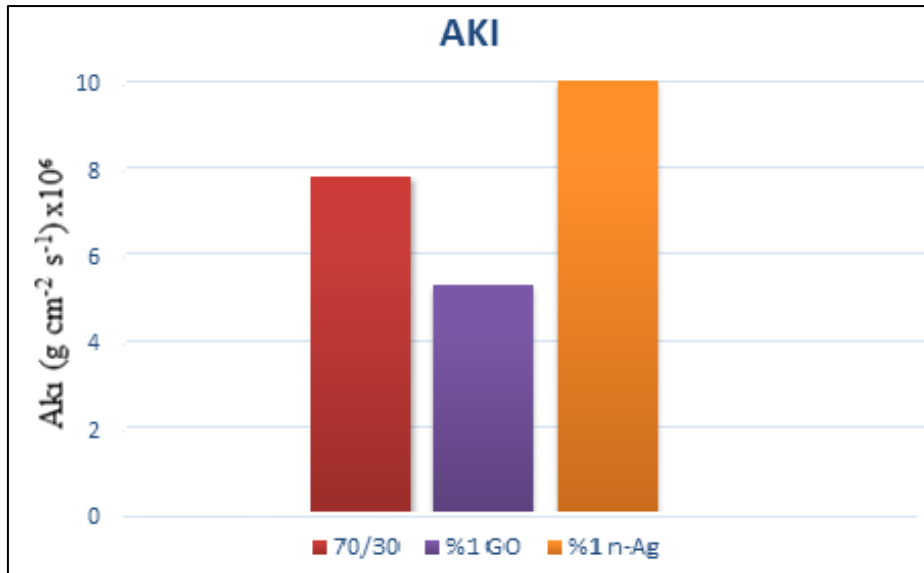
% GO (m/m)	EAI (C ₃ H ₆ O)	EAI (H ₂ O)
1	0,78	36,17
5	3,04	79,24
10	35,88	19,99

Hieu ve arkadaşları [181], grafen oksit (Şekil 4.21) katkılı PVA kompozit membranları döküm yöntemi ile hazırlamışlar. Katkı maddesi içeriğinin membranların pervaporasyon performansı üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Membran karakterizasyonları Fourier-transform infrared spektroskopisi, diferansiyel taramalı kalorimetre, X ışını kırınımı ve geçirimli elektron mikroskobu ile yapmışlardır. Karakteristik sonuçlar, nano-kompozit membranların ısı kararlılığı ve pervaporasyon performansının, PVA membranına kıyasla geliştiğini göstermiştir. PVA membranın 51,2 ile yüksek seçicilik fakat 0.056 kg m⁻²h⁻¹ ile düşük akı gösterdiği, GO/PVA membranının ise 34,9 kabul edilebilir seçicilik, 0,120 kg m⁻²h⁻¹ ile yüksek akı gösterdiğini bulmuşlardır [182].



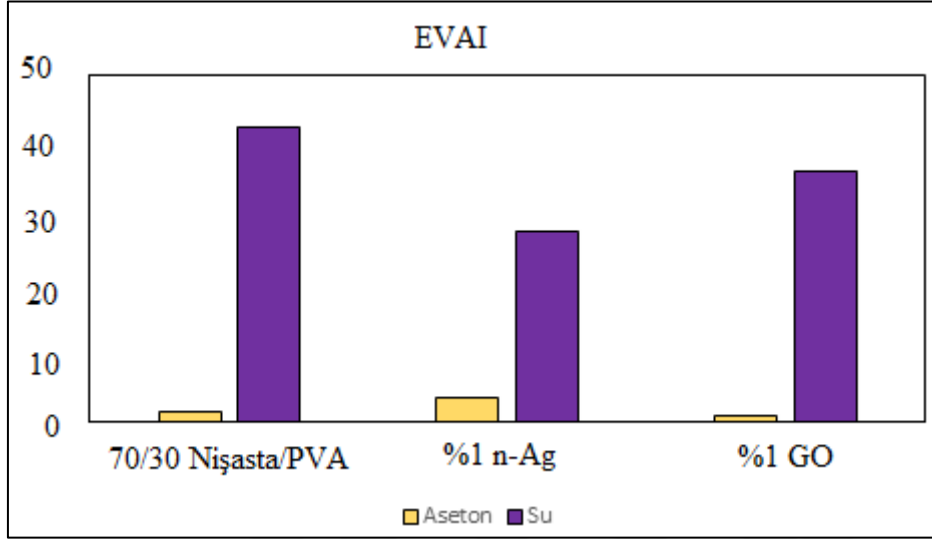
Şekil 4.21. Grafen oksit katkılı PVA membranların yapısal modeli

Suya karşı yüksek seçicilik elde edilen %1 oranında katkı içeren kompozit membranlarla katkı içermeyen nişasta/PVA membranlarını kıyaslayacak olursak (Şekil 4.22), n-Ag katkısı içeren nişasta/PVA membranların akılarının daha yüksek olduğu ancak EAI değerlerinin kıyaslanmasından (Şekil 4.23) seçici geçirgenlikleri dikkate alındığında hiçbir katkı içermeyen nişasta/PVA membranların suya karşı daha yüksek bir ayırma yatkınlığı olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.22. Membran akılarının karşılaştırılması (BÇD: %5 C₃H₆O (m/m), nişasta/PVA oranı 70/30 (v/v), t: 40°C, δ : 140 μ m, P: 0,6 mbar)

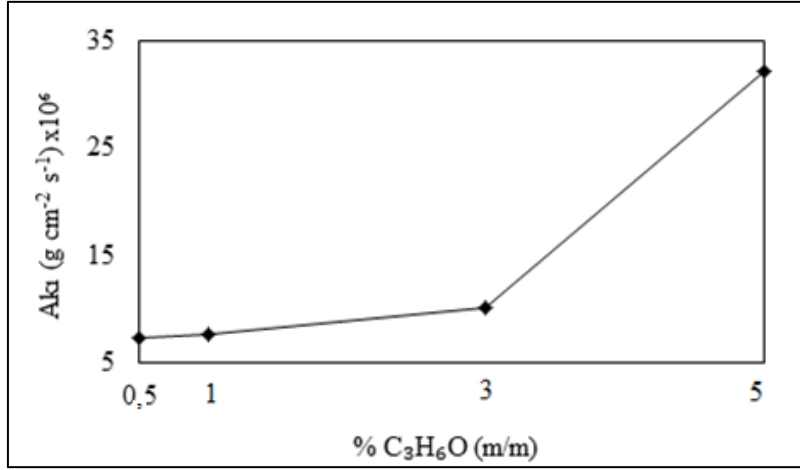
70/30 Nişasta/PVA (v/v) oranındaki membran ile kütlece %1 n-Ag, GO içeren membranların akıları Şekil 4.22’de kıyaslanmıştır. En yüksek akı n-Ag katkılı membranda gerçekleşmiştir.



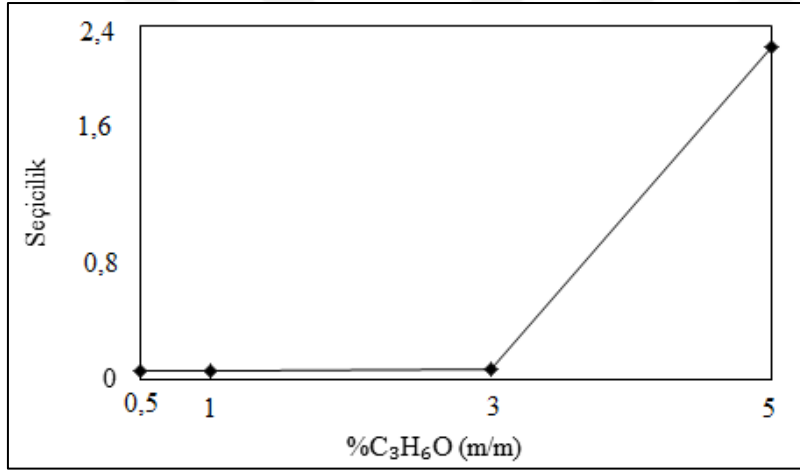
Şekil 4.23. Farklı membranların EV ayırma indekslerinin kıyaslanması

4.2.3. Nişasta/PVA/n-Ag kompozit membranlardan aseton-su aktarımına besleme çözeltisi derişiminin etkisi

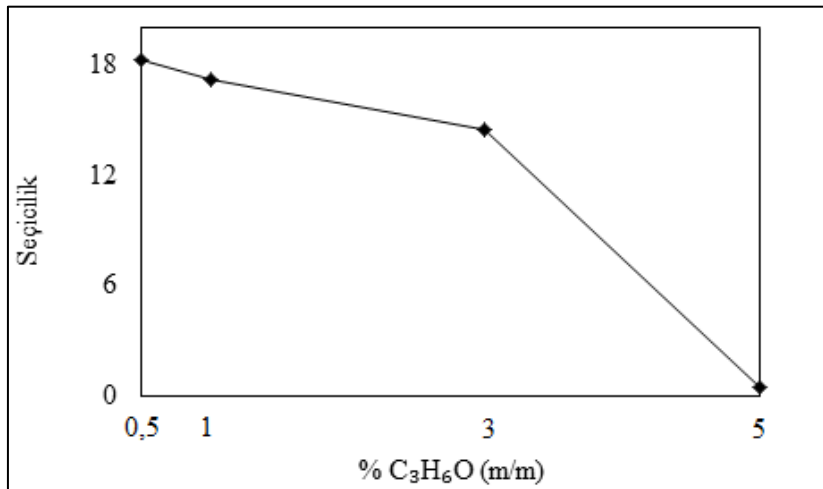
Nişasta/PVA/n-Ag membranlardan aseton-su karışımlarının aktarımına besleme çözeltisi derişiminin etkisini araştırmak amacıyla, asetona karşı seçiciliğin yüksek olduğu membranlarla evapomasyon işlemi gerçekleştirilmiş, bu yolla çözeltilerdeki asetonun daha etkin bir şekilde uzaklaştırılması hedeflenmiştir. Bu amaçla 70/30 (v/v) oranı dikkate alınarak %10 n-Ag içeren membranlar hücrelere yerleştirilerek, %5 C_3H_6O (m/m)’ den daha düşük derişimlerde asetonun ayrılabilirliği incelenmiştir. Kütlece %0,5, 1, 3 ve 5 oranında hazırlanan aseton-su çözeltileri için elde edilen sonuçlar Şekil 4.24, 4.25 ve 4.26’da verilmiştir.



Şekil 4.24. Akının besleme çözelti derişimi ile değişimi Nişasta/PVA oranı 70/30 (v/v), %10 n-Ag, t: 40°C, ℓ : 140 μ m, P: 0,6 mbar)



Şekil 4.25. Aseton seçiciliğinin besleme çözelti derişimi ile değişimi (Nişasta/PVA oranı 70/30 (v/v), %10 n-Ag, t: 40°C, ℓ : 140 μ m, P: 0,6 mbar)



Şekil 4.26. Suyun seçiciliğinin besleme çözelti derişimi ile değişimi (Nişasta/PVA oranı 70/30 (v/v), %10 n-Ag, t: 40°C, ℓ : 140 μ m, P: 0,6 mbar)

Şekillerin incelenmesinden, %5' den düşük aseton derişimindeki çözeltilerin evapomasyonunda akıda azalmayla birlikte membranların suya karşı yüksek seçicilik gösterdikleri belirlenmiştir. Bileşenlerin bireysel akılarına ve ayırma indekslerine baktığımızda (Çizelge 4.13 ve Çizelge 4.14) su akısının aseton akısından daha yüksek olduğu %5 aseton derişimin altındaki derişimlerde membranların suya karşı çok yüksek oranda seçici geçirgen oldukları belirlenmiştir. %5 derişimin altındaki derişimlerde suya karşı seçiciliğin yüksek olması %5 için düşük olması yüksek aseton derişiminde yüksek buhar basıncına sahip olan asetonun ürün tarafına geçtiği düşünülmektedir.

Çizelge 4.13. Aseton ile su akılarının besleme çözelti derişim ile değişimi (70/30 (nişasta/PVA), %10 n-Ag, t: 40°C, ϵ : 140 μ m, P: 0,6 mbar)

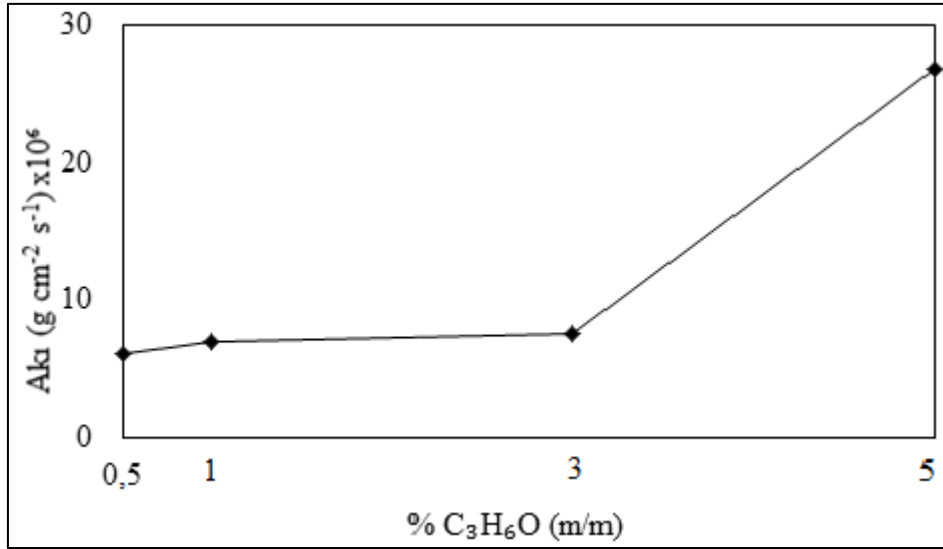
Besleme Çözelti Derişimi (m/m)	Ak ₁ (toplam) ($\times 10^6$) (g cm ⁻² s ⁻¹)	Ak ₁ (C ₃ H ₆ O) ($\times 10^6$) (g cm ⁻² s ⁻¹)	Ak ₁ (H ₂ O) ($\times 10^6$) (g cm ⁻² s ⁻¹)
%0,5	7,33	0,01	7,31
%1	7,64	0,03	7,60
%3	10,18	0,16	10,01
%5	32,17	15,35	16,82

Çizelge 4.14. Ayırma indeksinin (EAI) besleme çözelti derişim ile değişimi (70/30 (nişasta/PVA), %10 n-Ag, t: 40°C, ϵ : 140 μ m, P: 0,6 mbar)

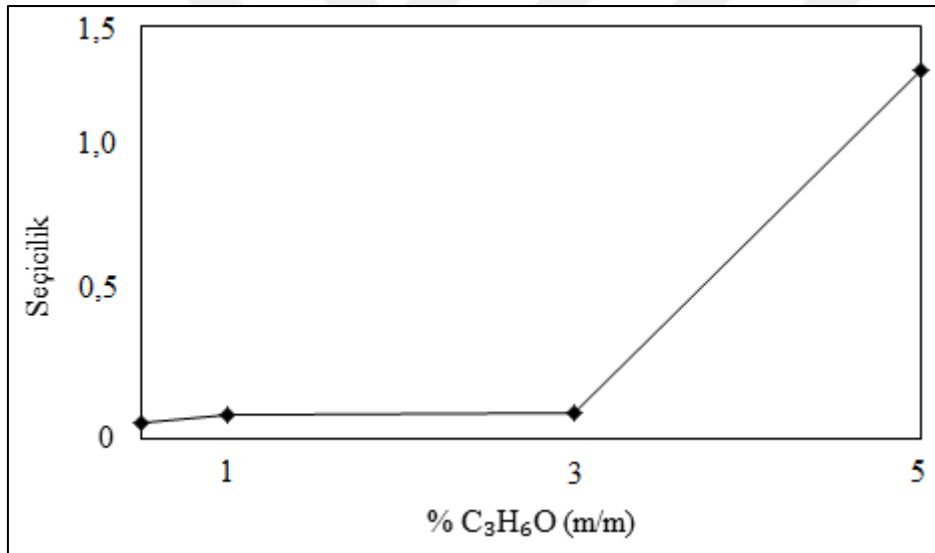
Besleme Çözelti Derişimi (m/m)	EAI (C ₃ H ₆ O)	EAI (H ₂ O)
%0,5	0,40	133,84
%1	0,44	131,03
%3	0,70	146,90
%5	72,96	14,20

4.2.4. Nişasta/PVA/GO kompozit membranlardan aseton-su aktarımına besleme çözeltisi derişiminin etkisi

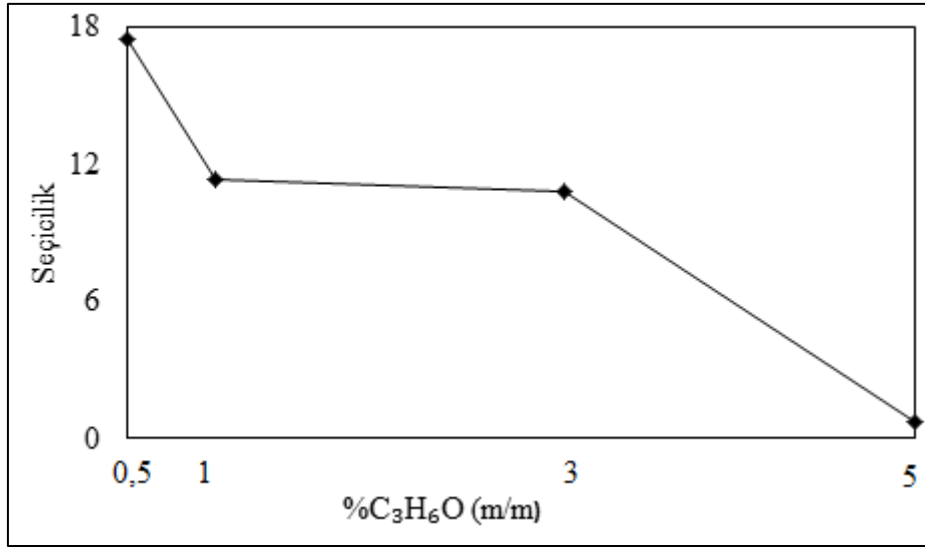
Nişasta/PVA/GO membranlardan aseton-su karışımlarının aktarımına besleme çözeltisi derişiminin etkisini araştırmak amacıyla, en iyi akı değerinin elde edildiği %10 grafen oksit içeren membranlarla evapomasyon işlemi gerçekleştirilmiş, kütlece % 0,5, 1, 3 ve 5 oranında hazırlanan aseton-su çözeltileri ile yapılan geçişlere ait sonuçlar Şekil 4.27, 4.28 ve 4.29'da verilmiştir.



Şekil 4.27. Akının besleme çözelti derişimi ile değişimi (Nişasta/PVA oranı 70/30 (v/v), %10 GO, t: 40°C, ℓ : 140 μ m, P: 0,6 mbar)



Şekil 4.28. Aseton seğiciliğinin besleme çözelti derişimi ile değişimi (Nişasta/PVA oranı 70/30 (v/v), %10 GO, t: 40°C, ℓ : 140 μ m, P: 0,6 mbar)



Şekil 4.29. Suyun seçiciliğinin besleme çözelti derişimi ile değişimi (Nişasta/PVA oranı 70/30 (v/v), %10 GO, t: 40°C, ℓ : 140 μ m, P: 0,6 mbar)

Elde edilen akı ve seçicilik değerlerinin düşük aseton derişimleri için nişasta/PVA/GO membranların suya karşı seçiciliklerinin yüksek olduğu, ancak toplam çözelti akısının %5 derişimindeki çözeltilerden daha düşük olduğu belirlenmiştir. Elde edilen akı değerlerinin bireysel bileşenlere dağılımı incelendiğinde, Çizelge 4.15 den suyun bireysel akısının aseton akısından çalışılan tüm derişimler için yüksek olduğu, %5 lik aseton derişiminin altındaki tüm derişimler için nişasta/PVA/GO membranların suya karşı yüksek oranda seçici geçirgen olduğu belirlenmiştir.

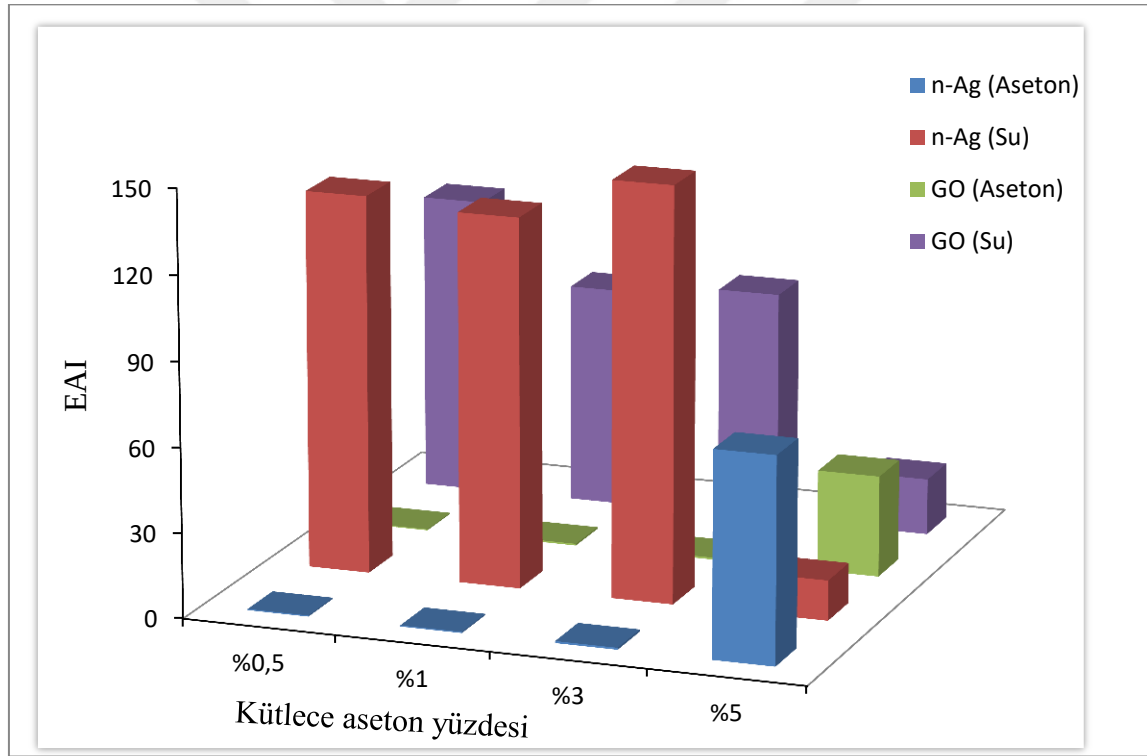
Çizelge 4.15. Aseton ile su akılarının besleme çözelti derişim ile değişim(70/30 (nişasta/PVA), %10 GO, t: 40°C, ℓ : 140 μ m, 0,6 mbar)

Besleme Çözelti Derişimi (m/m)	Akı _(toplam) ($\times 10^6$) (g cm ⁻² s ⁻¹)	Akı (C ₃ H ₆ O) ($\times 10^6$) (g cm ⁻² s ⁻¹)	Akı (H ₂ O) ($\times 10^6$) (g cm ⁻² s ⁻¹)
%0,5	6,09	0,30	5,79
%1	6,91	0,35	6,56
%3	7,59	0,38	7,21
%5	26,8	1,34	25,46

Çizelge 4.16. Ayırma indeksinin (EAI) besleme çözelti derişim ile değişimi (70/30 (nişasta/PVA), %10 GO, t: 40°C, ℓ : 140 μ m, P: 0,6 mbar)

Besleme Çözelti Derişimi (m/m)	EAI (C ₃ H ₆ O)	EAI (H ₂ O)
%0,5	0,35	106,09
%1	0,61	78,22
%3	0,70	81,97
%5	35,88	19,99

Aseton-su çözeltilerinin derişiminin membranların ayırma performansları bakımından kıyaslamak amacıyla, çalışılan derişimler için elde edilen EAI değerleri her iki bileşen için kıyaslanarak Şekil 4.30'da verilmiştir.



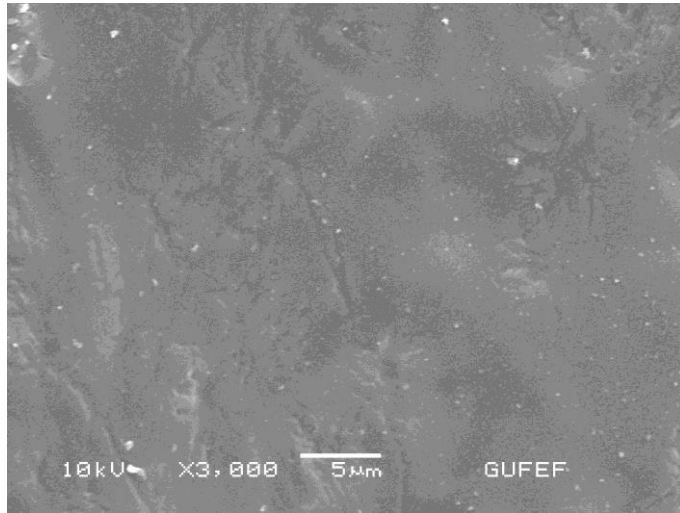
Şekil 4.30. %10 katkılı membranların farklı BÇD için EAI kıyaslaması

Şekil 4.30'da verilen, 70/30 (v/v) oranında hazırlanan Nişasta/PVA ile kütlece %10 oranında n-Ag ve GO katkılı membranlarının aseton-su karışımının evapomasyonuna ait EAI değerlerinin kıyaslanmasına ait dağılım incelendiğinde n-Ag katkılı membranların suya karşı seçici geçirgenliğinin GO katkılı membranlardan daha yüksek olduğu, membranların %5 (m/m) lik aseton-su derişiminden daha düşük derişimler için suya karşı

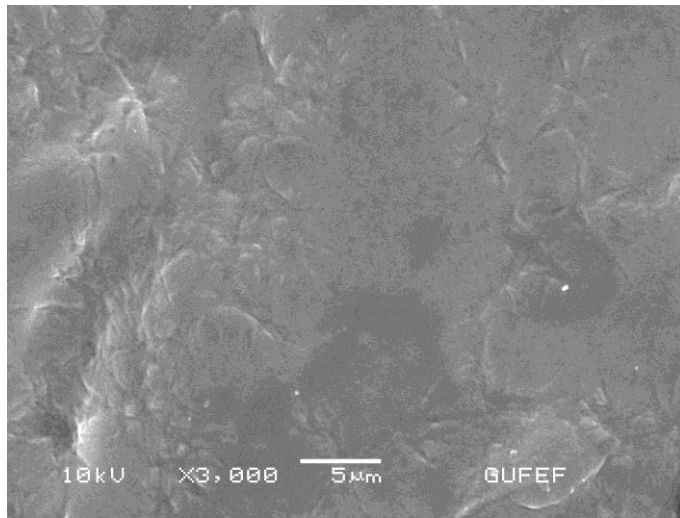
seçici geçirgenliklerinde dikkat çekici bir artış gözlemlendiği, en yüksek seçiciliğin n-Ag katkılı nişasta/PVA membranlarla %3 (m/m) derişimli çözeltiler için elde edildiği belirlenmiş; %10 oranında n-Ag katkılı nişasta/PVA/n-Ag kompozit membranlarla yapılan evapomasyon işlemi sonucunda bu çözeltiler için elde edilen ürünlerdeki su yüzdesi 99,7 olarak bulunmuştur.

4.3. Hazırlanan Membranların Karakterizasyon

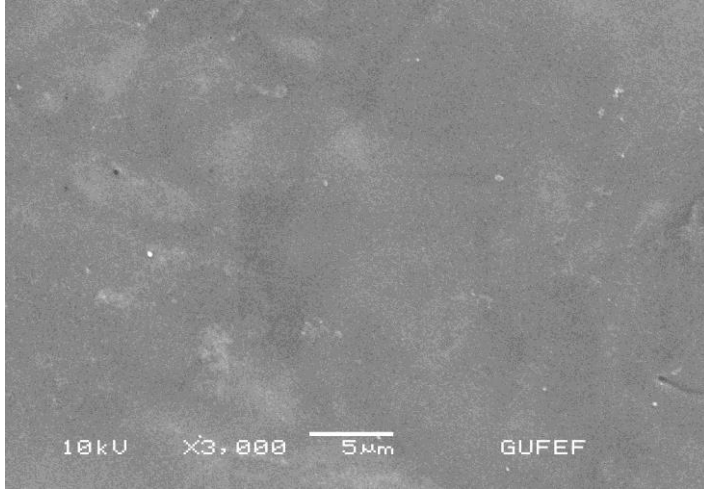
4.3.1. Hazırlanan membranların SEM fotoğrafı



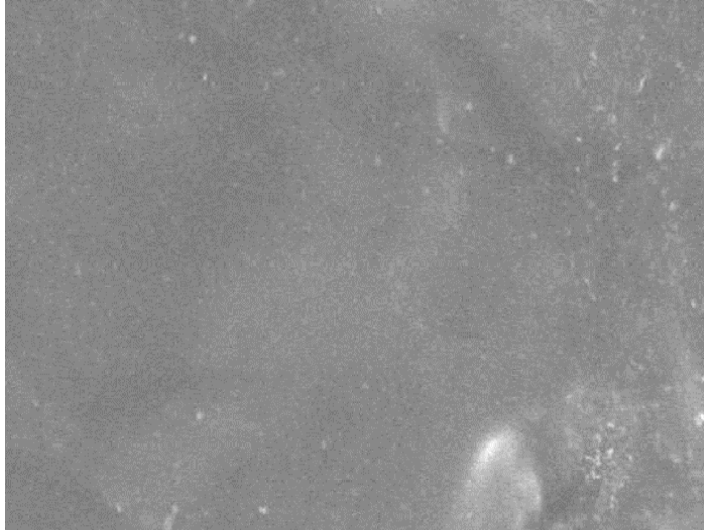
Resim 4.1. 70/30 (v/v) Nişasta/PVA membranının SEM fotoğrafı (x3000)



Resim 4.2. %5 (m/m) GO içeren 70/30 (v/v) Nişasta/PVA membranının SEM fotoğrafı (x3000)



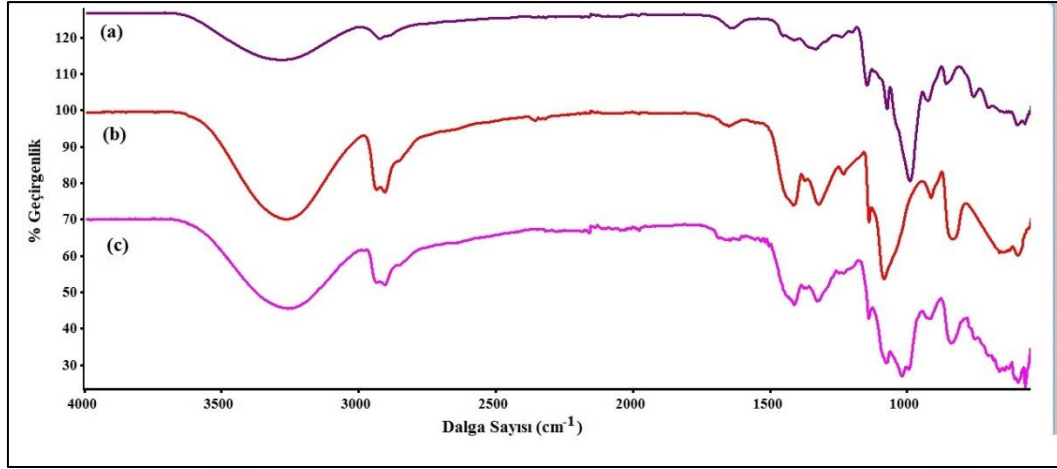
Resim 4.3. %5 (m/m) GO içeren 70/30 (v/v) Nişasta/PVA membranının EV işlemi sonrasında SEM fotoğrafı (x3000)



Resim 4.4. %5 (m/m) n-Ag içeren 70/30 (v/v) Nişasta/PVA membranının SEM fotoğrafı (x3000)

Nişasta/PVA membranların yüzey morfolojisinin incelenmesi amacı ile SEM fotoğrafı alınmış ve Resim 4.1.'de sunulmuştur. Yüzey yapısından, membranın homojen ve gözeneksiz olduğu anlaşılmaktadır. Evapomasyon işleminden sonra membran yüzeyindeki değişikliğin incelenmesi amacıyla SEM fotoğrafı alınmış Resim 4.2-4' de sunulmuştur. Yüzey yapısında her hangi bir değişiklik olmadığı görülmüştür.

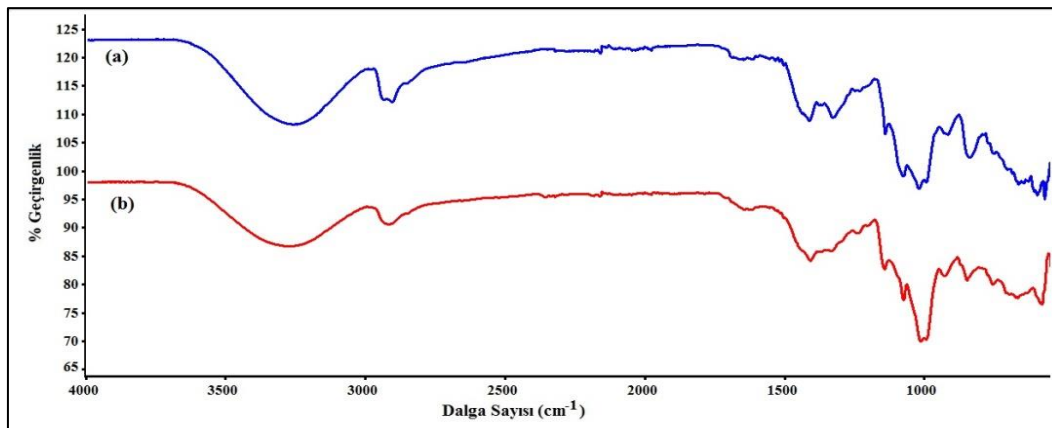
4.3.2. Hazırlanan membranların FTIR spektrumları



Şekil 4.31. a) Saf nişasta b) Saf PVA ve c) 70/30 Nişasta/PVA (v/v) ait FTIR spektrumları

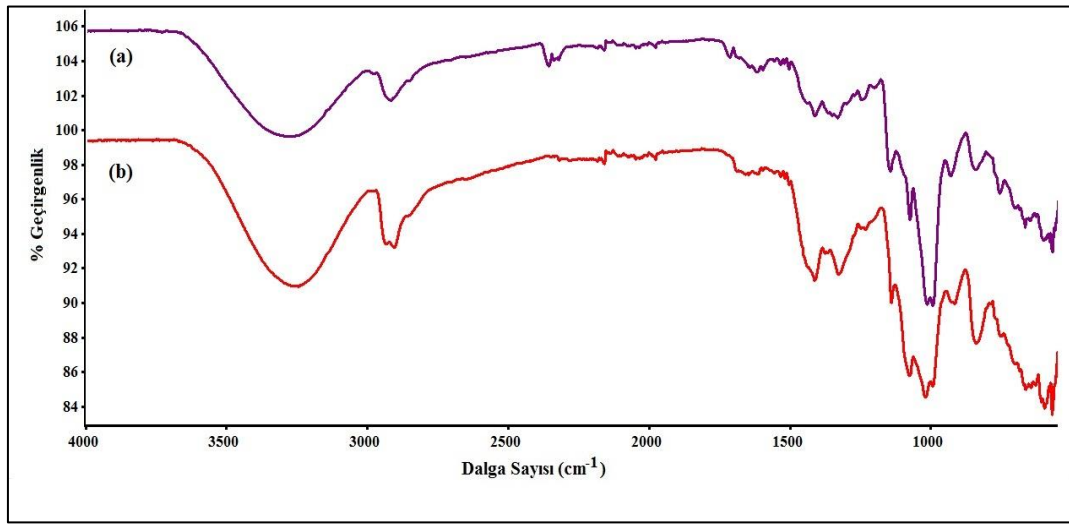
Şekil 4.31’de $1180\text{--}960\text{ cm}^{-1}$ aralığında C-O gerilme piki, $3560\text{--}3010\text{ cm}^{-1}$ aralığında geniş bir bant -OH gerilme piki, 2932 cm^{-1} ’de $-\text{CH}_2$ metilen grubunun gerilme piki, $861\text{--}575\text{ cm}^{-1}$ aralığında anhidroglikoz halka gerilme titreşimleri görülmektedir [115]. Şekil 4.31 b’de 3270 cm^{-1} ’de -OH gerilme piki, 2900 cm^{-1} ’de $-\text{CH}_2$ (simetrik ve asimetric gerilme) piki, 1340 cm^{-1} ’de O-H ve C-H piki görülmektedir. Şekil 4.31 c’de $3300\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki tepe -OH gruplarının gerilme piki, $1093\text{--}1080\text{ cm}^{-1}$ aralığına kayan C-OH ve C-O piklerinin nişasta ve PVA arasındaki güçlü hidrojen bağı etkileşimlerinden olduğunu göstermektedir [183].

Şekil 4.31’de tüm spekturumlarda varolan $650\text{--}580\text{ cm}^{-1}$ ’deki pikin çapraz bağlayıcıdan kaynaklı $-\text{SO}_4$ iyonun olduğu düşünülmektedir [184].



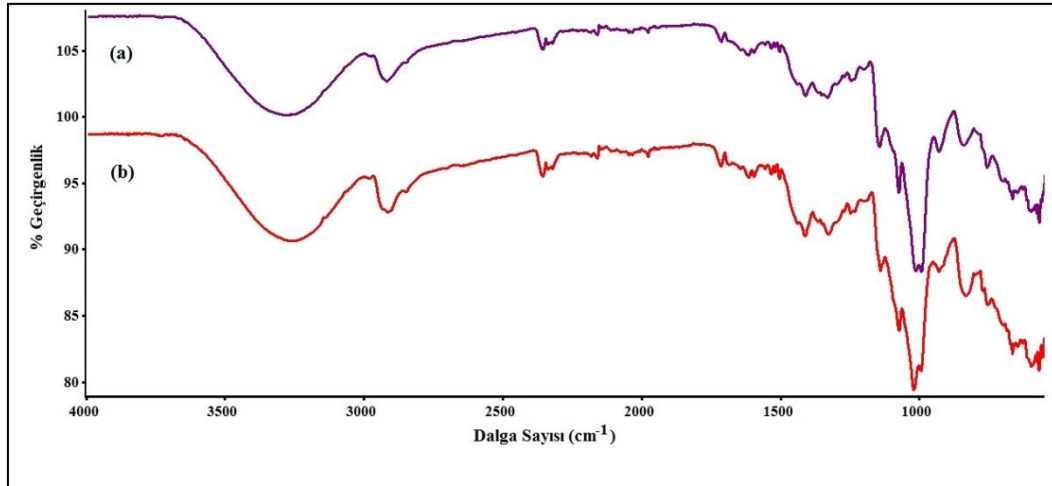
Şekil 4.32. a) Nişasta/PVA ve b) Nişasta/PVA/n-Ag ait FTIR spektrumları

Şekil 4.32. a) Nişasta/PVA ve b) Nişasta/PVA/n-Ag ait FTIR spektrumları gözlenmektedir. Gümüş nanoparçacıkların yapıya girmesi üzerine –OH grubundaki karakteristik pikin yoğunluğundaki azalmasının yanı sıra bazı yeni pikler oluşmaktır. 3300 cm^{-1} ‘deki –OH piki şiddetindeki azalış görülmektedir. 660 cm^{-1} ‘de yeni oluşan pikin –OH grupları ile Ag arasında oluşan bağdan kaynaklanmaktadır. Gümüş nanoparçacıkların yapıya katılması ile spektrum 1500 cm^{-1} ila 1700 cm^{-1} aralığında pik şiddetini arttırmaktadır. Bunun nedeni CH_2 ’deki C-H bağının kopmuş zinciri ve polimer matrisinde üretilen yeni etkileşimler olabileceğidir [180].



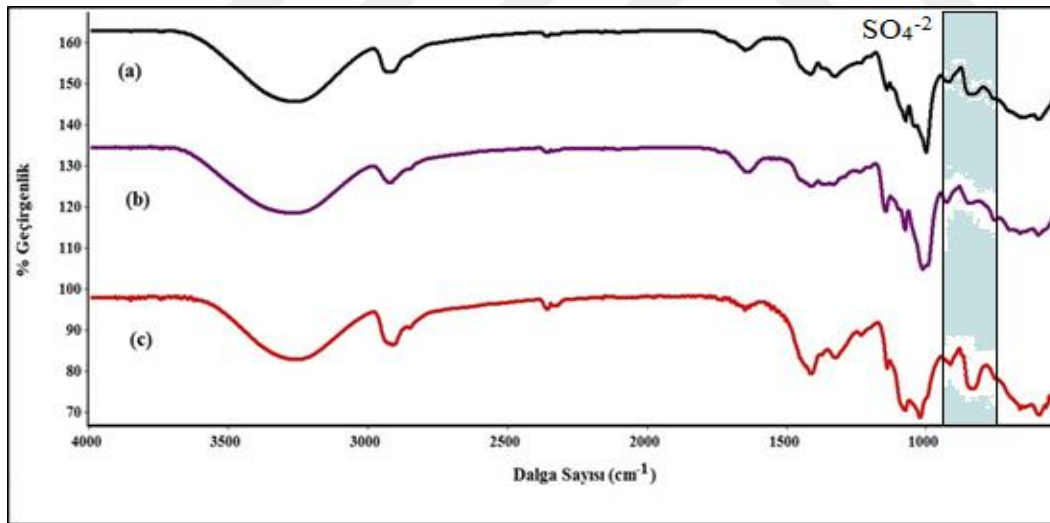
Şekil 4.33. a) Nişasta/PVA/GO ve b) Nişasta/PVA ait FTIR spektrumları

Şekil 4.33 a) Kütlece %10 GO katkılı 70/30 Nişasta/PVA (v/v) b) 70/30 Nişasta/PVA (v/v) membranlarının FTIR spektrumları görülmektedir. %10 GO katkılı membranın -OH gerilme piki 3251 cm^{-1} ’deki bant yüksek dalga boyu 3288 cm^{-1} ’e kaymış ve genişlemiştir, bu GO’nun karışım ile hidrojen bağı oluşturduğuna bağlanmıştır. 1328 cm^{-1} O-H titreşim bandının GO ile güçlü bir etkileşim oluşturması nedeniyle daha belirgin hale geldiği düşünülmektedir. Yine GO’nun kenarlarındaki karbonil gruplarının C = O (-COOH) germe titreşiminden dolayı 1701 cm^{-1} ‘de bir bant görülmüştür. 1382 cm^{-1} ‘de gözlenen C – OH bağı GO varlığında güçlü hidrojen bağı nedeniyle zayıfladığı düşünülmektedir [185].



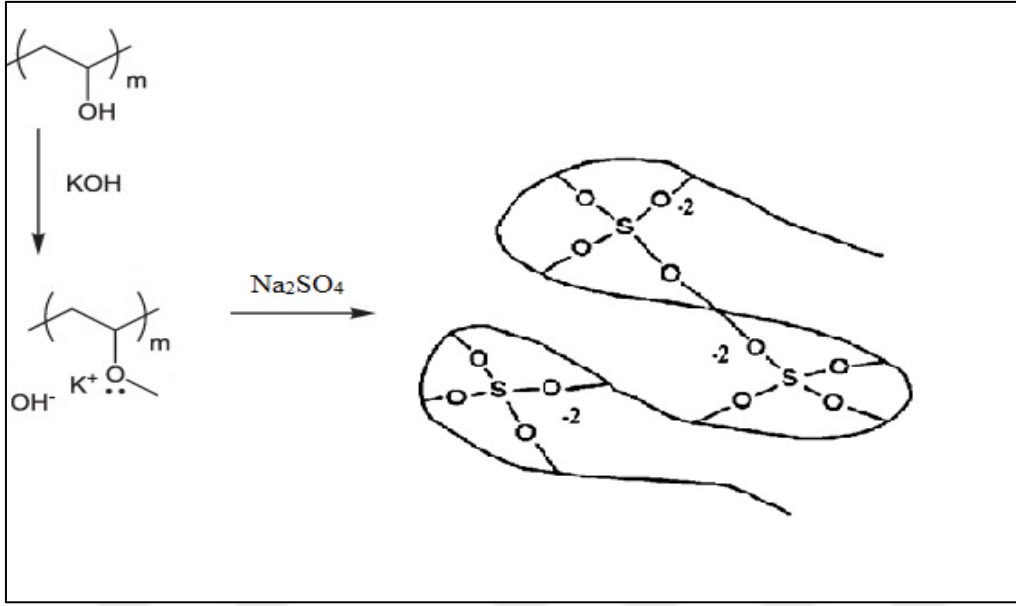
Şekil 4.34. a) Nişasta/PVA/GO ve b)EV işlemi sonrası Nişasta/PVA/GO'e ait FTIR spektrumları

Şekil 4.34'de %10 GO katkılı 70/30 nişasta/PVA (v/v) membranının a) deneyden önceki hali ve b) EV işleminden sonraki hali olup spektrumlardan görüldüğü gibi deney sonrasında membranlarda yapısal bir değişiklik olmadığı düşünülmektedir.



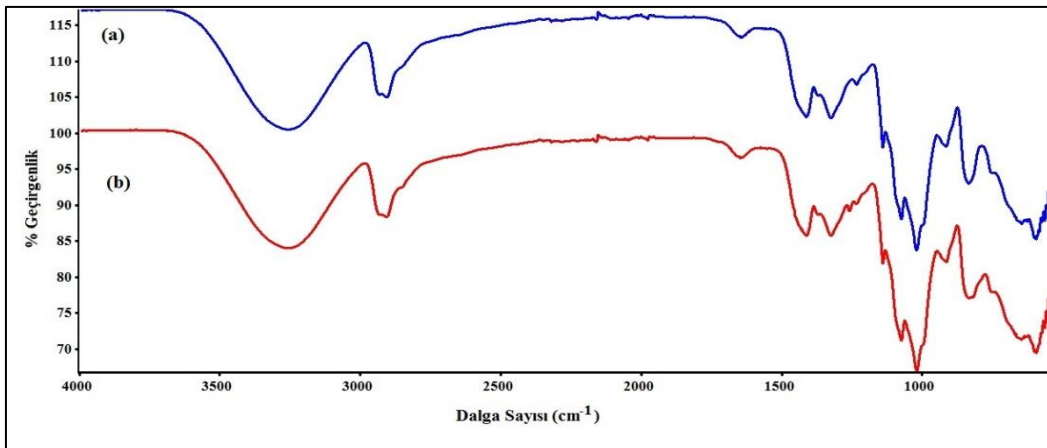
Şekil 4.35. 70/30 Nişasta/PVA membranları çapraz bağlama süresi ait FTIR spektrumları

Şekil 4.35'de 70/30 Nişasta/PVA (v/v) membranının çapraz bağlama süresi incelenmiştir. a) çapraz bağlama işlemi uygulanmayan membran b) 6 saat çapraz bağlama işlemine tabi tutulan membran c) 24 saat çapraz bağlama işlemine tabi tutulan membran



Şekil 4.36. Olası çapraz bağ mekanizması

Yapılan inceleme sonucunda çapraz bağlanan membranın FTIR spektrumu diğerlerine göre daha şiddetli pik verdiği için dolayı 24 saat çapraz bağlama uygun süre olarak düşünülmüş ve membranlar bu süreyle hazırlanmıştır. 1093-1080 cm^{-1} aralığındaki C-OH ve C-O piklerinin nişasta ve PVA arasındaki güçlü hidrojen bağı etkileşimlerinden olup çapraz bağlandıklarını göstermektedir (Şekil 4.36) [184].

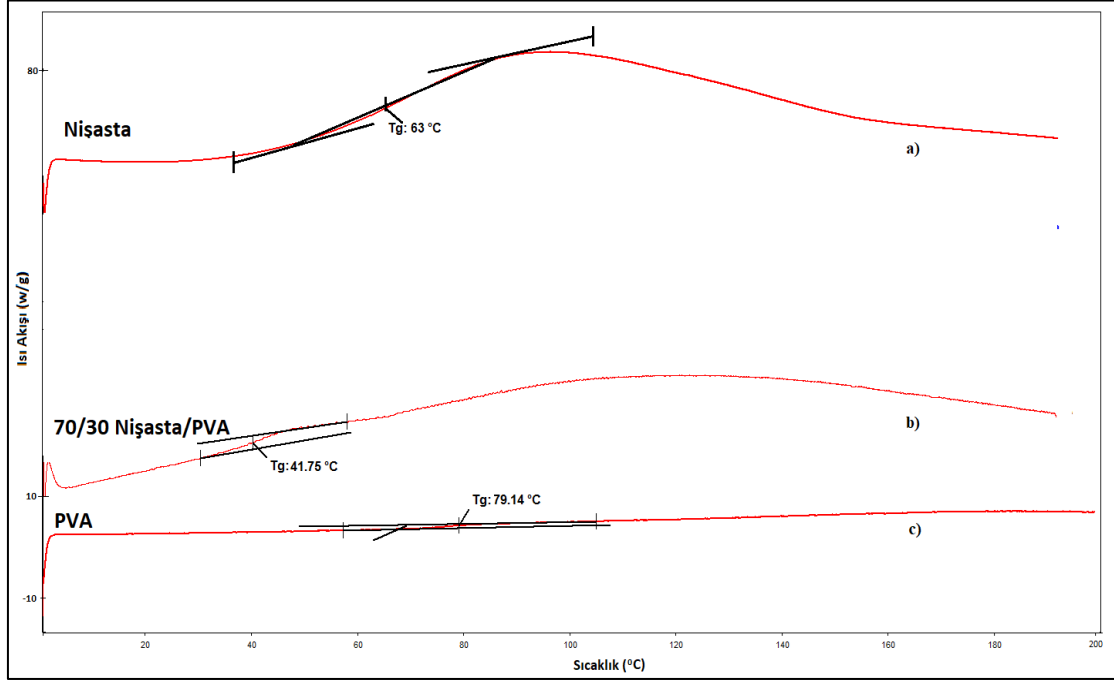


Şekil 4.37. 70/30 Nişasta/PVA membranlarının besleme çözeltisinden etkilenme analizi için FTIR spektrumları

Şekil 4.37’de 70/30 Nişasta/PVA (v/v) membranının besleme çözeltisinden etkilenmesini incelemek amacıyla, a) %5 (m/m) aseton çözeltisinde bekletilmiş b) saf suda bekletilmiş membranların FTIR spektrumlarıdır. Spektrumlardan da görüldüğü gibi yapıda her

hangi bir değişiklik olmamış ve hazırlanan membranların tekrarlı kullanıma elverişli olduğu sonucuna varılmıştır.

4.3.3. Hazırlanan membranların DSC eğrileri



Şekil 4.38. a) Nişasta, b)70/30 Nişasta/PVA, c)PVA DSC termogramları

Şekil 4.38’de nişasta için camsı geçiş sıcaklığı T_g : 63°C, 70/30 Nişasta/PVA membranında ise T_g : 41,76°C, PVA membranı için ise T_g : 79,14 olarak bulunmuştur. Literatürde mısır nişastasının T_g değerini 66°C [186] olarak, PVA’nın T_g değerini 80°C – 152°C olarak belirtmişlerdir [187]. Nişasta sarmal yapıya sahip olan bir polimer oldupundan sterik engelli yapıli nedeniyle özellikle PVA dan daha düşük tg değerine sahiptir. PVA ise doğrusal zincirleri ile nişasta sarmalları arasında yer aldığından zincirleri arasında ikincil etkileşimi azalı. Dolayısıyla nişasta/PVA için gerek nişasta gerekse de PVA dan daha düşük T_g elde edilmiş olmasının hazırlanan membranların yapısı dikkate alındığında uyumlu oldu pu düşünölmektedir.



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Nişasta/PVA, Nişasta/PVA/n-Ag, Nişasta/PVA/GO membranları kullanılarak EV yöntemi ile aseton/su karışımlarının ayrılması için yapılan çalışmalar sonucunda;

1. Membran kalınlığının 110-200 μm aralığında artırılmasıyla akı değerinin arttığı, su seçicilik değerinin ise azaldığı belirlendi. En uygun membran kalınlığı 140 μm olarak seçildi.
2. Farklı oranlarda Nişasta/PVA (v/v) membranları hazırlandı ve artan nişasta miktarı ile akının azaldığı, su seçiciliği değerinin ise arttığı belirlendi. Doğal bir polimer olan nişasta oranının fazla olması tercih edildiğinden nişasta/PVA (v/v) oranının 70/30 olarak seçildi.
3. Sıcaklık artışı ile akı değerlerinin artmasına karşılık su seçiciliğinin azaldığı belirlenmiştir. En uygun çalışma sıcaklığı olarak 40°C belirlenmiştir.
4. Membranlardan aktarımın Arrhenius tipi davranış gösterdiği ve aktarım aktivasyon enerjisinin 70/30 (v/v) nişasta/PVA membranlar için 94,6 kJ mol⁻¹ olduğu belirlendi.
5. Nişasta/PVA/n-Ag kompozit membranları kullanılarak akı ve seçiciliğe n-Ag katkı miktarı araştırıldı. Artan n-Ag miktarı ile akının arttığı su seçiciliğinin azaldığı belirlenmiştir. n-Ag katkısı arttıkça membranda aseton ayırma performansının arttığı ve %10 n-Ag katkılı 70/30 Nişasta/PVA membranında asetonun suya göre yaklaşık 5 kat fazla aktarım olduğu belirlendi. %5 (m/m) derişimli aseton-su çözeltileri için suya karşı en yüksek seçici geçirgenlik %1 oranında n-Ag içeren membranlarla elde edilmiştir.
6. Nişasta/PVA/GO kompozit membranları kullanılarak akı ve seçiciliğe GO katkı miktarı araştırıldı ve artan GO miktarı ile akının arttığı su seçiciliğinin azaldığı belirlenmiştir. Artan GO miktarı ile akının arttığı su seçiciliğinin azaldığı belirlenmiştir. %10 GO katkılı 70/30 Nişasta/PVA membranında asetonun suya göre yaklaşık 1,8 kat fazla ayırdığı tespit edilmiştir. %5 (m/m) derişimli aseton-su çözeltileri için suya karşı en yüksek seçici geçirgenlik %1 oranında GO içeren membranlarla elde edilmiştir.
7. Nişasta/PVA/n-Ag ve nişasta/PVA/GO membranlardan aseton-su aktarımına, aseton-su çözeltilerinin derişiminin etkisi araştırıldı. Besleme çözeltisindeki aseton miktarı arttırıldıkça akı değerlerinin arttığı suya karşı seçicilik değerlerinin ise azaldığı görülmüştür.

8. %0,5 derişimindeki aseton-su karışımlarında %10 n-Ag katkılı membranın suyu asetona kıyasla 335 kat daha fazla ayırabildiğı, %10 GO katkılı membranın ise 303 kat fazla ayırabildiğı ve düşük derişimlerde yüksek ayırma elde edildiğı belirlenmiştir.
9. Yapılan çalışmada hazırlanan nişasta/PVA membranlarla aseton–su karışımlarının ayrılmasında en yüksek aseton seçiciliğı %10 oranında n-Ag içeren nişasta/PVA/n-Ag kompozit membranlarla elde edilmiş, suya karşı seçici geçirgenlik %3 (m/m) derişimli aseton-su çözeltileri için elde edilirken bu çözeltilerin evapomasyonu sonrasında elde edilen ürünlerdeki su yüzdesinin 99,7 olduğu belirlenmiştir.
10. Doğa ile uyumlu malzemeden biri olan nişasta bazlı membranların evapomasyon işleminde kullanılmak üzere yine biyolojik uyumlu PVA ile desteklenerek aseton-su karışımlarından asetonun uzaklaştırılmasında kullanılabileceğı belirlenmiştir. Hazırlanan membranların gözeneksiz membranlar olduğu SEM analizleri sonucunda belirlenmiş, evapomasyon işlemleri sonrasında membran yapısında bir bozulma olmadığı FTIR analizleri ile tespit edilmiştir.
11. Sunulan çalışma ile hazırlanan nişasta temelli membranlar, farklı membran proseslerinde de kullanılabilecek alternatif bir malzeme olacaktır. Bu çalışma ile elde edilen veriler iki farklı bildiri şeklinde iki uluslararası kongrede sunulmuştur. Literatürde nişasta/PVA membranlarla ilgili çalışmalar bulunmakla birlikte sunulan bu tez çalışmasında n-Ag ve GO katkılı kompozit membranlar hazırlanmış, hazırlanan membranların geçirgenlik özellikleri aseton su karışımları ve EV yöntemi kullanılarak ilk kez çalışılmıştır. Tez çalışmasından elde edilen veri ve sonuçlarla en az iki uluslararası makale yapılması planlanmaktadır.

KAYNAKLAR

1. Hacıoğlu Deniz, M. (2009). Sanayileşme perspektifinde kentleşme ve çevre ilişkisi. *İstanbul Üniversitesi Edebiyat Fakültesi Coğrafya Bölümü Coğrafya Dergisi*, 19, 95-105.
2. Kreuzberg, H. (2001). *Indoor Air Quality: Sampling Methodologies*. New York: CRS Pres, 133-165.
3. Vural, N. (2005). *Toksikoloji*. Ankara: Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları, 1-5.
4. Güzel, B., Canlı O., ve Öktem Olgun E. (2018). Sularda bulunan uçucu organik bileşikler ve sağlığa etkileri. *Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 7(2), 277–290.
5. Li, S., Qin, F., Qin, P., Karim, M., and Tan, T. (2013). Preparation of PDMS membrane using water as solvent for pervaporation separation of butanol–water mixture. *Green Chemistry*, 15(8), 2180.
6. Spicer, C. W., Gordon, S. M., Holdren, M. W., Kelly, T. J., and Mukond, R. (2002). *Hazardous Air Pollutant Handbook: Measurements*. Florida: CRC Pres, 11-13.
7. Türe, A. G. (2015). *Sulu Ortamlardaki Bazı Uçucu Organik Bileşiklerin Kaliksarenler Kullanılarak Algılanma Özelliklerinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 26-27.
8. Yılmaz, D. (2006). *Bazı Uçucu Organik Bileşiklerin Absorpsiyonla Giderimi*. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 13.
9. Darçın, P., Balanlı, A. (2018). Examination of volatile organic compounds from building products in terms of building biology. *Megaron/Yıldız Technical University, Faculty of Architecture E-Journal*, 13(4), 597-607.
10. Heinsohn, R. J., Kabel, R. L. (1999). *Sources and Control of Air Pollution*. New Jersey: Prentice-Hall, 696.
11. Bunyakan, C., Tatreeontreechai, R., and Prakailertlak, N. (2002). Effect of 1-hexadecanol on mass transfer coefficients for evaporation of water and volatile organic compounds from water at constant temperature. *Songklanakarin Journal of Science and Technology*, 24(1), 65-75.
12. Huang, Y., Ho, S., Lu, Y., Niu, R., Xu, L., Cao, J., and Lee, S. (2016). Removal of indoor volatile organic compounds via photocatalytic oxidation: a short review and prospect. *Molecules*, 21(1), 56-76.
13. Yeo, B., Goh, S., Zhang, J., Livingston, A., and Fane, A. (2015). Novel MBRs for the removal of organic priority pollutants from industrial wastewaters: a review. *Journal of Chemical Technology Biotechnology*, 90(11), 1949-1967.

14. Chao, C., Chan, G. (2001). Quantification of indoor vocs in twenty mechanically ventilated buildings in Hong Kong. *Atmospheric Environment*, 35, 5895-5915.
15. Hansen, H., Wilbur, S. (1994). *Toxicological Profile for Acetone*. Atlanta: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1-9.
16. Khan, F., Ghoshal, A. (2000). Removal of volatile organic compounds from polluted air. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 13(6), 527-545.
17. Nigiz, F., Hilmioglu, N. (2017). Removal of acetone from wastewater by POSS loaded PDMS membrane. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, 61(3), 163-170.
18. Xia, Y., Xia, L., Liu, Y., Yang, T., Deng, J., and Dai, H. (2018). Concurrent catalytic removal of typical volatile organic compound mixtures over Au-Pd/ α -MnO₂ nanotubes. *Journal of Environmental Sciences*, 64, 276-288.
19. Veli, S., Alyüz, B., (2006). İç ortam havasında bulunan uçucu organik bileşikler ve sağlık üzerine etkileri. *Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 7(2), 109–1.
20. Kajama, M., Nwogu, N., and Gobina, E. (2015). Volatile organic compounds destruction by catalytic oxidation for environmental applications. *International Journal of Environmental and Ecological Engineering*, 9(6), 635-638.
21. Karadağ, Ö. (2005). Solvent nedenli sağlık risklerinin yönetimi. *Türk Tabipleri Birliği Mesleki Sağlık ve Güvenlik Dergisi*, 24, 21-27.
22. Kalafatoğlu, E., Örs, N., ve Özdemir, S. (2000). Uçucu organik bileşiklerin teknolojik ve ekonomik açıdan optimum geri kazanılması ve çevreye zararsız duruma getirilmesi. *Aritım Dünyası*, 18, 38-50.
23. Albishri, H., Mahmoud, M. (2013). Solid-Phase removal of dissolved organic species from water and identification by GC-MS. *Clean Soil Air Water*, 41(8), 773-779.
24. Yang, K., Xue, F., Sun, Q., Yue, R., and Lin, D. (2013). Adsorption of volatile organic compounds by metal-organic frameworks MOF-177. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(4), 713-718.
25. Lee, D., Kim, J., and Lee, C. (2011). Adsorption and thermal regeneration of acetone and toluene vapors in dealuminated Y-zeolite bed. *Separation and Purification Technology*, 77(3), 312-324.
26. Lee, D., Han, Y., and Lee, C. (2012). Steam regeneration of acetone and toluene in activated carbon and dealuminated Y-zeolite beds. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 29(9), 1246-1252.
27. Zhang, D., Cao, J., Wu, G., and Cui, L. (2018). Dynamic adsorption model fitting studies of typical VOCs using commercial activated carbon in a fixed bed. *Water Air Soil Pollution*, 229(6), 178-188.

28. Padalkar, A., Kumar, R. (2018). Removal mechanisms of volatile organic compounds (VOCs) from effluent of common effluent treatment plant (CETP). *Chemosphere*, 199, 569-584.
29. Poddar, T., Majumdar, S., and Sirkar, K. (1996). Removal of VOCs from air by membrane-based absorption and stripping. *Journal Of Membrane Science*, 120(2), 221-237.
30. Vanek, T., Halecky, M., Paca, J., Zapotocky, L., Gelbicova, T., Vadkertiova, R., Kozliak, E., and Jones, K. (2015). A two-stage combined trickle bed reactor/biofilter for treatment of styrene/acetone vapor mixtures. *Journal of Environmental Science And Health*, 50(11), 1148-1159.
31. Bruneel, J., Walgraeve, C., Mukurarinda, J., Boon, N., and Langenhove, H. (2018). Biofiltration of hexane, acetone and dimethyl sulphide using wood, compost and silicone foam. *Journal of Chemical Technology Biotechnology*, 93(8), 2234-2243.
32. Liu, J., Ma, W. (2011). Odor and VOCs removal in wastewater treatment plant by a two-stage biofilter. *Energy Procedia*, 11, 2553-2560.
33. Balasubramanian, P., Philip, L., and Bhallamudi, S. (2012). Biotrickling filtration of VOC emissions from pharmaceutical industries. *Chemical Engineering Journal*, 209, 102-112.
34. Balasubramanian, P., Philip, L., and Bhallamudi, S. (2012). Biotrickling filtration of complex pharmaceutical VOC emissions along with chloroform. *Bioresource Technology*, 114, 149-159.
35. Babar, Z., Shareefdeen, Z. (2013). Management and control of air emissions from electronic industries. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 16(1), 69-77.
36. Priya, V., Philip, L. (2015). Treatment of volatile organic compounds in pharmaceutical wastewater using submerged aerated biological filter. *Chemical Engineering Journal*, 266, 309-319.
37. Sivachandiran, L., Thevenet, F., Gravejat, P., and Rousseau, A. (2013). Isopropanol saturated TiO₂ surface regeneration by non-thermal plasma: Influence of air relative humidity. *Chemical Engineering Journal*, 214, 17-26.
38. Offeman, R., Ludvik, C. (2011). Poisoning of mixed matrix membranes by fermentation components in pervaporation of ethanol. *Journal of Membrane Science*, 367(1-2), 288-295.
39. Zhan, X., Lu, J., Tan, T., and Li, J. (2012). Mixed matrix membranes with HF acid etched ZSM-5 for ethanol/water separation: Preparation and pervaporation performance. *Applied Surface Science*, 259, 547-556.
40. Ji, L., Shi, B., and Wang, L. (2015). Pervaporation separation of ethanol/water mixture using modified zeolite filled PDMS membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(17), 41897-41906.

41. Offeman, R., Ludvik, C. (2011). A novel method to fabricate high permeance, high selectivity thin-film composite membranes. *Journal of Membrane Science*, 380(1-2), 163-170.
42. Ohshima, T., Kogami, Y., Miyata, T., and Uragami, T. (2005). Pervaporation characteristics of cross-linked poly(dimethylsiloxane) membranes for removal of various volatile organic compounds from water. *Journal of Membrane Science*, 260(1-2), 156-163.
43. Yeom, C., Lee, S., Lee, J., and Song, H. (2002). Modeling and evaluation of boundary layer resistance at feed in the permeation of VOC/N₂ mixtures through PDMS membrane. *Journal of Membrane Science*, 204(1-2), 303-322.
44. Park, Y., Yeom, C., Kim, B., Suh, J., Hong, J., Lee, J., and Joo, H. (2008). Quantitative evaluation of concentration polarization in the permeation of VOCs/water mixtures through PDMS membrane using model equation. *Desalination*, 233(1-3), 303-309.
45. Oh, H., Song, K., Lee, K., and Rim, J. (2001). Prediction of sorption and flux of solvents through PDMS membrane. *Polymer*, 42(14), 6305-6312.
46. Sommer, S., Melin, T. (2004). Design and optimization of hybrid separation processes for the dehydration of 2-propanol and other organics. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 43(17), 5248-5259.
47. Mixa, A., Staudt, C. (2008). Membrane-based separation of phenol/water mixtures using ionically and covalently cross-linked ethylene-methacrylic acid copolymers. *International Journal of Chemical Engineering*, 2008, 1-12.
48. Durka, M., Houten, R., and Stefanidis, G. (2014). Application of microwave heating to pervaporation: a case study for separation of ethanol–water mixtures. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 81, 35-40.
49. Sajjan, A., Kumar, B., Kittur, A., and Kariduraganavar, M. (2013). Development of novel grafted hybrid PVA membranes using glycidyltrimethylammonium chloride for pervaporation separation of water–isopropanol mixtures. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(2), 427-437.
50. Moussa, M., Souchon, I., and Athes, V. (2015). Pervaporative dehydration of binary ethanol/water and ternary ethanol/water/methanol mixtures using a methylated silica membrane: a mechanistic approach. *Separation Science and Technology*. 50(17), 2708-2716.
51. Tsai, H., Chen, W., Kuo, C., Lee, K., and Lai, J. (2008). Study on the pervaporation performance and long-term stability of aqueous iso-propanol solution through chitosan/polyacrylonitrile hollow fiber membrane. *Journal of Membrane Science*, 309(1-2), 146-155.
52. Luo, Y., Tan, S., Wang, H., Wu, F., Liu, X., Li, L., and Zhang, Z. (2008). PPMS composite membranes for the concentration of organics from aqueous solutions by pervaporation. *Chemical Engineering Journal*, 137(3), 496-502.

53. Flynn, E., Keane, D., Holmes, J., and Morris, M. (2012). Unusual trend of increasing selectivity and decreasing flux with decreasing thickness in pervaporation separation of ethanol/water mixtures using sodium alginate blend membranes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 370(1), 176-182.
54. Liu, G., Wei, W., Wu, H., Dong, X., Jiang, M., and Jin, W. (2011). Pervaporation performance of PDMS/ceramic composite membrane in acetone butanol ethanol (ABE) fermentation–PV coupled process. *Journal of Membrane Science*, 373(1-2), 121-129.
55. Marjani, A., Mohammadi, M., Pelalak, R., Moradi, S. (2013). Ethanol purification using polyamide-carbon nanotube composite membranes. *Polymer Engineering and Science*, 54(4), 961-968.
56. Das, S., Banthia, A., and Adhikari, B. (2006). Removal of chlorinated volatile organic contaminants from water by pervaporation using a novel polyurethane urea–poly (methyl methacrylate) interpenetrating network membrane. *Chemical Engineering Science*, 61(19), 6454-6467.
57. Sun, D., Li, B., and Xu, Z. (2013). Preparation and characterization of poly(dimethylsiloxane)-polytetrafluoroethylene (PDMS-PTFE) composite membrane for pervaporation of chloroform from aqueous solution. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 30(11), 2059-2067.
58. Ohshima, T., Kogami, Y., Minakuchi, M., Miyata, T., and Uragami, T. (2006). Pervaporation properties of crosslinked poly(dimethylsiloxane) membranes for the removal of hydrocarbons from water. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 44(15), 2079-2090.
59. Zhen, H., Jang, S., Teo, W., and Li, K. (2005). Modified silicone-PVDF composite hollow-fiber membrane preparation and its application in VOC separation. *Journal of Applied Polymer Science*, 99(5), 2497-2503.
60. Greer, D., Ozcam, A., and Balsara, N. (2015). Pervaporation of organic compounds from aqueous mixtures using polydimethylsiloxane-containing block copolymer membranes. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 61(9), 2789-2794.
61. Kujawska, A., Kujawski, J., Bryjak, M., and Kujawski, W. (2015). Removal of volatile organic compounds from aqueous solutions applying thermally driven membrane processes. 1. thermopervaporation. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 94, 62-71.
62. Zhang, Y., Benes, N., and Lammertink, R. (2016). Performance study of pervaporation in a microfluidic system for the removal of acetone from water. *Chemical Engineering Journal*, 284, 1342-1347.
63. Olukman, M., Şanlı, O. (2015). A novel in situ synthesized magnetite containing acrylonitrile and 2-hydroxyethyl methacrylate grafted poly(vinyl alcohol) nanocomposite membranes for pervaporation separation of acetone/water mixtures. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 98, 60-70.

64. Kujawska, A., Kujawski, J., Bryjak, M., Cichosz, M., Kujawski, W. (2016). Removal of volatile organic compounds from aqueous solutions applying thermally driven membrane processes. 2. air gap membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, 499, 245-256.
65. Zhou, H., Su, Y., Chen, X., and Wan, Y. (2011). Separation of acetone, butanol and ethanol (ABE) from dilute aqueous solutions by silicalite-1/PDMS hybrid pervaporation membranes. *Separation and Purification Technology*, 79(3), 375-384.
66. Li, S., Qin, F., Qin, P., Karim, M., and Tan, T. (2013). Preparation of PDMS membrane using water as solvent for pervaporation separation of butanol–water mixture. *Green Chemistry*, 15(8), 2180-2190.
67. Kujawski, W., Warszawski, A., Ratajczak, W., Porebski, T., Capała, W., and Ostrowska, I. (2004). Application of pervaporation and adsorption to the phenol removal from wastewater. *Separation and Purification Technology*, 40(2), 123-132.
68. Olukman, M., Şanlı, O., and Solak, E. (2015). Synthesis of magnetite in poly(vinyl alcohol) matrix and its use in separation of acetone/water mixtures via pervaporation, vapor permeation with and without temperature difference methods. *Vacuum*, 120, 107-115.
69. Khoonsap, S., Supanchaiyamat, N., Hunt, A., Klinsrisuk, S., and Amnuaypanich, S. (2015). Improving water selectivity of poly (vinyl alcohol) (PVA) – Fumed silica (FS) nanocomposite membranes by grafting of poly (2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) on fumed silica particles. *Chemical Engineering Science*, 122, 373-383.
70. Koch, K., Gorak, A. (2014). Pervaporation of binary and ternary mixtures of acetone, isopropyl alcohol and water using polymeric membranes: experimental characterisation and modelling. *Chemical Engineering Science*, 115, 95-114.
71. Solak, E., Kahya, S., and Şanlı, O. (2011). Separation characteristics of acetone/water mixtures through sodium alginate/poly(vinyl pyrrolidone) membranes by vapor permeation and vapor permeation with temperature difference methods. *Desalination and Water Treatment*, 31(1-3), 291-295.
72. Ma, Y., Hou, G., and Xin, B. (2017). Green process innovation and innovation benefit: the mediating effect of firm image. *Sustainability*, 9(10), 1778-1793.
73. Ma, Y., Yin, Q., Pan, Y., Cui, W., Xin, B., and Rao, Z. (2018). Green product innovation and firm performance: assessing the moderating effect of novelty-centered and efficiency-centered business model design. *Sustainability*, 10(6), 1843-1856.
74. Berrone, P., Fosfuri, A., Gelabert, L., and Mejia, L. (2013). Necessity as the mother of ‘green’ inventions: institutional pressures and environmental innovations. *Strategic Management Journal*, 34(8), 891-909.
75. Gupta, M., Sengupta, R. (2013). Energy savings potential and policy for energy conservation in selected indian manufacturing industries. *Review of Market Integration*, 5(3), 363-388.

76. Patel, D., Kellici, S., and Saha, B. (2014). Green process engineering as the key to future processes. *Processes*, 2(1), 311-332.
77. Akikusa, N., Kurokawa, H. (2003). *Fujitsu Group Sustainability Report*. Kawasaki: Sustainable Development Planning Division, Corporate Environmental Affairs Group, Fujitsu Ltd., 27.
78. Asman, G. (2015). *Sentetik Membranlar*. Ankara: Palme, 11-56.
79. Salt, Y., Dinçer, S. (2006). An option for special separation operations: membrane processes. *Sigma Journal of Engineering and Natural Sciences*, 24(4), 1-23.
80. Asman, G. (2000). *Asetik Asit-Su Karışımlarının Poli(Vinil-Alkol), Poli(Vinil Alkol)/Poli(Akrilik Asit), Poli(Vinil Alkol-G-4-Vinil Piridin) Membranlar Kullanılarak Ayrılması*. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 6-9.
81. Kondolot Solak, E. (2005). *Dimetilformamit/Su Karışımlarının Sodyum Aljinat, Sodyum Aljinat/Poli(Vinil Prolidon) ve (N-Vinil-2-Pirolidon)-Aşı-Sodyum Aljinat Membranlar Kullanılarak Ayrılması*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 20-23.
82. Kumar, P., Anilkumar, S., Varughese, K., and Thomas, S. (2012). Separation of n-hexane/acetone mixtures by pervaporation using high density polyethylene/ethylene propylene diene terpolymer rubber blend membranes. *Journal of Hazardous Materials*, 199, 336-342.
83. Bungay, P., Lonsdale, H., and Pinho, M. (1986). *Synthetic Membranes: Science, Engineering and Applications*. Hollanda: D. Reidel Publishing Company, 3-42.
84. Nunes, S., Peinemann, K. (2006). *Membrane Technology in the Chemical Industry*. Weinheim: Wiley, 15-23.
85. Ramaiah, K., Satyasri, D., Sridhar, S., and Krishnaiah, A. (2013). Removal of hazardous chlorinated VOCs from aqueous solutions using novel ZSM-5 loaded PDMS/PVDF composite membrane consisting of three hydrophobic layers. *Journal of Hazardous Materials*, 261, 362-371.
86. Mousavinezhad, S., Mousavi, S., and Saljoughi, E. (2019). Preparation and characterization of styrene-butadiene-styrene membrane incorporated with graphene nanosheets for pervaporative removal of 1,2,4-trimethylbenzene from water. *Journal of Hazardous Materials*, 378, 120689-120698.
87. Chovau, S., Dobrak, A., Figoli, A., Galiano, F., Simone, S., Drioli, E., Sikdar, S., and Bruggen, B. (2010). Pervaporation performance of unfilled and filled PDMS membranes and novel SBS membranes for the removal of toluene from diluted aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 159(1-3), 37-46.
88. Friess, K., Hynek, V., Sipek, M., Kujawski, W., Vopicka, O., Zgazar, M., and Kujawski, M. (2011). Permeation and sorption properties of poly(ether-block-amide) membranes filled by two types of zeolites. *Separation and Purification Technology*, 80(3), 418-427.

89. Yi, S., Wan, Y. (2017). Volatile organic compounds (VOCs) recovery from aqueous solutions via pervaporation with vinyltriethoxysilane-grafted-silicalite-1/polydimethylsiloxane mixed matrix membrane. *Chemical Engineering Journal*, 313, 1639-1646.
90. Uragami, T., Saito, M. (1989). Studies on syntheses and permeabilities of special polymer membranes analysis of permeation and separation characteristics and new technique for separation of aqueous alcoholic solutions through alginic acid membranes. *Separation Science and Technology*, 24 (7-8), 541-554.
91. Yeang, Q., Zein, S., Sulong, A., and Tan, S. (2013). Comparison of the pervaporation performance of various types of carbon nanotube-based nanocomposites in the dehydration of acetone. *Separation and Purification Technology*, 107, 252-263.
92. Li, Y., Jia, H., Cheng, Q., Pan, F., and Jiang, Z. (2011). Sodium alginate–gelatin polyelectrolyte complex membranes with both high water vapor permeance and high permselectivity. *Journal of Membrane Science*, 375(1-2), 304-312.
93. Asman, G., Şanlı, O. (2006). Separation characteristics of acetic acid–water mixtures by using poly(vinyl alcohol-g-4-vinyl pyridine) membranes by pervaporation and temperature difference evaporation techniques. *Journal of Applied Polymer Science*, 100(3), 2030-2039.
94. Asman, G., Şanlı, O. (2006). Separation of acetic acid-water mixtures through poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic acid) alloy membranes by using evaporation and temperature difference evaporation methods. *Separation Science and Technology*, 41(6), 1193-1209.
95. Lomba, L., Zuriaga, E., and Giner, B. (2019). Solvents derived from biomass and their potential as green solvents. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 18, 51-56.
96. Li, C. (2008) Green chemistry, green solvents, and free radical reactions in aqueous media. (2008). *Green Chemistry*, 10(2), 151-152.
97. Nguyen, P., Nguyen, T., Nguyen, V., Dang, D., Le, H., Wei, T., and Tran, P. (2019). Application of deep eutectic solvent from phenol and choline chloride in electrolyte to improve stability performance in dye-sensitized solar cells. *Journal of Molecular Liquids*, 277, 157-162.
98. Martins, P., Rosso, V. (2016). Thermal and light stabilities and antioxidant activity of carotenoids from tomatoes extracted using an ultrasound-assisted completely solvent-free method. *Food Research International*, 82, 156-164.
99. Sarwono, A., Man, Z., Idris, A., Nee, T., Muhammad, N., Khan, A., and Ullah, Z. (2018). Alkyd paint removal: ionic liquid vs volatile organic compound (VOC). *Progress in Organic Coatings*, 122, 79-87.
100. Niguez, D., Khazaeli, P., Alonso, D., and Guillena, G. (2018). Deep eutectic mixtures as reaction media for the enantioselective organocatalyzed α -amination of 1,3-dicarbonyl compounds. *Catalysts*, 8(5), 217-228.

101. Herrmann, J. (2010). Environmental photocatalysis: perspectives for China. *Science China Chemistry*, 53(9), 1831-1843.
102. Hill, J., Kumar, D., Verma, R. (2013). Challenges for chemical education: engaging with green chemistry and environmental sustainability. *Journal of the American Institute of Chemists*, 86(1), 24-31.
103. Gülten, Ş. (2018). Yeşil kimya ölçümleri: katalizörlü ve katalizörsüz reaksiyon şartlarında sentezlenmiş biginelli bileşiklerinin yeşil kimya ölçümlerinin hesaplanması. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 14, 61-69.
104. Herraiez, D., Lliso, I., Pastor, A., Guardia, M. (2012). Green determination of the presence of volatile organic compounds in vehicle repair shops through passive sampling. *Talanta*, 98, 40-48.
105. Gercek, Z. (2012). The new color of chemistry: green chemistry. *Journal of Higher Education And Science*, 2(1), 50-53.
106. Yoruç, A., Uğraşkan, V. (2017). Green Polymers and Applications. *Afyon Kocatepe University Journal of Sciences and Engineering*, 17(1), 318-337.
107. Hamamcı, B., Çiftçi, M., ve Aktaş, T. (2018). Yeşil kompozitlerde biyopolimerlerin kullanımının önemi. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, 8(1), 12-24.
108. Mansouri, J., Fane, A. (1999). Osmotic distillation of oily feeds. *Journal of Membrane Science*, 153, 103-120.
109. Kenawy, E., Kamoun, E., Eldin, M., and Meligy, M. (2014). Physically crosslinked poly(vinyl alcohol)-hydroxyethyl starch blend hydrogel membranes: Synthesis and characterization for biomedical applications. *Arabian Journal of Chemistry*, 7(3), 372-380.
110. Morgado, P., Lisboa, P., Ribeiro, M., Miguel, S., Simoes, P., Correia, I., and Ricardo, A. (2014). Poly(vinyl alcohol)/chitosan asymmetrical membranes: highly controlled morphology toward the ideal wound dressing. *Journal of Membrane Science*, 469, 262-271.
111. McNamee, C., Sato, Y., Wiege, B., Furikado, I., Marefati, A., Nylander, T., Kappl, M., and Rayner, M. (2018). Rice starch particle interactions at air/aqueous interfaces-effect of particle hydrophobicity and solution ionic strength. *Frontiers in Chemistry*, 6, 139-154.
112. Gordillo, C., Valencia, G., Zapata, R., and Henao, A. (2014). Physicochemical characterization of arrowroot starch (*maranta arundinacea* linn) and glycerol/arrowroot starch membranes. *International Journal of Food Engineering*, 10(4), 727-735.
113. Masclaux, C., Gouanve, F. and, Espuche, E. (2010). Experimental and modelling studies of transport in starch nanocomposite films as affected by relative humidity. *Journal of Membrane Science*, 363(1-2), 221-231.

114. Ahmad, Z., Hermain, H., and Razak, N. (2015). Mechanical and physical properties of sago starch/halloysite nanocomposite film. *Advanced Materials Research*, 1115, 394-397.
115. Wojciech, B., Celinska, E., Dembczynski, R., Szymanowska, D., Nowacka, M., Jesionowski, T., and Grajek, W. (2013). Cross-flow microfiltration of fermentation broth containing native corn starch. *Journal of Membrane Science*, 427, 118-128.
116. Kim, H., Park, S., and Lim, S. (2015). Preparation, characterization and utilization of starch nanoparticles. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 126, 607-620.
117. Moazzen, N., Khanmohammadi, M., Garmarudi, A., Kazemipour, M., and Dogaheh, M. (2019). Optimization and infrared spectrometric evaluation of the mechanical properties of PLA-based biocomposites. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 56(1), 17-25.
118. Bidzinska, E., Michalec, M., and Pawcenis, D. (2015). Effect of thermal treatment on potato starch evidenced by EPR, XRD and molecular weight distribution. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 53(12), 1051-1056.
119. Djordjevic, S., Nikolic, L., Kovacevic, S., Miljkovic, M., and Djordjevic, D. (2013). Effect of various initiators on molar mass determination of hydrolyzed potato starch-acrylamide graft copolymers. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 19(4), 493-503.
120. Pica, M., Donnadio, A., Bianchi, V., Fop, S., and Casciola, M. (2013). Aminoalcohol functionalized zirconium phosphate as versatile filler for starch-based composite membranes. *Carbohydrate Polymers*, 97(1), 210-216.
121. Rodrigues, A., Emeje, M. (2012). Recent applications of starch derivatives in nanodrug delivery. *Carbohydrate Polymers*, 87(2), 987-994.
122. Hu, J., Cheng, F., Lin, Y., Zhao, K., and Zhu, P. (2016). Dissolution of starch in urea/NaOH aqueous solutions. *Journal of Applied Polymer Science*, 133(19), 43390-43397.
123. Harding, S., Adams, G. and Gillis, R. (2016). Molecular weight analysis of starches: Which technique?. *Starch - Starke*, 68(9-10), 846-853.
124. Sabate, A., Guilois, S., Jaillais, B., Colonna, P. (2010). Molecular size and mass distributions of native starches using complementary separation methods: asymmetrical flow field flow fractionation (A4F) and hydrodynamic and size exclusion chromatography (HDC-SEC). *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 399(4), 1493-1505.
125. Lin, A., Chang, Y., Chou, W., and Lu, T. (2011). Interference prevention in size-exclusion chromatographic analysis of debranched starch glucans by aqueous system. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(11), 5890-5898.
126. Bordenave, N., Janaswamy, S., and Yao, Y. (2014). Influence of glucan structure on the swelling and leaching properties of starch microparticles. *Carbohydrate Polymers*, 103, 234-243.

127. Ejiofor, J. (2015). Physico-chemical and pasting properties of starches from cassava, sweet potato and three leaf yam and their application in salad cream production. *International Journal of Biotechnology and Food Science*, 3(2), 23-30.
128. Wang, Y., Wang, L. (2000). Structures and properties of commercial maltodextrins from corn, potato, and rice starches. *Starch/Starke* 52 (8-9), 296–304.
129. Kadarkarainadar, M., Jawaid, M., and Asim, M. (2019). Corn and rice starch-based bio-plastics as alternative packaging materials. *Fibers*, 7(4), 32-45.
130. Sanyang, M., Ilyas, R., Sapuan, S., and Jumaidin, R. (2017). Sugar palm starch-based composites for packaging applications. M. Jawaid and K. Swain (Eds.). *Bionanocomposites for Packaging Applications*. Switzerland: Springer, 125-147.
131. Lu, D., Xiao, C., and Xu, S. (2009). Starch-based completely biodegradable polymer materials. *Express Polymer Letters*, 3(6), 366-375.
132. Giri, P., Tambe, C., and Narayan, R. (2018). Using reactive extrusion to manufacture greener products: from laboratory fundamentals to commercial scale. A. Ayoub and L. Lucia (Eds.). *Biomass Extrusion and Reaction Technologies: Principles to Practices and Future Potential*. Washington: American Chemical Society, 1-23.
133. Herceg, I., Jambrak, A., Subaric, D., Brncic, M., Brncic, S., Badanjak, M., Tripalo, B., Jezek, D., Novotni, D., and Herceg, Z. (2010). Texture and pasting properties of ultrasonically treated corn starch. *Czech Journal of Food Sciences*, 28(2), 83-93.
134. Wu, X., Chang, Y., Fu, Y., Ren, L., Tong, J., and Zhou, J. (2016). Effects of non-solvent and starch solution on formation of starch nanoparticles by nanoprecipitation. *Starch-Starke*, 68(3-4), 258-263.
135. Hamilton, L., Kelly, C., and Fogarty, W. (1999). Purification and properties of the raw starch-degrading-amylase of *Bacillus*. *Biotechnology Letters*, 21. 111-115.
136. Yoon, S., Park, M., and Byun, H. (2012). Mechanical and water barrier properties of starch/PVA composite films by adding nano-sized poly(methyl methacrylate-co-acrylamide) particles. *Carbohydrate Polymers*, 87(1), 676-686.
137. Tang, S., Zou, P., Xiong, H., and Tang, H. (2008). Effect of nano-SiO₂ on the performance of starch/polyvinyl alcohol blend films. *Carbohydrate Polymers*, 72(3), 521-526.
138. Menchavez, R., Fuji, M., Shirai, T., and Kumazawa, T. (2014). Electrically conductive porous alumina/graphite composite synthesized by starch consolidation with reductive sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, 34(3), 717-729.
139. Pal, K., Banthia, A., and Majumdar, D. (2008). Effect of heat treatment of starch on the properties of the starch hydrogels. *Materials Letters*, 62(2), 215-218.
140. Lipnizki, F. (2010). Membrane process opportunities and challenges in the bioethanol industry. *Desalination*, 250(3), 1067-1069.

141. Batool, S., Hussain, Z., Niazi, M., Liaqat, U., and Afzal, M. (2019). Biogenic synthesis of silver nanoparticles and evaluation of physical and antimicrobial properties of Ag/PVA/starch nanocomposites hydrogel membranes for wound dressing application. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 52, 403-414.
142. Wang, Q., Hu, X., Du, Y., and Kennedy, J. (2010). Alginate/starch blend fibers and their properties for drug controlled release. *Carbohydrate Polymers*, 82(3), 842-847.
143. Chen, Q., Yu, H., Wang, L., Abidin, Z., Chen, Y., Wang, J., Zhou, W., Yang, X., Khan, R., Zhang, H., and Chen, X. (2015). Recent progress in chemical modification of starch and its applications. *Royal Society of Chemistry Advances*, 5(83), 67459-67474.
144. Pang, S., Chin, S., Tay, S., and Tchong, F. (2011). Starch–maleate–polyvinyl alcohol hydrogels with controllable swelling behaviors. *Carbohydrate Polymers*, 84(1), 424-429.
145. Alamaria, A., Nawawi, M., and Zamrud, Z. (in press). Sago/PVA blend membranes for the recovery of ethyl acetate from water. *Arabian Journal of Chemistry*.
146. Obaid, M., Tolba, G., Motlak, M., Fadali, O., Khalil, K., Almajid, A., Kim, B., and Barakat, N. (2015). Effective polysulfone-amorphous SiO₂ NPs electrospun nanofiber membrane for high flux oil/water separation. *Chemical Engineering Journal*, 279, 631-638.
147. Er, E., Çelikkan, H. (2014). An efficient way to reduce graphene oxide by water elimination using phosphoric acid. *Royal Society of Chemistry Advances*, 4(55), 29173-29179.
148. Gao, X., Jiang, D., Zhao, Y., Nagase, S., Zhang, S., and Chen, Z. (2011). Theoretical insights into the structures of graphene oxide and its chemical conversions between graphene. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 8(12), 2406-2422.
149. Shao, G., Lu, Y., Wu, F., Yang, C., Zeng, F., and Wu, Q. (2012). Graphene oxide: the mechanisms of oxidation and exfoliation. *Journal of Materials Science*, 47(10), 4400-4409.
150. Marcano, D., Kosynkin, D., Berlin, J., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L., Lu, W., and Tour, J. (2010). Improved synthesis of graphene oxide. *American Chemical Society Nano*, 4(8), 4806-4814.
151. Yang, S., Lei, P., Shan, Y., and Zhang, D. (2018). Preparation and characterization of antibacterial electrospun chitosan/poly (vinyl alcohol)/graphene oxide composite nanofibrous membrane. *Applied Surface Science*, 435, 832-840.
152. Chuang, W., Young, T., and Chiu, W. (2000). The effect of acetic acid on the structure and filtration properties of poly(vinyl alcohol) membranes. *Journal of Membrane Science*, 172(1-2), 241-251.

153. Deng, C., Zhang, J., Yu, X., Zhang, W., and Zhang, X. (2004). Determination of acetone in human breath by gas chromatography–mass spectrometry and solid-phase microextraction with on-fiber derivatization. *Journal of Chromatography B*, 810, 269–275.
154. Demir, H., Mobedi, M., and Ülkü, S. (2011). Microcalorimetric investigation of water vapor adsorption on silica gel. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 105(1), 375–382.
155. Solak, E., Şanlı, O. (2010). Use of sodium alginate-poly(vinyl pyrrolidone) membranes for pervaporation separation of acetone/water mixtures. *Separation Science and Technology*, 45(10), 1354–1362.
156. Kumar, H. (2005). A study of sorption/desorption and diffusion of substituted aromatic probe molecules into semi interpenetrating polymer network of polyurethane/polymethyl methacrylate. *Polymer*, 46(18), 7140–7155.
157. Chan, E., Young, A., Lee, J., Chung, J., and Stafford, C. (2012). Swelling of ultrathin crosslinked polyamide water desalination membranes. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 51(6), 385–391.
158. Thakur, G., Mitra, A., Rousseau, D., Basak, A., Sarkar, S., and Pal, K. (2010). Crosslinking of gelatin-based drug carriers by genipin induces changes in drug kinetic profiles in vitro. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 22(1), 115–123.
159. Ji, C., Xue, S., and Xu, Z. (2016). Novel swelling-resistant sodium alginate membrane branching modified by glycogen for highly aqueous ethanol solution pervaporation. *American Chemical Society Applied Materials Interfaces*, 8(40), 27243–27253.
160. Pandey, R., Shahi, V. (2013). Functionalized silica–chitosan hybrid membrane for dehydration of ethanol/water azeotrope: effect of cross-linking on structure and performance. *Journal of Membrane Science*, 444, 116–126.
161. Tomasik, P., Schilling, C. (1998). *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*. San Diego: Academic Press, 345–426.
162. Takeo, K., Kuge, T. (1971). Complexes of starchy materials with organic compounds part vi. X-ray diffraction of amylose-n-aliphatic ketone complexes. *Agricultural and Biological Chemistry*, 35(4), 537–542.
163. Ouellette, R., Rawn, J. (2014). *Organic Chemistry, Structure, Mechanism, and Synthesis*. San Diego: Elsevier, 601–603.
164. Ohwoavworhua, F. O., Osinowo, A. (2010). Preformulation studies and compaction properties of a new starch-based pharmaceutical aid, *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, 1(3), 225–270.
165. Tang, J., Sirkar, K., Majumdar, S. (2017). Pervaporative dehydration of concentrated aqueous solutions of selected polar organics by a perfluoropolymer membrane. *Separation and Purification Technology*, 175, 122–129.

166. Thorat, G., Gupta, S., and Murthy, Z. (2017). Synthesis, characterization and application of PVA/ionic liquid mixed matrix membranes for pervaporation dehydration of isopropanol. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 25(10), 1402-1411.
167. Galiano, F., Ghanim, A., Rashid, K., Marino, T., Simone, S., Alsahy, Q., and Figoli, A. (2019). Preparation and characterization of green polylactic acid (PLA) membranes for organic/organic separation by pervaporation. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 21(1), 109-120.
168. Liu, K., Fang, C., Li, Z., and Young, M. (2014). Separation of thiophene/n-heptane mixtures using PEBAX/PVDF-composited membranes via pervaporation. *Journal of Membrane Science*, 451, 24-31.
169. Pereira, C., Silva, V., Pinho, S., and Rodrigues, A. (2010). Batch and continuous studies for ethyl lactate synthesis in a pervaporation membrane reactor. *Journal of Membrane Science*, 361(1-2), 43-55.
170. Rachipudi, P., Kittur, A., Sajjan, A., Kamble, R., and Kariduraganavar, M. (2013). Solving the trade-off phenomenon in separation of water-dioxan mixtures by pervaporation through crosslinked sodium-alginate membranes with polystyrene sulfonic acid-co-maleic acid. *Chemical Engineering Science*, 94, 84-92.
171. Narkkun, T., Jenwiriyakul, W., and Amnuaypanich, S. (2017). Dehydration performance of double-network poly(vinyl alcohol) nanocomposite membranes (PVAs-DN). *Journal of Membrane Science*, 528, 284-295.
172. Cheviron, P., Gouanve, F., and Espuche, E. (2016). Preparation, characterization and barrier properties of silver/montmorillonite/starch nanocomposite films. *Journal of Membrane Science*, 497, 162-171.
173. Sharma, V., Yngard, R., Lin, Y. (2009). Silver nanoparticles: green synthesis and their antimicrobial activities. *Advances in Colloid and Interface Science*, 145(1-2), 83-96.
174. Hernandez, E., Soto, M., Vaca, F., Sanchez, R., Wong, D., Munoz, R., Lopez, L., Flores, L., Arredondo, J., Rangel, A., Prokhorov, E., Rivas, J., Sanchez, B., and Barcenas, G. (2017). Combined antibacterial/tissue regeneration response in thermal burns promoted by functional chitosan/silver nanocomposites. *International Journal of Biological Macromolecules*, 105, 1241-1249.
175. Liu, Q., Chen, N., Bai, S., and Li, W. (2018). Effect of silver nitrate on the thermal processability of poly(vinyl alcohol) modified by water. *Royal Society of Chemistry Advances*, 8(5), 2804-2810.
176. He, H., Cai, R., Wang, Y., Tao, G., Guo, P., Zuo, H., Chen, L., Liu, X., Zhao, P., and Xia, Q. (2017). Preparation and characterization of silk sericin/PVA blend film with silver nanoparticles for potential antimicrobial application. *International Journal of Biological Macromolecules*, 104, 457-464.
177. Chaudhari, S., Kwon, Y., Moon, M., Shon, M., Nam, S., and Park, Y. (2016). In situ generation of silver nanoparticles in poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic acid) polymer

- membranes in the absence of reducing agent and their effect on pervaporation of a water/acetic acid mixture. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 37(12), 1985-1991.
178. Premakshi, H., Sajjan, A., Kittur, A., and Kariduraganavar, M. (2014). Enhancement of pervaporation performance of composite membranes through in situ generation of silver nanoparticles in poly(vinyl alcohol) matrix. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(2), 41248-41259.
 179. Gautam, A., Ram, S. (2010). Preparation and thermomechanical properties of Ag-PVA nanocomposite films. *Materials Chemistry and Physics*, 119(1-2), 266-271.
 180. Selim, A., Valentinyi, N., Nagy, T., Toth, A., Fozér, D., Haaz, E., and Mizsey, P. (in press). Effect of silver-nanoparticles generated in poly (vinyl alcohol) membranes on ethanol dehydration via pervaporation. *Chinese Journal of Chemical Engineering*.
 181. Hieu, N., Anh, T., and Duy, N. (2016). Fabrication and characterization of graphene/graphene oxide based poly (vinyl alcohol) nanocomposite membranes for pervaporation dehydration of ethanol. *Can Tho University, Journal of Science*, 3, 36-45.
 182. Compton, O., Nguyen, S. (2010). Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: versatile building blocks for carbon-based materials. *Small*, 6(6), 711-723.
 183. Ceylan, S., Göktürk, D., Demir, D., Özdemir, M., and Bölgen, N. (2018). Comparison of additive effects on the PVA/starch cryogels: synthesis, characterization, cytotoxicity, and genotoxicity studies. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 67(14), 855-864.
 184. Zain, N., Suhaimi, M., and Idris, A. (2011). Development and modification of PVA-alginate as a suitable immobilization matrix. *Process Biochemistry*, 46(11), 2122-2129.
 185. Tamayo Marin, J., Londono, S., Delgado, J., Navia Porras, D., Valencia Zapata, M., Mina Hernandez, J., Valencia, C., and Grande Tovar, C. (2019). Biocompatible and antimicrobial electrospun membranes based on nanocomposites of chitosan/poly (vinyl alcohol)/graphene oxide. *International Journal of Molecular Sciences*, 20(12), 2987-2997.
 186. Beninca, C., Demiate, I., Lacerda, L., Filho C., Ionashiro, M., and Schnitzler, E. (2008). Thermal behavior of corn starch granules modified by acid treatment at 30 and 50°C. *Eclética Química*, 33(3), 13-18.
 187. Mohsin, M., Hossin, A. and Haik, Y. (2011). Thermomechanical properties of poly(vinyl alcohol) plasticized with varying ratios of sorbitol. *Materials Science and Engineering*, 528(3), 925-930.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : GÜLER, Esra
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 13.02.1991, Gerede
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0 (531) 494 15 06
 e-mail : esraguler061@gmail.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Bölümü	Devam ediyor
Lisans	Hacettepe Üniversitesi / Kimya Bölümü	2014
Lise	Hasan Sadri Yetmişbir Anadolu Lisesi	2008

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

1. Güler, E., Asman, G., (2016). *Separation of Organic Volatile Compounds from Water by Using Stach/PVA Membrane*. 1. International Black Sea Congress on Environmental Sciences' da sunuldu, Giresun.
2. Guler, E., Kondolot Solak, E., Asman, G., Akgül, S. (2017). *Sustainable Transdermal Release System for Naproxen*. International Congress of the New Approaches and Technologies for Sustainable Development, Isparta.
3. Guler, E., Asman, G., Berkkan, A., (2017). *The Use of Stach/PVA/Graphene oxide membranes for the separation of acetone-water mixtures by evaporation*. International Congress of the New Approaches and Technologies for Sustainable Development' de sunuldu, Isparta.

Hobiler

Sinema, Kitap Okuma, Doğa Kampı ve Yürüyüşü, Yüzme.



GAZİ GELECEKTİR..