

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**KİTOSANDAN HAZIRLANAN HİBRİD MEMBRANLARDA SU
VE UÇUCU ORGANİK MADDELERİN SORPSİYONU**

Cansu GÜLBAY

Yüksek Lisans Tezi

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Termodinamik ve Temel İşlemler

HAZİRAN 2022

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

**KİTOSANDAN HAZIRLANAN HİBRİD MEMBRANLARDA SU
VE UÇUCU ORGANİK MADDELERİN SORPSİYONU**

Tez Yazarı
Cansu GÜLBAY

Danışman
Prof. Dr. Cevdet AKOSMAN

HAZİRAN 2022
ELAZIĞ

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Başlığı: Kitosandan Hazırlanan Hibrid Membranlarda Su Ve Uçucu Organik Maddelerin Sorpsiyonu

Yazarı: Cansu GÜLBAY

İlk Teslim 26.05.2022

Savunma Tarihi: 29.06.2022

TEZ ONAYI

Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına göre hazırlanan bu tez aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından değerlendirilmiş ve akademik dinleyicilere açık yapılan savunma sonucunda OYBİRLİĞİ ile kabul edilmiştir.

Danışman:	Prof. Dr. Cevdet AKOSMAN Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi	<i>İmza</i> Onayladım
Başkan:	Prof. Dr. Filiz KAR Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi	Onayladım
Üye:	Doç. Dr. Hakan YOĞURTÇU Munzur Üniversitesi, Tunceli MYO	Onayladım

Bu tez, Enstitü Yönetim Kurulunun/...../20..... tarihli toplantısında tescillenmiştir.

İmza
Prof. Dr. Kürşat Esat ALYAMAÇ
Enstitü Müdürü

BEYAN

Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım “Kitosandan Hazırlanan Hibrid Membranlarda Su Ve Uçucu Organik Maddelerin Sorpsiyonu” Başlıklı Yüksek Lisans Tezimin içindeki bütün bilgilerin doğru olduğunu, bilgilerin üretilmesi ve sunulmasında bilimsel etik kurallarına uygun davrandığımı, kullandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi, maddi ve manevi desteği olan tüm kurum/kuruluş ve kişileri belirttiğimi, burada sunduğum veri ve bilgileri unvan almak amacıyla daha önce hiçbir şekilde kullanmadığımı beyan ederim.

29.06.2022

Cansu GÜLBAY



ÖNSÖZ

Pek çok endüstride, hem çözücü hem de reaktan olarak saf organikler vazgeçilmez maddeler olup organik maddelerdeki suyun varlığı, yüksek kalitede ve verimde üretimi engeller. Bu nedenle suyun organik-su karışımlarından ayrılması gerekir. Organik çözücülerin dehidrasyonu için pervaporasyon uygulamalarında çeşitli polimerik ve inorganik membranlar geliştirilmiştir. Bu anlamda suda çözünür, çevre dostu bir biyopolimer organik malzeme olan kitosana silika esaslı inorganik malzeme olan bentonit eklenerek hibrid kompozit membran geliştirilmiş ve organik çözücü-su ayırma performansı incelenmiştir.

Bu çalışmanın konusu kitosandan hazırlanan homojen membranların ve belirli oranlarda bentonit katkılı hibrid kompozit membranlarının karakterizasyonu aşamasında fiziksel ve kimyasal yapı aydınlatılması, şişme derecesi, su buharı sorpsionu, su buharı difüzyonu ve geçirgenliği ve performansı aşamasında sorpsiyon kapasitelerinin (su, etanol, metanol ve izopropanol) deneysel olarak belirlenmesidir. Çalışma Fırat Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde gerçekleştirilmiştir.

Çalışma, altı bölümden oluşmaktadır. İlk bölümde çalışma için giriş bilgileri verilmektedir. İkinci bölümde kitosan esaslı membranlar hakkında genel bilgi sunulmuştur. Üçüncü bölümde hibrid membranlarla ayırma işlem prensipleri, taşınım mekanizmaları ve literatür çalışmaları anlatılmıştır. Dördüncü bölümde çalışmada kullanılan materyal ve metotlar detaylı olarak açıklanmıştır. Beşinci bölümde deneysel olarak elde edilen verilerin değerlendirilmesi, analizi, yorumu ve literatür karşılaştırılması yapılmıştır. Son bölümde çalışmanın genel sonuçları verilmiştir.

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve deneyimlerini bana aktaran, beni destekleyen, değerli fikirleri ile tezimi yönlendirerek tamamlanmasında büyük emeği olan tez danışmanım, çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. CEVDET AKOSMAN'a, yüksek lisans eğitimimin tamamlanmasında büyük katkısı olan maddi ve manevi desteğini esirgemeyen, tecrübelerini bana samimiyetle aktararak ağabeylik yapan Sayın Dr.Arş.Gör. FATİH KAYA'ya teşekkürü borç bilirim.

Hayatım boyunca bana her zaman sevgiyle, saygıyla ve hoşgörüyle yaklaşan eğitimimi her koşulda destekleyen, beni hayata hazırlayan, yüksek lisans eğitimim boyunca kahrımı çeken canım ailem; babam NİYAZİ GÜLBAY'a, annem ARZU GÜLBAY'a ve minik kardeşim İKBAL GÜLBAY'a sonsuz teşekkür ederim.

Cansu GÜLBAY

ELAZIĞ, 2022

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	iv
İÇİNDEKİLER	v
ÖZET	vii
ABSTRACT	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
TABLolar LİSTESİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR	xi
1. GİRİŞ	1
2. KİTOSAN ESASLI MEMBRANLAR	4
2.1.1. Kitosanın Tarihçesi	5
2.2. Kitosanın Özellikleri.....	5
2.3. Kitosanın Üretimi ve Kullanım Alanları.....	9
2.4. Kitosanın Esaslı Membran Çeşitleri	13
2.4.1. Homojen ve Kitosanın Türevi Membranlar.....	13
2.4.2. Çapraz Bağlı Membranlar	14
2.4.3. Karışık Matriks (Hibrid) Membranlar	15
2.5. Kitosanın Esaslı Kompozit Hibrid Membranların Uygulama Alanları.....	19
2.5.1. Endüstriyel Saflaştırma ve Arıtma	19
2.5.2. Yakıt Hücresi Uygulamaları.....	20
2.5.3. Ayırma İşlemleri	21
3. HİBRİD MEMBRANLARLA AYIRMA PRENSİPLERİ.....	26
3.1. Membranlarda Taşınım Prensipleri	26
3.2. Hibrid Membranlarda Kütle Taşınımının Temel Prensipleri	28
3.2.1. Difüzyon.....	29
3.2.2. Çözünürlük.....	30
3.2.3. Sorpsiyon ve Şişme	31
3.2.4. Desorpsiyon.....	34
3.3. Kaynak Özetleri.....	35
4. MATERYAL VE METOT.....	39
4.1. Materyal.....	39
4.2. Metot	40
4.2.1. Membran hazırlanması	40
4.2.2. Membran Karakterizasyonu Analizleri	45
4.2.3. Şişme Deneyleri	45
4.2.4. Su Buharı Sorpsiyonu Kapasitesi Belirlenmesi.....	46
4.2.5. Su Buharı Difüzyonu ve Geçirgenliğinin Belirlenmesi.....	46
4.2.6. Sıvı Sorpsiyonu Deneyleri.....	46
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	48
5.1. Membran Yapısal Karakterizasyonu	48
5.2. Şişme Derecesi	57
5.3. Su Buharı Sorpsiyonu	59

5.4. Su Buharı Difüzyonu ve Geçirgenlik.....	60
5.5. Sorpsiyon Sonuçları.....	62
5.5.1. Su Sorpsiyonu	62
5.5.2. Organik Çözücü Sorpsiyonu	62
5.5.3. Organik çözücü-su karışımlarının sorpsiyonu.....	64
6. GENEL SONUÇLAR	67
ÖNERİLER.....	70
KAYNAKLAR	71
ÖZGEÇMİŞ	



ÖZET

Kitosandan Hazırlanan Hibrid Membranlarda Su Ve Uçucu Organik Maddelerin Sorpsiyonu

Cansu GÜLBAY

Yüksek Lisans Tezi

FIRAT ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Haziran 2022, Sayfa: xiii + 77

Organik sıvı karışımlarının ayrılması ve organik çözücülerden suyun uzaklaştırılmasında yaygın olarak kullanılan yöntemlerin başında pervaporasyon ve adsorpsiyon gelmektedir. Doğal bir polimer olan kitosanın yüksek hidrofilikliği, iyi şekillendirme kabiliyeti ve kolay modifikasyonu özellikleri ile inorganik dolgu maddelerinin termal kararlılığı ve geniş yüzey alanlarının birleştirilerek hibrid kompozit membranların hazırlanması pervaporasyon ve adsorpsiyon açısından büyük avantaj sağlamaktadır.

Bu çalışmada, deasetilasyon dereceleri farklı (82 ve 87) kitosan ve ticari sodyum bentonit örnekleri kullanılarak çözelti-döküm metoduyla homojen kitosan ve farklı kitosan:bentonit oranlarında (2:1, 1:1 ve 1:2) kitosan-bentonit hibrid kompozit membranlar hazırlandı. Hazırlanan membranların SEM-EDX ve FTIR analizleri gerçekleştirilerek fiziksel ve kimyasal yapı aydınlatılması yapıldı. Membranların farklı sıcaklıklarda (30-50 °C) şişme derecesi, su buharı sorpsiyonu, su buharı hızı ve geçirgenliği gibi mekanik özellikleri belirlendi. Membran performansına yönelik olarak da farklı sıcaklıklarda (30-50 °C) su sorpsiyonu, organik çözücü (metanol, etanol ve izopropil alkol) sorpsiyonu ve organik çözücü-su karışımlarının sorpsiyonu (dehidrasyon) deneysel çalışmaları yürütüldü.

SEM-EDX ve FTIR analizi verilerinin değerlendirilmesi sonucunda kitosan ve bentonitin özelliklerine sahip yoğun hibrid kompozit membranların başarı ile elde edildiği belirlendi. Homojen kitosan membranların şişme derecelerinin kompozit membranlara göre yüksek olduğu ve kompozitte bentonit oranı arttıkça şişme derecesinin azaldığı gözlemlendi. Bununla birlikte sorpsiyon hızının ve geçirgenlik değerlerinin kompozit membrandaki bentonit oranının artmasıyla fazla değişmediği belirlendi.

Homojen kitosan ve kitosan-bentonit hibrid kompozit membranlardaki etanol, metanol ve izopropil alkol saf organik çözücülerinin farklı sıcaklıklardaki (30, 40 ve 50 °C) sorpsiyon kapasitelerinin metanol>etanol>izopropil alkol sırasında artış gösterdiği görüldü. Her üç bileşen için bütün membranlardaki sorpsiyon prosesinin fiziksel adsorpsiyon olduğu ve maksimum sorpsiyonun 40 °C civarında elde edilebileceği sonucuna ulaşıldı. Alkol sorpsiyon kapasitesilerinde membrandaki bentonit oranının artmasıyla artış görüldü. Alkol-su karışımlarının hazırlanan membranlardaki sorpsiyon kapasiteleri karışımdaki alkol oranının artmasıyla azalma olduğu belirlendi. Bununla birlikte kompozit membrandaki bentonit oranının artmasıyla genel olarak sorpsiyon kapasitelerinde artış gözlemlendi.

Anahtar Kelimeler: Kitosan, Sodyum Bentonit, Hibrid Membran, Sorpsiyon Kapasitesi, Geçirgenlik

ABSTRACT

Sorption of Water and Volatile Organic Compounds Using Kitosan Based Membranes

Cansu GÜLBAY

Master's Thesis

FIRAT UNIVERSITY
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

June 2022, Pages: xiii + 77

Pervaporation and adsorption are the most commonly used methods for the separation of organic liquid mixtures and the removal of water from organic solvents. The preparation of hybrid composite membranes by combining the high hydrophilicity, good forming ability and easy modification properties of chitosan, a natural polymer, with the thermal stability and large surface areas of inorganic fillers, provides great advantages in pervaporation and adsorption.

In this study, homogeneous chitosan and chitosan-bentonite hybrid composite membranes with different chitosan:bentonite ratios (2:1, 1:1 and 1:2) were prepared by solution-casting method using two chitosans having deacetylation degrees of 82 and 87, and commercial sodium bentonite sample. SEM-EDX and FTIR analyzes of the prepared membranes were performed, and the physical and chemical structures was elucidated. Mechanical properties of the membranes such as swelling degree at different temperatures (30-50 °C), water vapor sorption, water vapor transmittance and permeability were determined. Experimental studies of water sorption, organic solvent (methanol, ethanol and isopropyl alcohol) sorption and sorption of water from organic solvent-water mixtures (dehydration) at different temperatures (30-50 °C) were carried out for the determination of the membranes performance.

As a result of the evaluation of SEM-EDX and FTIR analysis data, it was determined that dense hybrid composite membranes with chitosan and bentonite properties were successfully obtained. It was observed that the degree of swelling of the homogeneous chitosan membranes was higher than the composite membranes and the degree of swelling decreased as the bentonite ratio in the composites increased. However, it was determined that the sorption rate and permeability values did not change much with the increase of the bentonite ratio in the composite membranes.

It was observed that the sorption capacities of pure ethanol, methanol and isopropyl alcohol in homogeneous chitosan and chitosan-bentonite hybrid composite membranes at different temperatures (30, 40 and 50 °C) increased in order of methanol>ethanol>isopropyl alcohol. It was concluded that the sorption process in all membranes for all three components is physical adsorption and the maximum sorption can be achieved around 40 °C. Alcohol sorption capacities increased with the increase of bentonite content in the membranes. It was determined that the sorption capacity of alcohol-water mixtures in the prepared membranes decreased with the increase of the alcohol composition in the mixture. However, with the increase of the bentonite ratio in the composite membrane, an increase in the sorption capacity was observed in general.

Keywords: Chitosan, Sodium bentonite, Hybrid Membrane, Sorption Capacity, Permability

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1.	Kitinin kimyasal yapısı	6
Şekil 2.2.	Kitosanın kimyasal yapısı	6
Şekil 2.3.	Asetik asitte çözünmüş kitosanın açık formülü.	7
Şekil 2.4.	Kitosanın sulu asetik asit çözeltisinde protonlanması	8
Şekil 2.5.	Kitosanın kimyasal yöntem ile üretim prosesi	11
Şekil 2.6.	Çapraz bağlı kitosan membranın şematik gösterimi	15
Şekil 2.7.	Biyopolimer esaslı bir hibrid membranın genel yapısı	17
Şekil 2.8.	Yakıt hücresinin çalışma prensibi	20
Şekil 2.9.	Pervaporasyon prosesi	22
Şekil 3.1.	Bir membranda ayırma	27
Şekil 3.2.	Adsorpsiyon izotermi.....	33
Şekil 3.3.	Sorpsiyon,difüzyon ve desorpsiyonun şematik gösterimi.....	34
Şekil 4.1.	Homojen kitosan membran hazırlama basamakları	41
Şekil 4.2.	Kitosan-bentonit hibrid kompozit membran hazırlama basamakları	43
Şekil 5.1.	Elde edilen homojen kitosan ve kitosan-bentonit hibrid kompozit membranların fotoğrafik görüntüleri.....	49
Şekil 5.2.	CS1 ve CS1-bentonit hibrid kompozit membranların SEM görüntüleri	50
Şekil 5.3.	CS1 ve CS1-bentonit hibrid kompozit membranların EDX diyagramları	51
Şekil 5.4.	CS2 ve CS2-bentonit hibrid kompozit membranların SEM görüntüleri	52
Şekil 5.5.	CS2 ve CS2-bentonit hibrid kompozit membranların EDX diyagramları	53
Şekil 5.6.	Bentonit örneğinin EDX spektrumu	54
Şekil 5.7.	CS1 ve CS1 hibrid kompozit membranların IR spektrumu	56
Şekil 5.8.	Bentonit örneğinin IR spektrumu.....	56
Şekil 5.9.	Kitosan-bentonit kompozit membranlarda şişme derecesi.....	58
Şekil 5.10.	Homojen kitosan ve kitosan-bentonit kompozit membranlarda su buharı sorpsiyonu	59
Şekil 5.11.	Saf metanolün homojen kitosan ve kitosan-bentonit membranlardaki sorpsiyonu	62
Şekil 5.12.	Saf etanolün homojen kitosan ve kitosan-bentonit membranlardaki sorpsiyonu	63
Şekil 5.13.	Saf izopropil alkolün homojen kitosan ve kitosan-bentonit membranlardaki sorpsiyonu	63
Şekil 5.14.	Metanol-su karışımlarının homojen kitosan ve kitosan-bentonit memberanlardaki sorpsiyonu (40 °).....	65
Şekil 5.15.	Etanol-su karışımlarının homojen kitosan ve kitosan-bentonit memberanlardaki sorpsiyonu (40 °).....	66
Şekil 5.16.	İzopropil alkol-su karışımlarının homojen kitosan ve kitosan-bentonit memberanlardaki sorpsiyonu (40 °).....	66

TABLÖLER LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 2.1. Kitin ve kitosanın biyosferdeki bazı kaynakları.....	10
Tablo 4.1. Bentonit örneğinin elementel bileşimi	39
Tablo 4.2. Hazırlanan membran örneklerindeki kitosan:bentonit oranları ve membran kodları	45
Tablo 5.1. Homojen kitosan ve kitosan-bentonit hibrid kompozit membranların su buharı difüzyon hızları ve su buharı geçirgenlikleri	61

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

A	: Membran kesit alanı
b	: Adsorpsiyonun sıcaklığa bağlı sabiti
C	: Difüzlenen bileşen konsantrasyonu
D	: Difüzyon katsayısı
J	: Difüzyon hızı
K_f	: Adsorbanın sıcaklığa bağlı sabiti
L	: Membran kalınlığı
n	: Adsorblanan maddenin sıcaklığa bağlı sabiti
P	: Geçirgenlik katsayısı
Q	: Birim miktardaki membranın sorpladığı çözücü miktarı
q_e	: Adsorplanan madde miktarı
q_m	: Adsorplanan maksimum madde miktarı
ΔC	: Konsantrasyon farkı
ΔE	: Elektriksel potansiyel fark
$\Delta \phi$	: Membranın alt ve üst akımlarındaki potansiyel fark
ΔP	: Basınç farkı
Δ_p	: Su buharı basıncı
ΔT	: Sıcaklık farkı
P_m	: Membranın kuru haldeki yoğunluğu
ρ_s	: Çözücü yoğunluğu
ρ_p	: Membran yoğunluğu
ϕ_p	: Membranın hacim kesri
S	: Çözünürlük katsayısı
Sw	: Membranın sorpladığı % madde miktarı
t	: Süre
V_f	: Serbest hacim
W_d	: Kuru membran ağırlığı
W_s	: Islak membran ağırlığı
x	: Membran kalınlığı

Kısaltmalar

AFC	: Alkali yakıt hücreleri
COF	: Kovalent organik çerçeveler
CHA	: Kabazit
CS	: Kitosan
CS1	: CS82'den elde edilen homojen kitosan membran
CS2	: CS87'den elde edilen homojen kitosan membran
CS82	: Desetilasyon derecesi 82 değerindeki toz kitosan
CS87	: Desetilasyon derecesi 87 değerindeki toz kitosan
CS1BN21	: CS82'den elde edilen 2:1 oran kitosan:bentonit hibrid kompozit membran
CS1BN11	: CS82'den elde edilen 1:1 oran kitosan:bentonit hibrid kompozit membran
CS1BN12	: CS82'den elde edilen 1:2 oran kitosan:bentonit hibrid kompozit membran
CS2BN21	: CS87'den elde edilen 2:1 oran kitosan:bentonit hibrid kompozit membran
CS2BN11	: CS87'den elde edilen 1:1 oran kitosan:bentonit hibrid kompozit membran
CS2BN12	: CS87'den elde edilen 1:2 oran kitosan:bentonit hibrid kompozit membran
DA	: Deasetilasyon
DD	: Deasetilasyon derecesi
DMF	: N, N-dimetilformamid
DMFC	: Metanol yakıt hücresi
DMSO	: Dimetil sülfoksit
EDX	: Enerji dağılımlı X-Ray spektroskopisi
FC	: Yakıt hücresi
FT-IR	: Fourier transform infrared spektrofotometresi
KMM	: Kompozit matris membran
NMP	: N-metil-2-pirolidon
MCFC	: Erimiş karbonat yakıt hücreleri
MEK	: Metil etil keton
MMT	: Montmorillonit kil
MOF	: Metal organik çerçeveler
PAFC	: Fosforik asit yakıt hücreleri
PDMS	: Polidimetil siloksan
PEEK	: Keton
PEFC	: Polimer elektrolit yakıt hücreleri
PI	: Poliimid
PSF	: Poli sülfon
PV	: Polivinil klorür
PVA	: Polivinil alkol
RPM	: Dakikadaki devir
SD	: Şişme derecesi

SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SOFC	: Katı oksit yakıt hücreleri
SSA	: Sülfosüksinik asit
STK	: Su tutma kapasitesi
TFC	: İnce film kompozit
TFH	: Tetrahidrofur
TEOS	: Tetraetil ortosilikat
YTK	: Yağ tutma kapasitesi
WVTR	: Su buharı iletim hızı



1. GİRİŞ

Organik sıvı karışımlarının ayrılması ve sulu çözeltilerden organik madde uzaklaştırılmasında distilasyon, ekstraksiyon, adsorpsiyon, gaz absorpsiyonu gibi geleneksel ayırma işlemleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak bu yöntemler hem pahalı ekipman ve hem de yüksek enerji maliyeti gerektiren ayırma prosesleridir. Diğer taraftan azeotrop oluşturan sıvı karışımlarının geleneksel yöntemlerle ayrılması da büyük ölçüde mümkün olamamaktadır. Son zamanlarda bu ayırma yöntemlerine alternatif olarak görülen pervaporasyon ve gaz ayırma gibi ayırma yöntemleri önem kazanmaya başlamıştır. Bu proseslerde ayırma karışımlardaki bileşenler seçici ve yarı geçirgen bir membran yüzeyi ile doğrudan temasa getirilmekte ve uygulanan vakumla membranın diğer yüzeyinden buhar halinde çıkmakta ve yoğunlaştırıldıktan sonra sistemden alınmaktadır.

Pervaporasyonla (PV) ayırma işleminde en önemli parametre yüksek akı ve seçicilik değerlerini verecek membran hazırlanmasıdır. Organik sıvı karışımlarının ayrılmasında genellikle organofilik membranlar kullanılırken organik madde-su karışımlarından suyun uzaklaştırılması için hidrofilik, organik bileşen uzaklaştırılması için organofobik membranlar tercih edilir. PV membranlar genellikle polidimetilsiloksan (PDMS), polivinil alkol (PVA), sodyum alginat, poliimid ve kitosan gibi hidrofilik polimerik malzemelerden hazırlanmaktadır [1,2,3]. Ancak bu tür membranlarda çoğu zaman hem bileşen yüksek akısı ve hem de seçicilik problemleri ile karşılaşmaktadır. PV membranların performansını arttırmak için mevcut membranlarda yapılan iyileştirmeler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Hidrofobik bir yapıya hidrofilik bir madde eklenmesi ile membran yüzeyinin modifiye edilmesi,
- Çapraz bağlama yapılması
- Polimer-polimer/polimer-inorganik karışımlarının kullanılması

Son yıllarda, araştırma eğilimi PV membranları olarak polimer-inorganik karışımlarından oluşan matrislerin geliştirilmesine doğru kaymıştır [4,5]. Farklı akı ve seçicilik özelliklerine sahip polimer ve metal oksitlerin (mikro ve nano büyüklükte) karışımı ile hazırlanan matrixler istenen özelliklere sahip bir membranın tasarlanmasını sağlar. Silika, bentonit, kil ve zeolit gibi nano boyutlu inorganik maddelerin, organik sıvı ve organik-su karışımlarının seçici olarak ayrılması için hazırlanan polimerik membranlar (hibrid) için ideal katkı malzemeleri olarak kullanılabilecekleri ortaya konmuştur [6,7,8,9]. Böylece inorganik bir bileşenin polimerik bir malzemeye ilave edilmesi, geniş yüzey alanlı polimerik membranların hazırlanması için mevcut yöntemlerin nispeten kolay bir modifikasyonu olarak görülebilir. Bu nedenle, hibrid veya

kompozit matris membranlar (KMM'ler) inorganik membranlara göre ekonomik bir avantaja sahip olmuş olur. Organik-inorganik polimerik hibrit malzemelerin kombinasyonu yenilikçi bir yaklaşım olup her ikisinin özelliklerini birleştirmenin yolunu açar ve daha iyi ayırma verimliliği elde etmeye yardımcı olur.

Son zamanlarda sentetik polimerlere alternatif olarak yenilenebilir kaynaklardan elde edilen biyopolimerlerin kullanımına ağırlık verilmeye başlanmıştır. Biyopolimerler doğada canlı organizmalar ve bitkiler tarafından üretilir, doğal biyolojik döngüye katılır ve sonunda doğada bozunur ve yeniden sisteme katılır. Yaygın olarak kullanılan biyopolimer membran maddeleri olarak aljinat ve kitosan gibi polisakkaritler sıralanabilir [10,11]. Bunlar arasında kitosan, yüksek hidrofilikliği, iyi film oluşturma kabiliyeti ve mükemmel kimyasal direnç özellikleri nedeniyle bir PV membran malzemesi olarak yaygın olarak kullanılmaktadır [12,13]. Tek dezavantajı, daha yüksek su konsantrasyonlarında kitosanın aşırı şişmeye maruz kalması ve mekanik stabilitesini ve su geçirgenliğini kaybetmesidir.

Kitosan, doğal bir düz zincirli biyopolyaminosakkarit olarak, bol miktarda doğal bir polimer olan kitinin alkali deasetilasyonu ile elde edilen en önemli türevidir [3,14,15]. Kitosan ucuzdur ve yenilenebilir kaynaklardan, yani kabukluların kabuğundan elde edilir. Kitosan biyolojik olarak parçalanabilir, biyolojik olarak uyumlu ve toksik değildir. Hidrofilik karakteri, sulu karışımlardan suyun giderilmesi için onu cazip hale getirmektedir. Kitosan, suya karşı yüksek afinitesi, iyi film oluşturma özellikleri ve kolayca modifiye edilebilen fonksiyonel grupların varlığı nedeniyle pervaporasyon işlemi ile dehidrasyon için membran materyali olarak uzun süredir kullanılmaktadır.

Sadece kitosan ile hazırlanan membranlar, esas olarak sulu çözeltilerde aşırı şişmeye bağlı olarak zayıf mekanik mukavemet ve kararlılık göstermektedir. Bu dezavantaj, membran yapısının kimyasal veya fiziksel stabilizasyonu ile giderilebilmektedir. Kitosanın çapraz bağlama reaksiyonu kullanılarak kimyasal modifikasyonu ve inorganik bir dolgu maddesi ile birleştirilerek hibrid kompozit membrana dönüştürülmesi bu biyopolimerin potansiyel uygulamalarını daha fazla alana genişletebilen kimyasal olarak daha kararlı kitosan membranları üretmek için alternatif bir yol olarak görülmektedir. Böylece modifiye kitosan ve hibrid membranların pervaporasyon işleminde uygulanması bu alanda önemli bir rol oynamıştır [5,16].

Hibrid membranlar organik ve inorganik malzemelerin seçicilik ve ayırma özelliklerinin birleştirilmesiyle elde edilen membranlar olup karışık matris membranlar olarak adlandırılırlar. İnorganik membranlar iyi bir katalitik ve ayırma davranışına iyi sahip olup kimyasal ve sıcaklık dayanımları yüksektir. Buna karşılık polimerik membranlar daha düşük maliyetlerle kolayca işlenebilirler. Böylece organik polimerlerin ve inorganik malzemelerin birleştirilmesiyle her iki bileşenin özelliklerini taşıyan yeni membranlar elde edilmektedir. Hibrid membranlarda

membranların tamamen inorganik (hibrid olmayan yani homojen) versiyonlarına kıyasla, değişen yüzey afinitesinden, değiştirilmiş yüzey yükünden ve/veya azaltılmış gözenek boyutu gibi ayarlanmış bir mikro yapıdan yararlanılır. Bazı durumlarda organik gruplar, hidrofilik inorganik membran desteği üzerinde/içinde hidrofobiklik oluşturmak için kullanılır. Bu mantıksal olarak, yüzey OH gruplarının düşük yoğunluğundan dolayı indirgenmiş membran yüküne (elektronik kontrast) yol açar. Birçok durumda uzun zincirli organik gruplarla aşılama, membran gözenek boyutu da azalır. Bütün bu değişimlerden ve iyileştirmelerden dolayı hibrid membranlar çok geniş bir kullanım alanına sahip olmuştur. Hibrid membranların kullanım alanları arasında membran ayırma prosesleri, adsorpsiyon işlemleri, yakıt hücreleri, biyomedikal uygulamalar, optik ve elektronik uygulamaları sayılabilir. Ayrıca bu membranlar, sıvı-katı, gaz-gaz ve sıvı-sıvı ayrımları için de yaygın olarak kullanılmaktadır.

İnorganik bir maddenin polimere ilavesi sonucu hazırlanmış membranlarda taşınım mekanizmasının karmaşıklığı, katkı maddesi ve polimer madde arasındaki etkileşimden dolayı polimerde yapısal değişikliklerin oluşması ve membrandaki difüzyon yolunun karmaşık olması gibi nedenlere dayanmaktadır. İnorganik madde katkılı membranlarda difüzyon farklı birkaç mekanizmanın bileşimi şeklinde ifade edilmektedir: polimer fazına difüzyon, inorganik madde (adsorban) gözeneklerine difüzyon, adsorban-polimer ara yüzeyine difüzyon ve adsorbanda yüzey difüzyonu.

Bu çalışmada, organik çözücülerden suyun uzaklaştırılmasına yönelik olarak inorganik-organik karışımı hibrid membranlar hazırlanarak elde edilen membranların karakterizasyonu ve ayırma performansının incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla kitosan ve çeşitli silikat içerikli maddeler (kil, bentonit gibi) ile hazırlanan hibrid membranlarla yapılacak su-organik madde karışımlarının ayrılmasına yönelik homojen membranlara göre daha iyi ayırma özellikleri verebilecek membranın ortaya konabileceği hedeflenmiştir. Ayrıca silikat katkılı kitosan membranların organik sıvı ve organik-su karışımlarından organik bileşen veya suyun tercihli olarak ayrılabilmesi homojen membranlara göre daha etkili olabileceği araştırılacaktır.

2. KITOSAN ESASLI MEMBRANLAR

Doğal polimerler biyolojik sistemde bulunan polimer bileşiklerdir. Doğada polisakkaritler, poliamitler ve polinükleotitler olmak üzere 3 tipte doğal polimer bulunmaktadır. Polisakkaritler bitki ve hayvanların bünyesindeki polimerleri temsil eder. Kitosan ise kabuklu deniz canlıları ve böceklerin kabuğunda bulunan kitinin deasetilasyonu ile elde edilen doğal bir polimerdir. Biyopolimer olarak da adlandırılan doğal polimerlerin başında gelen kitosan; yenilenebilir, antibakteriyel, biyouyumlu ve biyobozunur olması, kimyasal yapısının azot bakımından zengin olması ve jel oluşturma, ağır metal şelatlama ve hidrofiliklik özellikleri ve iyi membran oluşturma kabiliyetleriyle, özellikle membran teknolojisinde son dönemde dikkat çeken bir biyopolimerdir. Ayrıca kitosan, düşük maliyetli ve doğada bolca bulunan bir biyopolimer olma özelliğiyle de dikkat çekmektedir. Bu çok önemli özelliklerinin keşfedilmesiyle birçok alanda kullanılması için umut vadeden bir polimer olmuştur. Kullanım alanları çok geniş olup endüstride kimya, tıp, gıda, tarım, biyoteknoloji, kozmetik sektörleri olmak üzere ayrıca suyun saflaştırılması, kağıt hamuru uygulamaları ve membranlar teknolojilerinde kullanılmaktadır.

Kitosan bünyesinde primer ve sekonder hidroksil grupları ve amin grubu olmak üzere 3 tane reaktif grup bulunur. Amin grubu asidik ortamda $-NH_3^+$ şeklinde bulunur ve anyonik ortamlarla elektrostatik etkileşime girer. Protonlaşmış durumda katyonik polielektrolit davranış göstererek viskoz çözeltiler oluşturur ve zıt yüklü molekül ve yüzeylerle etkileşime girer. Düşük pH'da amin grupları protonlanır ve polikasyonik özellik gösterir dolayısıyla çözelti halinde kitosan yapısında pozitif bir yük taşır. Bu özellikleri sayesinde kitosan esaslı membranlar, endüstriyel atık sulardan ağır metal giderimi, anyonik boyar madde giderimi ve diğer su arıtım işlemlerinde tercih edilmektedir.

Uygun çözündürme şartlarından sonra elde edilen viskoz kitosan çözeltisi döküm kaplarına dökülüp çözücü kurutularak homojen kitosan membranlar elde edilir. Kitosan esaslı membranlar yüksek yağ ve su çekme oranına sahip membranlar olup adsorpsiyon proseslerinde yaygın olarak kullanılır. Sorbent işlemlerinde prosesin verimine göre çapraz bağlayıcı veya katkı maddeleri kullanılarak kitosan modifiye edilir.

Çevre kirliliği yönetimi, atıkların ileri veya geri dönüşümü günümüzde oldukça büyük öneme sahiptir. Su ürünleri işletmeleri atıklarının arasında milyonlarca ton değerlendirilmeyen kabuklu canlı atıkları bulunmaktadır. Yeryüzüne bırakılan bu atıklar çevre kirliliği açısından büyük potansiyele sahip olup insan sağlığını etkilemektedir. Bu atıkların değerlendirilmesi hem deniz ürünleri endüstrisi açısından hem de halk sağlığı açısından oldukça önemli bir konudur. Bu bağlamda kitin ve kitosan üzerine yapılan çalışmalar çevre kirliliğini önleme ve atık değerlendirme ile değer kazanmaktadır.

2.1.1. Kitosanın Tarihçesi

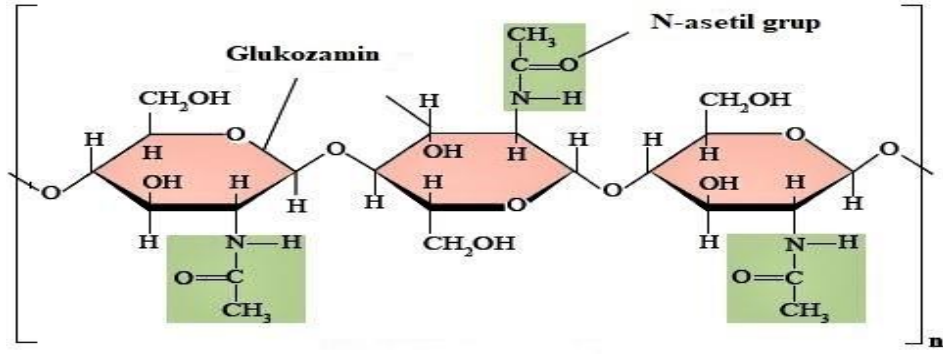
Biyopolimer olarak doğada selülozdan sonra en çok kitin bulunmaktadır. Kitinin birçok türevi bulunup bu türevler arasında en önemlisi kitosan olarak kabul edilir. Kitosan, kitinin deasetilasyon işlemi sonrasında (%60 DD ve üzerindeki) elde edilen değerli bir biyopolimerdir. Kimyasal yapı olarak da birbirine benzeyen bu maddeler karbon atomuna bağlı grup farklılıkları ile birbirinden ayrılmaktadır. Kitin ve kitosan arasındaki temel fark deasetilasyon derecesi olup kitinin, kitosan olarak adlandırabilmesi için kitin bünyesindeki asetil grubunun en az % 60 oranında uzaklaşmış olması gerekmektedir.

Kitin, ağırlıklı olarak bitki kimyası üzerine çalışan kimyager Profesör Henri Braconnot tarafından 1811 yılında keşfedilmiştir. Mantarlar üzerine yaptığı çalışma sırasında keşfettiği bu maddeye ‘fungai’ adını veren Fransız bilim insanı, içeriğinde amonyak olduğunu gözlemleyerek fungai maddesinin farklılığına dikkat çekmiştir. Kitinin bitkideki varlığının keşfedilmesiyle birlikte 1832 yılında böcekler üzerine araştırma yapan Odier tarafından da aynı maddenin böceklerde de bulunduğunu keşfederek bu maddeye kitin adını vermiş ve kitinin böceklerin kabuk ve tırnak yapısında olduğunu gözlemlemiştir. Kitin, Yunanca örtü anlamına gelen ‘chiton’ isminden türetilmiştir. 1859 yılında ise Alman bilim insanı Felix Hoppe-Seyler tarafından, kitin, potasyum hidroksit içinde 180°C’ de deasetilasyon işlemine tabi tutularak keşfedilmiştir. Kitini potasyum hidroksitle kaynattıktan sonra ortaya çıkan maddenin seyreltik iyot ve asit çözeltilerinde, kitin kahverengiye boyanırken kitosanın çözüldüğünü gözlemlemiştir [17]. 1934 yılında kitosandan film üretimi ve lif eldesi konuları üzerine patent alınmıştır [18].

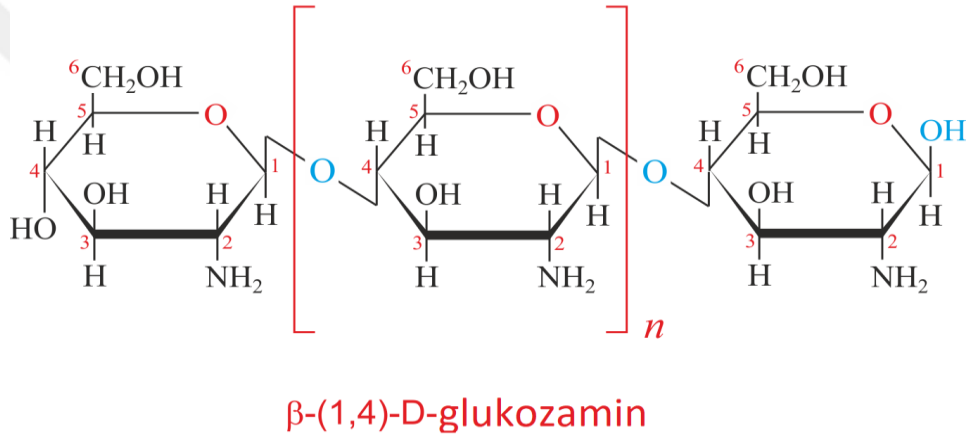
2.2. Kitosanın Özellikleri

Kitosan, doğrusal yarı kristal bir polisakkarittir. Toksik olmayan, ucuz maliyetli, yüksek mekanik mukavemetli, biyouyumlu, biyobozunur, antimikrobiyal, katyonik, yüksek moleküler ağırlıklı, şelatlama özelliği gösteren, hidrofilik yapıya sahip bir biyopolimer maddedir.

Kimyasal yapısı poli-[β -(1,4)-2-amino-2-dioksi- β -D-glukopiranoz] şeklindedir. N-asetil D-glukozamin ve D-glukozamin birimleri ile, β (1 $\rightarrow$ 4) glikosidik bağlarla bağlıdır. Kitin N-Asetil-D-Glukozamin monomerlerinden oluşan bir homopolimer olup poli-[β -(1,4)-2-asetamid-2-dioksi- β -Dglukopiranoz] yapısını bulundurarak çok düşük oranda 2-amino-2-deoksi- β -glukopiranoz monomerlerini de içermektedir (Şekil 2.1). Kitin bünyesindeki bu N-asetil grubu alkali koşullar altında deasetilasyon işlemine maruz kalarak en az % 60 uzaklaştırılır ve kitosan olarak adlandırılır. Ancak bu işlem % 100 olmaz. Deasetilasyon işlemiyle giderilemeyen asetil grubu, kitosanın bünyesinde kalır dolayısıyla kitosan, N-Asetil-DGlukozamin ve D-Glukozamin monomerlerinden oluşan bir kopolimer durumunda olur (Şekil 2.2).



Şekil 2.1. Kitinin kimyasal yapısı [19]



Şekil 2.2. Kitosanın kimyasal yapısı [20]

Deasetilasyon derecesi (%DD) kitosanın fizikokimyasal ve biyolojik özelliklerini belirler. Asetil gruplarının uzaklaştırılmasıyla kitosanın yapısında reaktif amin ($-NH_2$) grupları ortaya çıkar [18].

Selüloz, kitin ve kitosanın kimyasal yapı olarak benzerlik gösterdiği karbon atomuna bağlı grup farklarının olduğu belirtilmiş olup bunlar; Selülozda, ikinci karbon atomunda hidroksil ($-OH$) grubu bulunurken, kitinde asetamid ($-NHCOCH_3$), kitosanda ise amin ($-NH_2$) grubu bulunmasıdır [21]. Ayrıca kitin ve kitosan selüloza (%1.25) kıyasla yüksek azot yüzdesi (% 6.89) içererek daha fazla ilgi çekmektedir.

Kitosan, her tekrarlayan birimdeki primer (C-6) ve sekonder (C-3) hidroksil grupları ile amin (C-2) grubu olmak üzere toplam üç tane reaktif gruba sahiptir. Bu reaktif gruplar kolayca kimyasal modifikasyona uğrayabilmekte ve kitosanın mekaniksel, fiziksel özelliklerinin yanısıra çözünürlüğünü de değiştirmektedir [18]. Kitosan, asetik asit çözeltisi içerisinde, yapısındaki serbest $-NH_2$ gruplarının $-NH_3^+ + OOCCH_3$ yapısına dönüşmesi sonucu chitosonium asetat

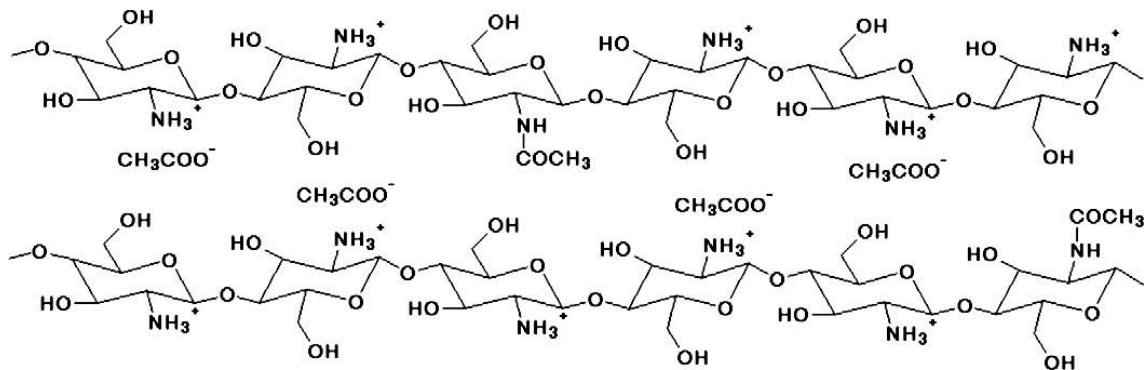
şeklinde çözünmektedir (Şekil 2.3). Kitosanın asetik asitte çözünmesi sırasında, asetik asit, N-asetil (-NH-CO-CH₃) gruplarına etki etmemekte, sadece - NH₂ grupları ile reaksiyon vermektedir [21].

Moleküller arası güçlü hidrojen bağları da kitosana yüksek vizkozite özelliği katar. Bir diğer önemli özelliği doğadaki tek pozitif polisakkarit olmasıdır [22].

Kitosanı karakterize eden özelliklerinin başında deasetilasyon derecesi gelmekle beraber molekül ağırlığı, vizkozitesi, çözünürlüğü, rengi, film oluşumu, yağ ve su tutma kapasitesi gelmektedir.

Molekül ağırlığı: Kitosanın en önemli özelliklerinden biri deasetilasyon derecesi olmakla beraber molekül ağırlığıdır. Ticari kitosanın molekül ağırlığı, üretim prosesine ve kaynağına bağlı olarak 10 ile 1000 kDa arasında değişebilmektedir. Molekül ağırlığı, kitosanın birçok özelliğini etkilemektedir, bunlar; başta antimikrobiyal aktivitesi olmak üzere, vizkozite ve film oluşturma kapasitesidir. Çok yüksek sıcaklıklar da (280 °C ve üzeri) kitosanın zinciri kırılmaya başlayarak molekül ağırlığının azalmasına neden olur [23].

Deasetilasyon derecesi (%DD): Deasetilasyon, kitinin yapısında bulunan aminoasetil grubundan, asetil grubunun belirli bir sıcaklıkta bazik ortamda (%40-50 potasyum hidroksit) uzaklaştırılıp geriye yalnızca amino grubunun kalması işlemidir. Deasetilasyon derecesini; sıcaklık, deasetilasyon süresi, baz derişimi, kitinin izolasyonundan önce uygulanan işlemler, atmosfer (hava veya azot), kitin/baz oranı, kitinin yoğunluğu, parçacık boyutu gibi unsurlar etkilemektedir. Deasetilasyon derecesi, sıcaklıkla artıka artarken, bazla uzun süre muamele edilmesi deasetilasyon derecesini düşürmektedir. Yüksek basınç ve sıcaklıkla daha kısa sürede yüksek deasetilasyon derecesine sahip kitosan elde edilir. Ayrıca kitosunun deasetilasyon derecesi çözünürlüğünü etkilemektedir. Kitin veya kitosanın DD'si NMR, FT-IR ve elementel analiz ile ölçülebilmektedir.

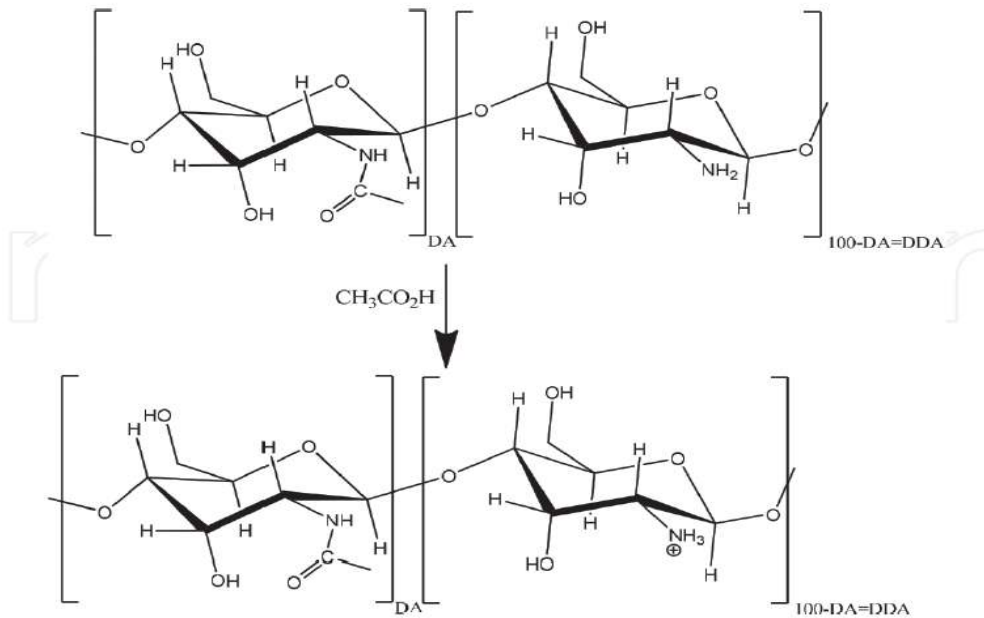


Şekil 2.3. Asetik asitte çözünmüş kitosanın açık formülü [24].

Vizkozitesi: Kitosan çözeltisinin viskozitesi DD, molekül ağırlığı, pH, dozaj (katı/sıvı oranı) ve sıcaklığın fonksiyonudur. Çözeltinin dozajındaki artış ile birlikte yani bir hacim de çözünen kitosan miktarının artışı ile birlikte çözeltinin viskozitesi de artar. Bununla birlikte molekül ağırlığındaki artış da kitosan çözeltisinin viskozitesini artırır. Ancak sıcaklık ve pH değerindeki artış kitosan çözeltisinin viskozitesini düşürür [25].

Çözünürlüğü: Kitosan N-asetil glukozamin ve glukozaminin bir kopolimeri olup amino grupları varlığı nedeniyle sulu asidik çözeltilerde kolayca çözünür. İyi bir çözünürlük için kitosanın % 80-85 oranında deasetilasyon derecesine sahip olması gerekmektedir [26]. Asidik ortamda NH_2 grubu $-\text{NH}_3^+$ şeklinde bulunmakta ve ortamdaki anyonik gruplarla elektrostatik olarak etkileşime girmektedir. Protonlaşmış durumda katyonik polielektrolit davranışı göstererek, viskoz çözelti oluşturmakta ve zıt yüklü molekül ve yüzeylerle etkileşime girebilmektedir. Düşük pH da amin grupları protonlanır ve polikasyonik özellik gösterir dolayısıyla çözelti halindeki kitosan yapısında pozitif bir yük taşır (Şekil 2.4.). Bu durumda düşük pH olarak nitelendirilen yani $\text{pH} < 6.5$ ortamda bazı çözeltilerde (formik, asetik, propiyonik, oksalik, malonik, süksinik, adipik, laktik, pirüvik, malik, tartarik ve sitrik asit) kolayca çözünebilmektedir.

Deasetilasyon derecesi pKa değerini etkilemektedir. Deasetilasyon derecesindeki düşüş pKa'yı arttırmaktadır ve bununla birlikte kitosan üzerindeki hidrofobik etkileşimlerin ve hidrojen bağlarının dengesini etkilemektedir [27]. Ayrıca vizkozite arttıkça deasetilasyon derecesi artar ve dolayısıyla çözünürlük de artmış olur.



Şekil 2.4. Kitosanın sulu asetik asit çözeltisinde protonlanması [27].

Su ve yağ tutma kapasitesi: Kitosanın yüksek bir yağ tutma kapasitesine (YTK) ve su tutma kapasitesine (STK) sahip olduğu bilinmektedir. Yapılan bir çalışmada kerevitten elde edilen kitosanın yağ tutma kapasitesi %706 olarak ölçülmüştür. Kitinin su tutma kapasitesi % 423-648 arasında değişirken, kitosan için STK değerleri % 580-1150 arasında değişmekte olup, ortalama % 700 civarında olduğu bilinmektedir [28] . Bu oranlardan deasetilasyon işleminin su tutma kapasitesinin önemli miktarda arttırdığı açıkça görülmektedir. Ayrıca kitin üretimi esnasında deproteinizasyon işleminin demineralizasyondan önce yapılması da su tutma kapasitesinde artışa neden olmaktadır. Kabuklardaki pigmentleri uzaklaştırmak için yapılan dekolorasyon işlemi ise üretilen kitin ve kitosanın su tutma kapasitesini azaltmaktadır. Yapılan bir çalışmada [29] ise kitosana uçucu yağ ilavesi ile hazırlanan kitosan filmlerin STK değerlerinde önemli ölçüde azalma gözlemlenmiştir.

Membran ve film oluşturma özelliği: Kitosan sulu organik asit çözeltilerinde çözünmesiyle jeller oluşturarak reaksiyona girer. Bu özelliğiyle kitosan membran ve film oluşturma özelliği kazanır. Jelleşen kitosan çözeltisi düz bir zemine döküldükten sonra çözücünün uzaklaştırılmasıyla membran ve film elde edilir. Bu film veya membranların en önemli özelliği oksijene geçirgenliğidir. Dolayısıyla gıda ambalaj malzemesi olarak ve yara iyileştirme uygulamalarında kullanılması mümkündür.

Rengi: Kitosan beyaz veya donuk açık sarı rengindedir. Kitinden kitosan elde etme aşamalarından biri olan pigment giderimi işleminin derecesine ve kitin kaynağının farklılığına göre elde edilen kitosanın rengi de farklı olmaktadır.

2.3. Kitosan Üretimi ve Kullanım Alanları

Kitosan doğada yengeç, karides ve alg gibi canlılarda az miktarda bulunur ve çoğunlukla kitinden elde edilmektedir. Kitin biyosferde kabuklu su canlıları, böcekler ve mikroorganizmalarda bulunurken kabuklu deniz canlıları arasında yengeç, karides ve ıstakoz en önemli kitin kaynaklarıdır. Kitin kaynakları Tablo 2.1’ de gösterilmektedir. Dünyada yıllık kitin üretiminin yaklaşık 150×10^3 ton civarında olduğu belirtilmektedir. Bunun 56×10^3 tonu karidesten, 39×10^3 tonu çeşitli kabuklu su canlılarından, 32×10^3 tonu mantarlardan ve 23×10^3 tonu istiridyelerden elde edilmektedir. Ayrıca halkalı solucanların kuru ağırlığının yaklaşık % 28’i, Diptera böceği (sinek) organik ağırlığının % 58 ‘i, Bletella (hamamböceği) kuru vücut ağırlığının % 10’u kitin içermektedir.

Belirli kaynaklarda bulunan kitosan, kimyasal ve biyolojik olmak üzere 2 yöntemle elde edilebilir.

Tablo 2.1. Kitin ve kitosanın biyosferdeki bazı kaynakları

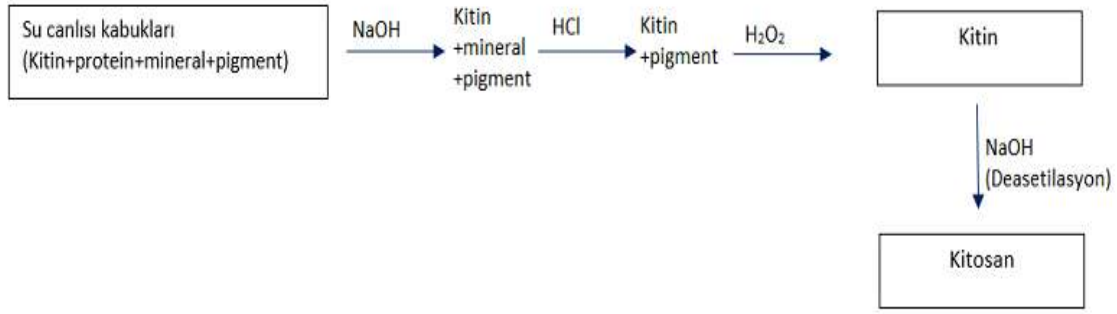
Su Canlıları	Böcekler	Mikroorganizmalar
Halkalı solucanlar	Akrepler	Yeşil alg
Yumuşakçalar	Örümcekler	Kahverengi alg
Deniz Omurgasızları	Kolsu ayaklılar	Maya
(yengeç, karides, ıstakoz, kerevit)	Karıncalar	Mantar
	Hamam böceği	Penicillium miselleri
	Arılar	Ascomydes

Kimyasal yöntem ile kitosan eldesini; kabuklu canlıların kabuklarından ayrılması, ayrılan kabuklardan protein uzaklaştırılması, mineral uzaklaştırılması ve pigment giderimiyle kabuklardan kitin izolasyonu yapılarak elde edilen kitini, bazik ortamda reaksiyon sokma şeklinde sıralayabiliriz. İzolasyonu yapılmış kitin bazik ortamda reaksiyona sokularak asetil gruplarından ayrılır (deasetilasyon) ve kitosan elde edilir (Şekil 2.5.). N-asetil grupları, polisakkaritin hidrolizi olmadan asidik reaktifler tarafından uzaklaştırılmaz bu nedenle, N-deasetilasyon için alkali yöntemler kullanılmalıdır. Deasetilasyon işleminin asıl amacı, bozunmayan ve en kısa sürede seyreltik asetik asit içinde çözünebilen kitosanın hazırlanmasıdır [30].

Kabuklu canlıların kabuklarının % 13-42 'sinde kitin, %30-40' ında proteinler, %30-50' sinde mineraller ve pigmentler bulunmaktadır. Kabuklarda genellikle Ca^{2+} ve Mg mineralleri ihtiva etmektedir ve buna en iyi örnek karides kabuğudur. Ca^{2+} , kalsiyum karbonat ve kalsiyum fosfat mineralleri şeklinde bulunmaktadır. Karides kabuğundan kimyasal yöntem uygulaması ile kitosan üretimi;

- Ayıklanan kabukların saf su ile yıkanması ve 90 °C'de kurutulması,
- Kuruyan kabukların 65 °C'de NaOH ile reaksiyona sokularak deproteinezasyonu,
- Proteini giderilmiş kabukların 25 °C'de HCl ile reaksiyona sokularak demineralizasyonu,
- Deproteinezasyonu ve demineralizasyonu yapılmış kabukların NaOCl, H_2O_2 gibi organik çözügenler ile renk /pigment giderimi yani dekolorizasyonu
- Ekstrakte edilen kitinin, 30 dk, 100 °C ve üzeri sıcaklıkta % 40-50'lik sodyum hidroksit veya potasyum hidroksit ile deasetilasyonu şeklindedir.

Deproteinezasyonu takiben her adımda kabuklar 90 °C'de 2 saat kurutularak bir sonraki adım gerçekleştirilir. Reaksiyon şartları kitin kaynağına göre değişmektedir. Kitin kabuklarında deproteinezasyon ve demineralizasyon adım sıralaması farklılık gösterebilirken, yapılan bir çalışmada demineralizasyonun önce yapılması ekstraksiyonun daha verimli gerçekleştiğini göstermiştir.



Şekil 2.5. Kitosanın kimyasal yöntem ile üretim prosesi

Biyolojik yöntem ile kitosan eldesinde; *Mucor rouxii*, *Phycomyces blakesleeana* gibi çeşitli organizmaların hücre kültürleri kullanılarak elde edilen ürünün *Aspergillus niger*'in kültür ortamına ilave edilmesiyle geliştirilmektedir. 96 saatlik inkübasyon süresi sonunda kitosan elde edilmektedir [28].

Kitinin güçlü hidrojen bağlarına sahip olmasıyla beraber çözünürlüğü düşüktür, bu da kitinin kullanım alanlarını büyük oranda sınırlamaktadır. Ancak kitosan bünyesindeki serbest amino grupları sayesinde seyreltik asetik asitte kolay çözünürlüğün yanı sıra, polikasyonik olma, şelatlama ve dispersiyon oluşturma özellikleriyle potansiyel bir polisakarit olarak kabul edilmektedir. Ayrıca kitosan serbest amino gruplarıyla beraber hidroksil fonksiyonel grubu içermesi ile o-asetilleme, polar atomlarla H-bağı oluşturma gibi özellikler de kazanır. Tüm bu özellikler göz önüne bulundurularak kitosan, çok çeşitli endüstriyel ve tıbbi uygulamalarda kullanılabilen olağanüstü kimyasal ve biyolojik özelliklere sahip bir maddedir diyebiliriz.

Kitosan;

Atık su uygulamalarında;

- Ağır metal iyonlarının gideriminde,
- Protein, boyar madde ve amino asitlerin gideriminde
- Flokulant/pıhtılaştırıcı olarak,

Gıda endüstrisinde;

- Renk, koku, tat stabilizatörü
- Tatlandırıcı
- Kaplama malzemesi olarak,
- Koyulaştırıcı, jelleştirici ajan olarak,
- Hayvan yemi katkı maddesi olarak,
- Diyet ürünlerinde

Tıpta;

- Kanda kolesterol kontrolünde lipid bağlayıcı
- Yara ve yanık tedavisinde
- Kemik iyileşmesinde
- Pıhtılaştırıcı ajan olarak
- Kontakt lenslerde
- Dental plak inhibisyonunda

Biyoteknolojide;

- Enzim immobilizasyonunda,
- Protein ayırımında,
- Hücre geri kazanımında,
- Kromatografide

Tarımda,

- Tohum kaplamada,
- Gübrede,
- Kontrollü zirai ilaç salınımında,

Kozmetikte;

- Saç bakım ürünlerinde,
- Yüz, el ve vücut nemlendirme kremlerinde,
- Diş macunlarında

Membran uygulamalarında;

- Geçirgenlik kontrolünde,
- Ters osmozda,
- İyon değişiminde proton değiştirici membran olarak kullanılır.

Ayrıca kitosan yenebilir ve oksijen geçirgenliği olan bir malzeme olmasından dolayı gıda kaplamada veya paketlenme malzemelerinde kullanım için uygun olabilir. Yapılan bir çalışmada kitosan yaklaşık %2 asetik asit içerisinde çözündürülmüş ve uçucu yağlar olarak bilinen kekik yağı (% 2), üzüm çekirdeği yağı (% 2) ve nar çekirdeği yağı (% 2) eklenmiş ve homojen filmler hazırlanmıştır. Elde edilen sonuçlar, uçucu yağlar içeren kitosan filmlerin sahip oldukları aktif özellikler sayesinde gıda ambalajlama uygulamalarında kullanılabilecek potansiyele sahip olduğu görülmüştür. Bununla birlikte kitosandan hazırlanan filmler ve membranlar sulardan ağır metal giderimi ve boyar madde uzaklaştırma uygulamalarında oldukça verimli sonuçlar vermiştir.

2.4. Kitosan Esaslı Membran Çeşitleri

Kitosan iyi bir film ve membran oluşturma yeteneğine sahip olup bundan şeffaf, sert ve suda çözünmeyen membran filmler oluşturabilir. Böylece ultrafiltrasyon, ters ozmoz, pervaporasyon ve benzeri ayırma işlemleri için membran malzemesi olarak kullanılabilir [31]. Kitosan sadece homojen membranlar olarak değil, aynı zamanda uygun çapraz bağlama ajanları ile çapraz bağlanan kompozit membranların geçirgen tabakası veya diğer polimer türleri ve silika, zeolit, kil ve bentonit gibi inorganik dolgu malzemeleri ile karışık matriks (hibrid) membranlar olarak hazırlanıp kullanılabilirler. Böylece kitosan esaslı membranlar genel olarak homojen membranlar, çapraz bağlı membranlar ve karışık matriks (hibrid) membranlar olarak sınıflandırılabilir.

Çapraz bağlı kitosan membranlar; homojen kitosan membranların direncini arttırmak için çapraz bağlama ajanları kullanılarak elde edilir. Ayrıca homojen kitosan membranın ayırma ve seçicilik özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla, organik madde olan kitosana inorganik veya organik katkı maddelerinin eklenmesiyle her iki bileşenin özelliklerini taşıyan yeni karışık matriks (hibrid) membranlar elde edilir.

2.4.1. Homojen ve Kitosan Türevi Membranlar

Homojen membranlar permeantların basınç, derişim veya elektriksel potansiyel farkı gibi itici kuvvet altında difüzyonla taşındığı yoğun bir filmde oluşur ve yoğun membranlar olarak da adlandırılır. Eriyik ekstrüzyonu, basınçla kalıplama ve çözelti dökümü teknikleriyle hazırlanır [32,33]. Uygun bir çözücüde çözöürölen polimer çözöeltisi, düz zemin üzerine eşit oranda olacak şekilde yayılır ve çözücü uzaklaştırma amacıyla belirli bir sıcaklıkta kurutulur. Kuruyan filmler sıyrılarak homojen filmler elde edilir.

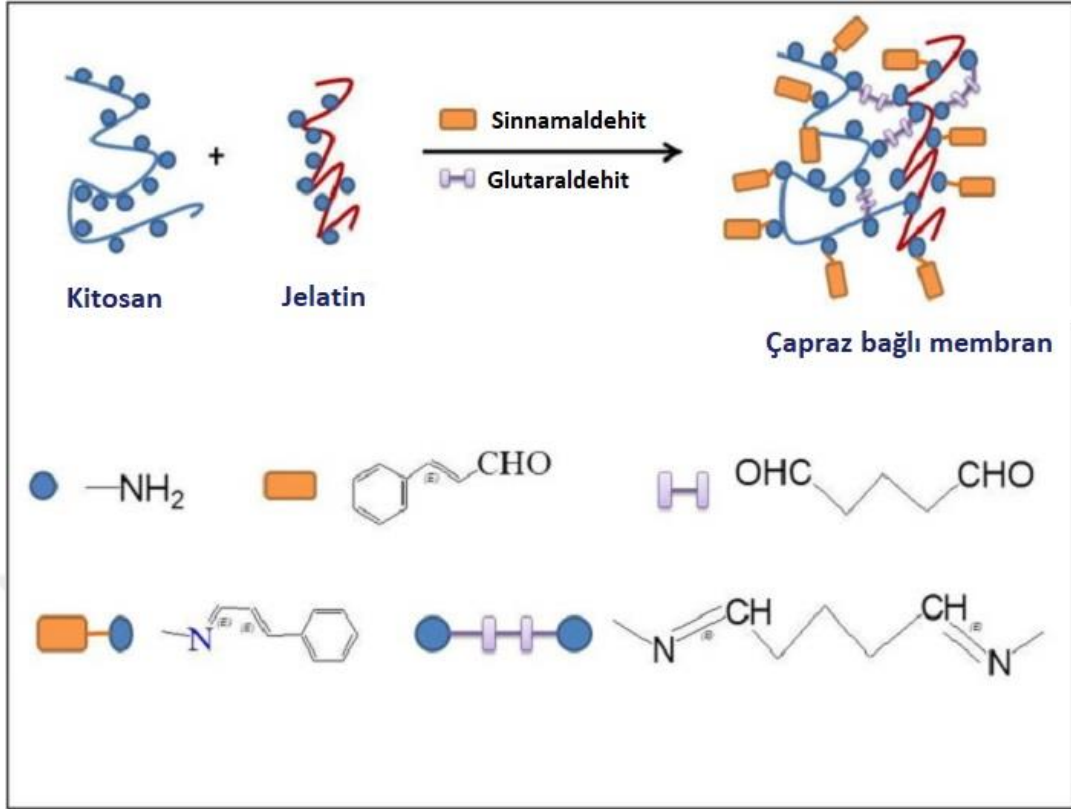
Homojen kitosan filmler oksijen geçirgenliği ve yenebilir olmasıyla gıda kaplama malzemesi olarak ve yine oksijene geçirgenliği ve antimikrobiyal özellikleri sayesinde yara örtme malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra homojen kitosan membranlar adsorpsiyon proseslerinde sorbent olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak düşük pH'da çözünen kitosan, asit çözöeltiğinde sorbent olarak kullanılacağı zaman çözünmeye başlayacağından çözöeltide ayrıca bir kirlilik oluşturacaktır. Dolayısıyla adsorpsiyon verimi de düşecektir. Bununla birlikte kitosan suda kendi ağırlılığının yaklaşık 3-4 katı kadar şişme özelliği gösterdiğinden, homojen kitosan membranlar su miktarının önemli olduğu çözöelti ortamında çökelmeye veya kristalizasyona sebep olabilir. Ayrıca homojen kitosan membranların suda dayanıklılığının az olmasıyla parçalandığı da gözlenebilmektedir. Tüm bunlar göz önüne alınarak homojen kitosan membranlar kullanılacağı amaca göre modifiye edilme ihtiyacı doğurur [16].

Kitosan bahsedilen dezavantajlarının yanısıra bünyesindeki hidroksil ve serbest amino gruplarıyla zengin azot içeriği ve pozitif iyonları sayesinde kolayca modifikasyona uğratılabilmektedir. Dolayısıyla kullanılacağı amaca göre özellikleri geliştirilerek dezavantajları ortadan kaldırılabılır. Kitosan türevi membranlar fosforilasyon, hidroksipropilasyon, N-alkilasyon ve benzoilasyon prosesleri ile hazırlanmaktadır. Yeni fonksiyonel gruplar polimer zincir düzeni ve hareketliliğini değiştirir ve dolayısıyla ayırma performansını etkiler etkiler. Asetik asit varlığında ısıtma işlemi kitosanın kristal yapısında değişikliğe neden olur. Bu ise ayırma faktörünü artırırken difüzyon akısını kısıtlar. Diğer taraftan katkı maddesi olarak kil ve zeolit gibi silika esaslı maddeler kullanılarak kompozit membran şeklinde elde edilirken, Cross-linking tekniği ile de fonksiyonel grupları başka yapılara (çapraz bağlayıcı ajanlara) bağlanarak işlevsel olarak daha verimli kitosan esaslı membranlar elde edilir.

2.4.2. Çapraz Bağlı Membranlar

Kitosan membranların modifikasyon teknikleri arasında en popülerleri çapraz bağlama tekniğidir. Şekil 2.6'da tipik bir çapraz bağlı kitosan örneği görülmektedir. Bu teknik ile kitosanın fonksiyonel yapıları çapraz bağlama ajanları ile başka fonksiyonel gruplara, membranın seçici geçirgenliğini, adsorpsiyon kapasitesini ve çevresel etkilere direncini arttırmak amacıyla bağlanmaktadır.

Genel olarak, çapraz bağlama, polimer kristalliğinin azalmasına ve kristal boyutunun küçülmesine yol açarak membran seçiciliğinin artmasına katkıda bulunarak membran ayırma verimini arttırmaktadır. Bununla birlikte, geçirgenlik akısında azalma da meydana gelebilir. Ancak yığın ve hidrofilik çapraz bağlama ajanlarının kullanımı bu sınırlamanın üstesinden gelebilmektedir. Sülfosüksinik asit (SSA) ile çapraz bağlı kitosan membran, diğer bazı ajanlarla çapraz bağlanmış kitosan membranlara kıyasla hem seçicilik hem de geçirgenlikte iyileşme göstermiştir [6,12,33]. Çapraz bağlama ajanlarına;



Şekil 2.6. Çapraz bağlı kitosan membranın şematik gösterimi [34]

- Metal tuzları: CuSO_4 , ZnSO_4 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$
- Organik kimyasallar: glüturaldehit, dizosiyanat, sülfosüksinik asit
- İnorganik asitler: H_2SO_4 , H_3PO_4 örnek verilebilir.

Nawawi ve arkadaşlarının (2008) yaptığı bir çalışmada ise homojen kitosan membranlar ile alüminyum nitrat çözeltisiyle çapraz bağlanmış kitosan membranların, izopropanol-su karışımının pervaporasyonla ayırma performansı karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar, ağırlıkça % 0.01'lik $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ çözeltisine daldırılarak yaklaşık 20 dakika 25°C 'de çapraz bağlanarak hazırlanan kitosan membranların, homojen membranlara göre izopropanol-su karışımından izopropanolu pervaporasyon ile daha iyi ayırdığı gözlenmiştir [35].

2.4.3. Karışık Matriks (Hibrid) Membranlar

Karışık matriks membranlar, inorganik ve organik malzemelerin ayırma ve seçicilik özelliklerinin birleştirilmesiyle elde edilen membranlardır. Genellikle bu bileşenlerden biri inorganik, diğeri ise organik yapıdadır. Böylece bunlar, bileşenlerin makroskopik (mikrometre ile milimetre) seviyesinde olduğu geleneksel kompozitlerden farklılık gösterirler. Hibrid malzemeler genellikle nanokompozit malzemeler olarak da adlandırılırlar [36]. Nanokompozitler, tek bir

polimer veya bir polimer karışımı matrisi içinde nano büyüklükte inorganik partiküllerin dispersiyonunu içeren malzemelerdir. Nanopartiküller malzeme cinsine, uygulama alanlarına ve uygulamalama tiplerine bağlı olarak farklı şekillerde tanımlanabilirler. Hibrid membranların geliştirilmesindeki asıl amaç ileri ayırma özelliklerine sahip düşük fiyatlardan membran malzemelerin hazırlanmasıdır.

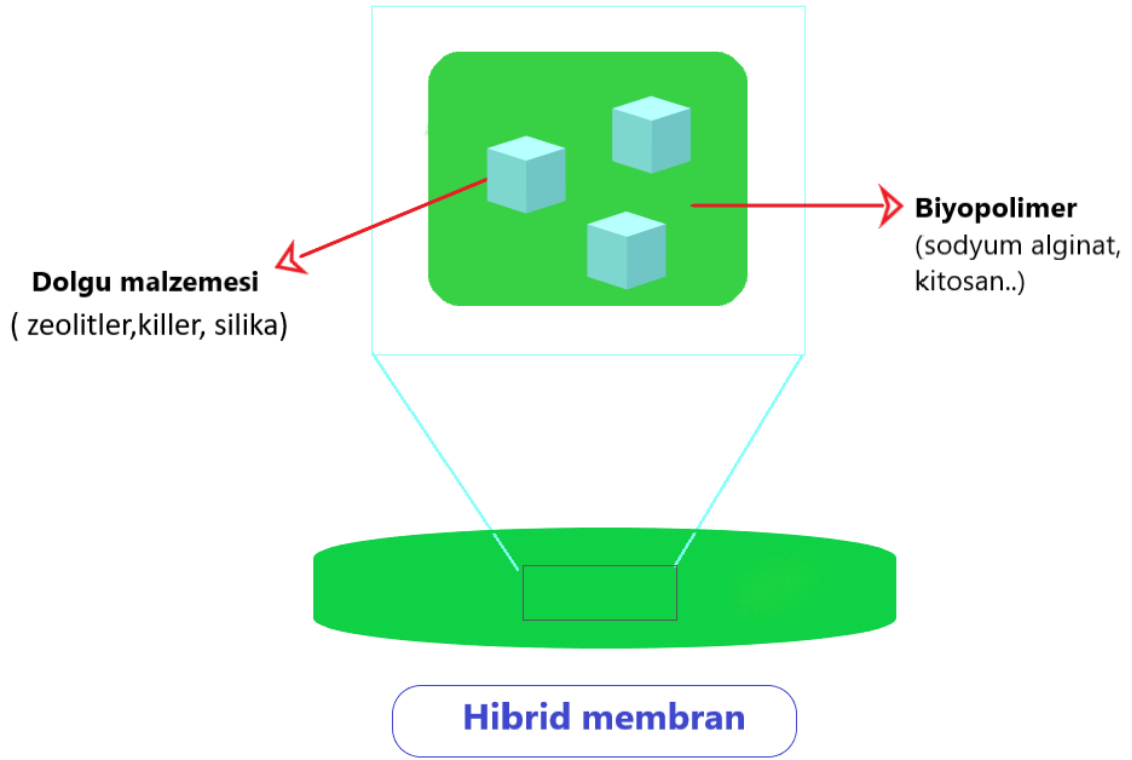
Hibrid membran malzemelerinin mekanik, kimyasal ve fiziksel özellikleri, istenen uygulamalar için bir organik-inorganik madde karışımında polimer konsantrasyonunun ve molekül ağırlığının hassas bir şekilde ayarlanmasıyla uyarlanabilir [13]. Hibrid membranlarla membran performansı iyileştirilmekte, enerji tüketimi ve operasyon süresi azaltılmakta, yüksek adsorplanma kapasitesi sağlanmaktadır. Etkili ve çok düşük basınç seviyelerinde işletilebilmeleri sebebiyle kolaylık sağlanmakta ve işletme maliyeti azalmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda gaz geçirgenliği artmaktadır [37,38].

Nanokompozit hibrid membranların uygulama alanları arasında koagülasyon-mikrofiltrasyon, membran biyoreaktörler, vakum yürütücülü membran- flotasyon, membran-ozonlama, membran-elektrokoagülasyon sistemleri ile su ve atıksu arıtımı gibi prosesler yer almaktadır [37,38].

Hibrid membranlarda polimerlerin (sentetik ve doğal) mekanik özelliklerini geliştirebilmek amacıyla takviye malzemesi olarak nano yapıdaki tabakalı malzemeler kullanılmaktadır. Tabakalı malzeme arasına giren polimerler ile nanokompozit membran olarak da adlandırılan bu membranlar, filtrasyon uygulamalarında nanofiber yapıları içerdikleri ultra ince fiberler sayesinde sahip oldukları çok küçük boyutlardaki gözenekler ile yüzey alanının artmasıyla oluşan avantajlar sayesinde tercih edilmektedir [4]. Şekil 2.7 doğal (biyopolimer) esaslı bir hibrid membranın genel yapısını göstermektedir.

Kitosan, hidrofilik olması nedeniyle ayırma prosesleri (özellikle pervaporasyon) membranlarının hazırlanmasında düşük termal kararlılık ve düşük mekanik direnç göstermektedir. Homojen kitosana inorganik dolgu maddesi ilavesiyle bu tür membranların hidrofilikliği ve termal stabilitesi geliştirilebilir [39]. Kitosan esaslı hibrid kompozit membranlara; kitosan/zeolit, kitosan/kil, kitosan/silanlar, kitosan/metal, kitosan/seramik, kitosan/karbon nano tüpler örnek verilebilir.

Zeolitler; potasyum, sodyum, magnezyum ve kalsiyum gibi alkali ve alkali toprak katyonlarının doğal olarak oluşan kristal, hidratlı alüminosilikatlarıdır. Bunlar gözenekli kristalli alüminosilikatların bir ailesinden olup içme suyu, yeraltı suyu ve atık su arıtmalarında adsorbanlar veya iyon değişim ortamı olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Zeolitler doğal olarak bulunur ancak laboratuvar da sentezlenebilir. Yaklaşık 40 doğal zeolitten sadece yedisi (klinoptilolit, şabazit, mordenit, erionit, ferrierit, analsim ve filipsit) günümüzde yaygın olarak kullanılmaktadır [40].



Şekil 2.7. Biyopolimer esaslı bir hibrid membranın genel yapısı

Zeolitlerin yüksek boşluk hacmi, yükseltilmiş yüzey alanı ve gözenek boyutunun düzgün dağılımı, bunların membran bazlı yöntemler için polimer matris dolgu maddeleri olarak kullanılmasına yol açmıştır [41]. Zeolitlerin eklenmesi, polimer şişmesini azaltmayı ve PV membranların dehidrasyon performansını artırmayı mümkün kılar. Ayrıca zeolitlerin moleküler elek özelliği bileşenlerin seçici olarak ayrılmasını sağlar. Zeolit dolgulu polimerik membranlar hem termal olarak hem de organik çözücülerde kararlıdır. Zeolit dolgulu kitosan esaslı membranlar genel olarak atık sulardan ağır metal, boyarmadde, potasyum, nitrat ve uçucu organik madde adsorpsiyonu, yakıt hücresi, iyon değişimi ve PV uygulamaları için kullanılmaktadır [42].

Tabakalı yapısıyla son yıllarda hibrid kompozit membran uygulamalarında dikkat çeken kil; organik-inorganik kompozit membranlarda inorganik takviye malzemesi olarak kullanımında oldukça ideal konumdadır. Killer, yüksek en/boy oranı ve yüksek interkalasyon kimyası olan hidrate silikatlar veya alüminosilikatlardır. Tipik olarak, bu nano dolgu maddesi, çeşitli ilişkili katyonlarla birlikte silikon, alüminyum veya magnezyum, oksijen ve hidroksil içeren katmanlı bir yapı gösterir. Killerin yapısı ve bileşimi, silika ve alümina tabakalarının oranına göre sınıflandırılabilir: (i) kaolinler, (ii) smektit ve (iii) katmanlı silikat asitler. Killer doğaları gereği hidrofildir ve tabakalar arasındaki ara tabaka boşluğunu artırmak ve polimerin difüzyonunu kolaylaştırmak için genellikle amonyum veya fosforyum iyonlarıyla muamele edilerek organik polimerlerle karıştırılmak üzere modifiye edilmeleri gerekir [4,43].

Çeşitli araştırmalara konu olan killeri arasında, simentit grubundan olan bentonit, polimerlerin kullanım alanlarını genişleterek yeni kullanım alanları sağlandığından tercih edilen inorganik malzemelerden biridir. Bentonit, kristal yapılı, silikat esaslı bir kil minerali olup, 2 tetrahedral (T) tabakanın arasına 1 oktahedral (O) tabakanın girmesiyle 3 tabakadan (TOT) oluşmaktadır. Tabakaları arasında değişebilen Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ ve H iyonları ve su molekülleri bulunmaktadır. Ayrıca geniş temas yüzeyine ve enerjisine sahip olup yüzeyi pozitif yüklüdür. Bununla birlikte güçlü adsorpsiyon kapasitesine sahip olup su ile temas geçtiklerinde negatif tanecikler olarak davranır ve şişme özelliği göstererek jelimsi bir yapı oluşturur. Bentonitin bir diğer önemli özelliği 40 ve 130 meq / 100g arasında yüksek katyon değişim kapasitesine sahip olmasıdır [44,45,46].

Hibrid kompozit membranlarda inorganik malzeme olarak kilin tercih edilmesinin yanında kilin organik polimer malzeme ile uyumlu olması, homojen dağılılabilmesi ve yüksek etkileşimli olması gerekmektedir. Bu anlamda bentonit ile uyum sağlayan, tabakaları arasında homojen dağılılabilen ve yüksek etkileşimli organik polimer kitosandır. Kitosanın hidrofilik karakteri nedeniyle, su varlığında ve nemli ortamlardaki zayıf mekaniksel özellikleri kullanımını sınırlandırmaktadır. Bu yüzden, kitosan zincirlerini silikatın iç tabakalarına ekleyerek kitosan tabakalı silikat nanokompozitler oluşturularak mekaniksel özellikleri geliştirilir [47]. Kitosan çözeltisine belli oranlarda bentonit takviyesi yapılarak kitosan esaslı bentonit katkılı kompozit membranlar elde edilmektedir. Kitosan:bentonit oranı kompozit membranın ayırma potansiyelini etkileyebilmektedir

Bentonitin yapısında anyonik gruplar bulunurken kitosan polikatyondur [48]. Bentonit tabakaları arasında bulunan katyonlar, kitosanın amonyum iyonları ile yer değiştirerek iyon değişimi olmaktadır. Bu işlem hidrofilik yüzeyi, hidrofobik bir tabakaya dönüştürerek nanokilin polimer matrisine uyumluluğunu artırır [49]. Ortamdaki kitosanın bir kısmı amin grupları üzerinden elektrostatik etkileşim ile kil tabakalarına adsorbe olurken bir kısmı da asetat tuzu formunda (kitosanın asetik asit çözeltisinde çözünmesi durumu) kil tabakaları arasına yerleşir. Böylece, iki tabakalı kitosan/kil biyokompoziti meydana gelmiş olur [25].

Hem kitosanın hem de bentonitin düşük maliyetli ve kolay temin edilebilir olması, ayrıca kolay hazırlanabilir olması kitosan-bentonit membranların tercih edilme sebepleri arasındadır. Çevreye geri dönüşümü olmayan petrol temelli pahalı polimerler yerine, biyolojik olarak bozunabilen, doğal kaynaklardan elde edilen biyopolimerler daha çok tercih edilmektedir [50]. Bu anlamda kitosan oldukça ideal bir biyopolimerdir. Dolayısıyla kitosan-bentonit kompozit membranları, biyokompozit membranlar olarak da adlandırılabilir. Biyobozunur, biyoyumlu, toksik olmayan çevre dostu membranlardır. Ayrıca bentonitin tabakalı yapısıyla da bir nanokompozit malzemeden elde edilmiş nano biyokompozit membranlardır. Gıda, tıp, ayırma

saflaştırma endüstrilerinde uygulama alanları geniş olup hali hazırda daha geniş uygulama alanları için araştırılmaktadır.

2.5. Kitosan Esaslı Kompozit Hibrid Membranların Uygulama Alanları

Sentetik polimerler yerine yenilenebilir kaynaklardan elde edilen biyopolimerlerin çeşitli uygulama alanlarında alternatif olarak kullanılabilmesi biyopolimerleri ilgi çekici hale getirmiştir. Ayrıca kitosan deasetilenmiş kitinin 2. türevi olup selülozdan sonra doğada en çok bulunan polisakkarit olmasıyla da birlikte son yıllardaki araştırmalara konu olan kitosan esaslı membranların uygulama alanları genel olarak aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir [26]:

1. Endüstriyel saflaştırma ve arıtma: adsorpsiyon, ultrafiltrasyon ve elektro-ultrafiltrasyon.
2. Enerji: yakıt hücresi uygulamaları
3. Ayırma işlemleri: azeotropik karışımların, proteinlerin ve gazların ayrılması.
4. Su: virüssüz besleme, suyun yeniden kullanımı ve mikro kirlenici içermeyen su

2.5.1. Endüstriyel Saflaştırma ve Arıtma

Endüstrinin hızlı büyümesi insanların ihtiyaçlarının da hızlı karşılanması ve ekonomi gelişimine destek vermesiyle olumlu sonuçlar doğurur. Ancak bunun yanında çevre kirliliğini de beraberinde getirir. Su kirliliği ile beraber su kıtlığı, iklim değişikliği ve biyoçeşitliliğin azalması endüstriyel saflaştırmanın gerekliliğini göstermektedir. Endüstriyel saflaştırma ve arıtmada son yıllarda geleneksel yöntemler yerine membran teknolojileri tercih edilmektedir. Ancak özellikle atık su arıtımında, çevresel sürdürülebilirlik konusuna karşılık gelen hijyenik malzeme çevreye salınabilir farklı biyobazlı polimer türleri membran uygulamalarında kullanılmaktadır. Herhangi bir uygulamada biyobazlı polimerlerin kullanımının ana nedeni, kolay erişilebilirlik, biyobozunurluk ve düşük maliyet ile birlikte, çevresel dostu avantajlarının olmasıdır.

Kitosan antibakteriyel, antimikrobiyal aktiviteye sahip ve antitoksik olma benzersiz özelliklerinin yanında film ve membran oluşturma özelliği olup suda yüksek oranda şişme kapasitesi ile bir endüstriyel saflaştırma ve arıtma uygulamalarında kullanılmaktadır. Kitosan etkili bir biyosorbenttir. Katyonik özelliği sayesinde sulardan ağır metal iyonu gideriminde sorbent olarak kullanılır [51]. Ancak kitosan düşük pH seviyelerinde çözündüğü ve suda yüksek şişme oranıyla beraber düşük mekanik dayanıklılığa sahiptir. Dolayısıyla kitosan modifikasyona uğratarak kitosan esaslı membranlar geliştirilir. Kitosan esaslı kompozit membranlar, membran uygulamalarında geçirgenlik kontrolünde ve ters osmozda kullanılır. Bilinen bir adsorban olarak CS, ağır metalleri ve boyaları atık sulardan uzaklaştırmak için yaygın olarak kullanılır. Çünkü CS'nin polimer zincirindeki amin grubu (-NH₂) ve hidroksil grubu (-OH), hem katyonik hem de anyonik molekülleri adsorbe edebilir.

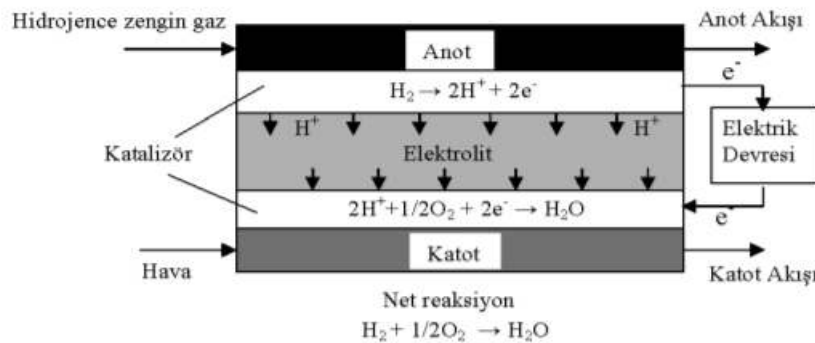
Kitosan esaslı membranların adsorbsiyon kapasitesi, deasetilasyon derecesine, yapısındaki amino gruplarının yoğunluğuna, yüzey alanına, gözenek hacmine ve proses şartlarına (sıcaklık,pH gibi) bağlıdır [52].

Truong ve arkadaşları (2019) tarafından yapılan bir çalışmada, kitosan/ zeolit kompozit membranların atık sudan Cr, As, Cd ve Pb gibi eser metal iyonlarının giderimi incelenmiştir. Kitosan membranı geliştirmek için glutaraldehit ile çapraz bağlanmış ve zeolit katkılı kitosan/zeolit kompozit membran elde edilmiştir. Sonuçlar kitosan/ zeolit kompozit membranların atıksu arıtımında kullanmanın potansiyel kapasitesi olduğunu göstermiştir [53].

2.5.2. Yakıt Hücresi Uygulamaları

Yakıt hücresi (FC), bir yakıtın ve bir oksitleyicinin kimyasal enerjisinin sürekli olarak elektrik enerjisine dönüştürüldüğü bir elektrokatalitik membran reaktörüdür. Yakıt hücresinin temel prensibi elektrokimyasal pillerden farklı değildir. Bununla birlikte, pillerde kimyasal enerji içeride depolanır ve elektrik enerjisine dönüşüm ya atılmasını ya da yeniden şarj edilmesini gerektirmektedir. Ancak bir yakıt hücresinde kimyasal enerji, yakıt ve hücrenin dışında depolanan bir oksidan tarafından sağlanmaktadır. Daha sonra yakıt ve oksidan sağlandığı sürece elektrik enerjisi sürekli olarak üretilebilir [26]. Ayrıca FC yanmadan çalışır ve temiz bir enerji kaynağıdır.

Yakıt hücreleri genel olarak anot ve katot olmak üzere iki elektrolitten oluşmaktadır. Bir yakıt pilinde hidrojen anodun, oksijen de katot elektrotun üzerine gönderilir. Anot ve katotta kimyasal tepkimeler meydana gelir. Anot elektrotun üzerine gönderilen hidrojen molekülü, anot elektrot üzerinde bulunan kanalcıklardan geçerek bu molekülden bulunan elektron ayrılır ve molekülden elektron ayrıldığı için bu molekül iyonik bir yapıya dönüşür. Bir katalizör yardımıyla, hidrojen atomu, katotta farklı yollar izleyerek gidecek olan bir proton ve bir elektrona ayrılır (Şekil 2.8). Elektronlar, katoda dönüp hidrojen ve oksijen ile birleşerek su molekülü oluşturmadan önce bir elektrik akımı oluştururlar [54]. Şekil 2.8’de bir yakıt hücresi çalışma prensibi görülmektedir. Yakıt hücrelerini elektrolit tiplerine göre;



Şekil 2.8. Yakıt hücresinin çalışma prensibi

- Alkali yakıt hücreleri (AFC),
- Fosforik asit yakıt hücreleri (PAFC),
- Erimiş karbonat yakıt hücreleri(MCFC),
- Katı oksit yakıt hücreleri (SOFC),
- Polimer elektrolit yakıt hücreleri (PEFC) şeklinde ayırt edebiliriz. Polimer elektrolit yakıt hücrelerinde elektrolit olarak polimer kullanılmaktadır. Metanol yakıt hücresinde (DMFC) de elektrolit olarak polimer kullanılmaktadır.

Elektrolit membran yakıt hücrelerinde membranın; yüksek akımları desteklemek için yüksek proton iletkenliği, direnç kayıpları ve sıfır elektronik iletkenlik, yeterli mekanik dayanım ve kararlılık, çalışma koşullarında kimyasal ve elektrokimyasal kararlılık ve yığındaki nem kontrolü gibi özelliklere sahip olarak yüksek verimi amaçlanmaktadır.

DMFC yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere, çapraz bağlı bir kitosan sülfat membranı geliştirilmiştir. Sülfattaki $-SO_3H$ grupları ile kitosandaki amino grupları reaksiyona sokularak çapraz bağlı kitosan sülfat membranları elde edilmiştir. Bu membranların, düşük metanol geçirgenliği ve proton iletkenliği ile DMFC uygulamaları için uygun bir membran olduğu anlaşılmıştır [10,55].

Organik matris olarak kitosan ve dolgu maddesi olarak inorganik yüzey modifiyeli zeolit kullanılarak hazırlanan hibrid kitosan membranlar, DMFC uygulamalarında metanol geçirgenliği, proton iletkenliği ve şişme özelliği açısından incelenmiş ve zeolit dolgulu hibrid kitosan membranların DMFC uygulamaları için uygun membranlar olduğu gözlemlenmiştir [56].

Yapılan bir başka çalışmada [57] ; kitosan (CS) ve PVA dan hazırlanan substrat membranlarda , membran yapısındaki kitosan ve PVA oranının metanol geçirgenliği ve proton iletkenliği üzerine etkisi incelenmiştir, sonuç olarak PVA ve kitosan arasındaki bileşim oranının proton iletkenliği ve metanol geçirgenliğini etkilediği görülmüştür.

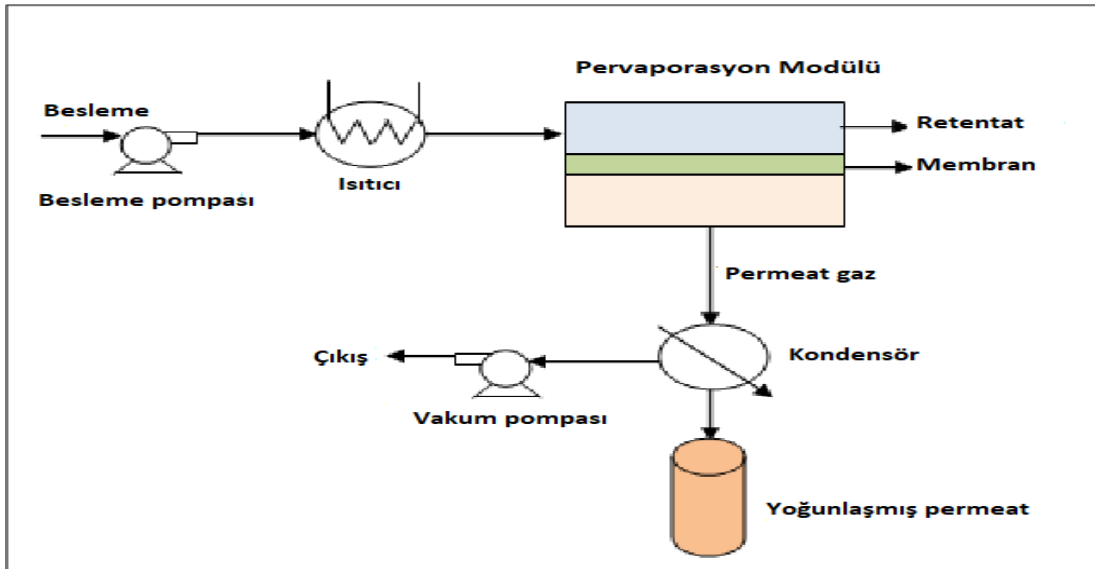
Kitosan ve sepiyolitten hazırlanan bir diğer nanokompozit kitosan membrallarda, katyonik biyopolimer olarak kitosan ve nanoyapılı sepiyolit kullanılarak hibrid kitosan membranlar elde edilmiştir [33]. Çalışmada CS-sepiyolit hibrid membranların gaz ayırma işlemlerinde, elektrokimyasal yakıt hücrelerinde kullanıma potansiyeline sahip membranlar olduğu görülmüştür.

2.5.3. Ayırma İşlemleri

Kitosan esaslı membranlar proteinlerin, azeotropik karışımların ve gazların ayırma işlemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Proteinlerin ayrılmasında kitosanın katyonik özelliğinden faydalanılarak anyonik proteinler ayrılmaktadır. Burada kitosan, makro gözenekli iyon değiştirici kromatografik membran olarak kullanılmaktadır. Ayrıca kitosan, proteinlerin

ayrılmasında afinite membran kromatografisinde de membran görevi görmektedir. Bununla birlikte amin gruplarının, asidik gazların (örn. CO₂) membranlar yoluyla taşınmasını kolaylaştırmada taşıyıcı görevi görebileceği bilinmektedir [48]. Dolayısıyla kitosanın bünyesindeki bazik amino gruplarının varlığı ile CO₂'in seçici geçirgenliğine izin vermesi beklenmektedir.

Azeotropik karışımların ayrılmasında geleneksel ayırma işlemleri olan distilasyon ve ekstraksiyon yerine verimli ve ekonomik alternatif olarak pervaporasyon tercih edilmektedir. Hidrofilik doğası ve suya karşı iyi afinitesi nedeniyle, kitosan membranlar, alkollerin dehidrasyonu için yoğun bir şekilde çalışılan maddelerden biridir. Bu anlamda kitosanı organik çözücülerin azeotropik karışımların ayrılması amacıyla pervaporasyon uygulamalarında görmek mümkündür. Pervaporasyon, sıvının yarı geçirgen bir membranın besleme tarafıyla temas ettiği ve itici güç olarak kimyasal bir potansiyel farkı oluşturmak için vakum veya süpürme gazı kullanarak membranın permeat tarafından buharın çıktığı bir ayırma işlemidir [58]. Çıkan buhar yoğunlaştırılarak sistemden alınır. Kaynama noktası birbirine yakın bileşimler içeren karışımları, azeotropik karışımları, isomerleri ve organik-organik karışımları pervaporasyonla ayırmak mümkün olabilmektedir. Pervaporasyon yüksek seçicilik ve verim ile birlikte düşük maliyetli bir membran ayırma prosesidir. Bu proseste inorganik membran, polimerik membran ve kompozit membranlar kullanırken kompozit membranlar her iki membranın (inorganik ve polimerik membran) avantajlarını kapsayan kararlı ve uzun ömürlü membranlar olduğundan dolayı tercih edilmektedir. Şekil 2.9'da Pervaporasyon prosesi görülmektedir.



Şekil 2.9. Pervaporasyon prosesi [59]

Pervaporasyon, azeotropik karışımları ayırmanın yanı sıra uçucu organik bileşiklerin saflaştırılmasında da çok uygun bir ayırma yöntemi olduğundan, genellikle çevre dostu bir teknoloji olarak adlandırılır. Pervaporasyon yönteminin sulu-organik çözücülerin dehidrasyonu, uçucu organik bileşiklerin sulu karışımlardan uzaklaştırılması ve organik-organik çözücü karışımlarının ayrılması olmak üzere üç farklı şekilde uygulama alanı bulunmaktadır. Pervaporasyonda membran seçimi kritik faktör olup bu uygulama alanları için; hidrofilik membranlar, organofilik membranlar ve organik-organik ayırma membranları olmak üzere üç tür membran kullanılır.

Pervaporasyon uygulamalarında, besleme tipi ve membran malzemesi ayırma verimini etkileyen birincil etmen olurken, permeat basıncı, permeat akışı besleme sıcaklığı ve besleme bileşimi ikincil etmenlerdir. Besleme sıcaklığı membran geçirgenliğini artırma etkisi gösterirken membran seçiciliğini düşürebilir. Bununla birlikte pervaporasyon hızı esas alındığında membran kalınlığı akış ile ters orantılıdır.

Fraksiyonel ve azeotropik distilasyonlar halihazırda alkol/su karışımlarını ayırmak ve derişikleştirme için araştırılıp kullanılırken, günümüzde bu iki proses, yüksek işletme maliyetleri ve düşük ürün verimi ile karşı karşıya kalır bu yönüyle pervaporasyon yöntemi düşük maliyet ve kolay kullanım gibi avantajlara sahiptir. Fraksiyonel distilasyonun aksine pervaporasyon, bileşenlerin bağıl uçuculuğuna dayanmamaktadır. Bu bağlamda pervaporasyon buhar-sıvı dengesi ile sınırlı değildir. Beslemedeki maddelerinin sorpsiyon ve difüzyon özelliklerinin yanı sıra membranın seçici geçirgenliğindeki farka dayanmaktadır.

Pek çok endüstride, hem çözücü hem de reaktan olarak saf organikler vazgeçilmez maddeler olup organik maddelerdeki suyun varlığı, yüksek kalitede ve verimde üretimi engeller. Bu nedenle suyun organik-su karışımlarından ayrılması gerekir. Organik çözücülerin dehidrasyonu için pervaporasyon uygulamalarında çeşitli polimerik ve inorganik membranlar geliştirilmiştir. Polimerik membranlar inorganik membranlara kıyasla basitlik, esneklik ve düşük maliyet avantajları ile daha caziptir. Polivinil alkol (PVA), kitosan (CS), aljinat (Alg) gibi suda çözünür polimerler, çevre dostu ve suya yüksek seçicilikleri nedeniyle membran malzemeleridir. Organik sıvılardan veya buhar karışımlarından suyu uzaklaştırmak için camsı polimer özelliklere sahip hidrofilik polimerler uygun seçeneklerdir. Camsı özellikler, çözücü dehidrasyonu için kullanılan su seçici membranlar hazırlamak için iyi bir ortam sağlar. Yaygın hidrofilik membran poli (amid sülfonamid, poli (vinil alkol), sodyum aljinat, poliimid ve kitosandır [60]. Hidrofilik özelliği, polimer zincirinde su molekülleri ile etkileşime girebilen polar grupların varlığından kaynaklanmaktadır.

Organik çözücülerin (örneğin alkoller, eterler, asitler ve ketonlar) dehidrasyonu pervaporasyon membranlarının en önemli uygulamalarıdır [61]. Hidrofilik membranların en önemli alanlarından birisi de fermentasyon işleminden ekstrakte edilen biyoyakıt olarak

kullanılan alkollü bileşiklerden suyun uzaklaştırılmasıdır. Kitosan ve kitosan esaslı kompozit membranın uygun geçirgenliğe ve çözücü stabilitesine, iyi film oluşturma özelliklerine, yüksek derecede hidrofilik ve iyi kimyasal dirençli özelliklere sahip olmasından dolayı PV uygulamalarında kullanımı hız kazanmıştır.

Organik bileşiklerin sudan ayrılması, organofilik veya hidrofobik bir membran malzemesi gerektirir. Çoğunlukla, kauçuksu polimer membranlar, organik bileşiklerin sudan seçici olarak uzaklaştırılması için uygundur. Nadiren seramik membranlar da kullanılabilir. Hidrofobik membranlar sadece organik bileşiğin geçişine izin verir ve hidrofobik yapısı nedeniyle su molekülünü reddeder. Bu nedenle, organofilik ve organoselektif membran pervaporasyon ayırma ile sulardaki kirletici organik bileşiklerin ve aroma bileşikleri gibi yüksek değerli ürünlerin ayrılması sağlanır [62,63]. Ayrıca bu tür membranlarla yapılan pervaporasyon, fermantasyon sırasında üretilen biyoyakıtların geri kazanılması için de önemli bir işlemdir. Örneğin, biyoyakıtların PV işlemi kullanılarak geri kazanılması, bir fermentör tarafından üretilen bir aseton/bütanol/etanol çözeltisinden gerçekleştirilir [64].

Son zamanlarda araştırmacılar, çeşitli organik çözücüleri sulu çözeltilerinden enerji verimli ve ekonomik olarak ayırmak için farklı türde membran malzemeleri geliştirmişlerdir. Çeşitli membran malzemeleri arasında polidimetilsiloksan (PDMS) akı ve seçicilik açısından daha iyi sonuçlar verirken kauçuksu polimer membranlar, organik bileşiklerin sudan seçici olarak uzaklaştırılması için daha uygun olduğu gözlenmiştir [8,62]. Organik-inorganik hibrit malzemeler, sulu karışımlardan organik madde uzaklaştırılmasında sırasıyla organik ve inorganik fraksiyonun işlevselliğini ve stabilitesini aynı anda kullanmak için en iyi çözüm olarak önerilmiştir. Organofilik hibrid membranlar arasında silika, zeolit, kil gibi inorganik madde dolgulu kitosan esaslı hibrid membranlar önemli bir tutmaktadır [65].

Pervaporasyon, organiklerin organik karışımlardan ayrılması için enerji açısından verimli, çevre dostu ve umut verici bir proses olmuştur [36]. Organik sıvı veya buhar karışımları; polar/apolar, polar/polar ve apolar/apolar olmak üzere üç çeşit karışım olarak sınıflandırılabilir. Polar/apolar karışımından polar bileşenin uzaklaştırılması için polar gruplu polimerler seçilirken apolar bileşenin tamamen uzaklaştırılması için apolar polimerler tercih edilir. Polar/polar ve apolar/apolar karışımlarını, özellikle iki bileşen benzer moleküler boyutlara sahip olduğunda ayırmak çok zordur. Prensipte her iki karışımın (polar/polar) ayrımı için her türlü polimer kullanılabilir. Genel olarak karışımdaki bileşenlerin moleküler boyutu ve şeklindeki farklılıklar ayırma işlemi performansı büyük ölçüde etkiler. Organik karışımların ayrılmasında sıcaklık ve basınç, bileşenlerin transfer hızı ve seçiciliği üzerinde daha fazla etkiye sahiptir. Ancak sıcaklık, ikili karışımlara kıyasla üç bileşenli karışımları daha fazla etkilemektedir [66].

Pervaporasyon membran uygulamaları ile organik çözücülerin ayrılmasında üstün performans gösterebilecek, geleneksel ayırma teknolojileri ile rekabet edebilecek ve uzun süreli

kararlılık gösterebilecek membranların elde edilmesi üzerine birçok membran geliştirilmiştir. Bu bağlamda, gelişmiş ayırma özelliklerine sahip malzemeler çapraz bağlı polimerler de dahil olmak üzere organik çözücülerin ayrılması uygulamasında polimerler, gözenekli polimerik ve karbonlu malzemeler, metal-organik çerçeveler (MOF'LER), kovalent organik çerçeveler (COF'LER), iki boyutlu (2D) malzemeler, ince film kompozit (TFC) membranlar, yüzey modifiye membranlar ve hibrid membranlar araştırma konusu olmuştur. Bu araştırmalar sonucunda, polimerik membranların organik çözücülerin nanofiltrasyonu uygulamalarında poliimid (PI), polisülfon (PSF), poli (eter eter), keton (PEEK) gibi mikro yapı polimer malzemelerin yüksek proses yeteneği gösterdiği bununla birlikte çapraz bağlı polimerik malzemelerin ve hibrid membranların (kitosan esaslı hibrid membranlar dahil) organik çözücülere karşı daha iyi kimyasal kararlılık gösterdiği ve boyutlara göre ayırma kabiliyetini iyileştirdiği gözlemlenmiştir [65].



3. HİBRİD MEMBRANLARLA AYIRMA PRENSİPLERİ

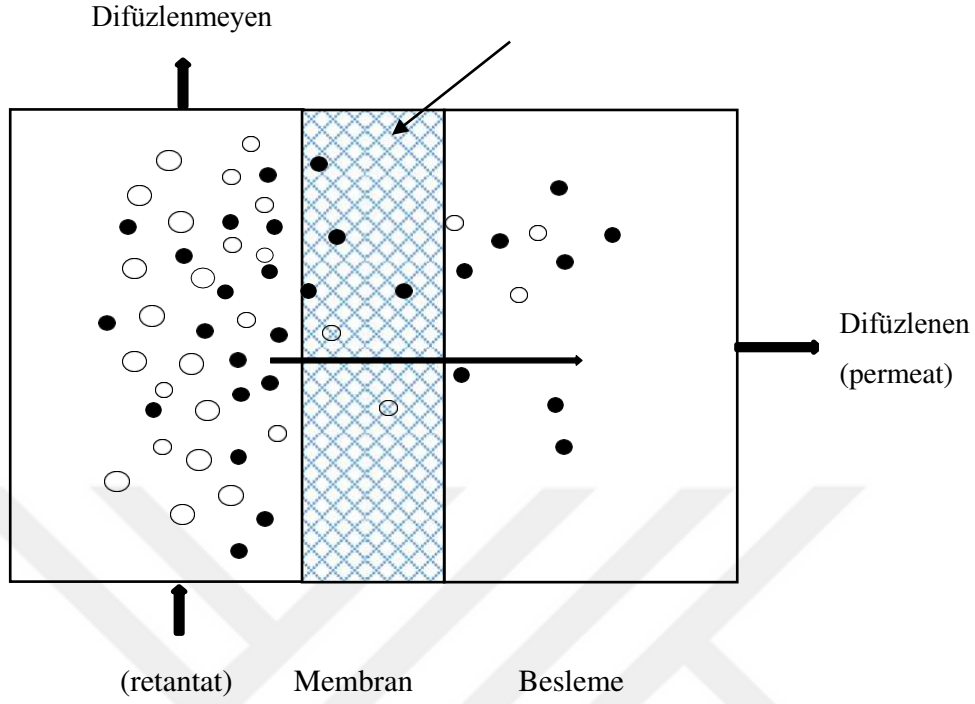
Membran ayırmada kilit faktör membranın kendisi olup bu nedenle membran yapımında kullanılan malzeme ayırma performansını belirlemektedir. Malzemeye bağlı olarak, membranlar inorganik, polimerik ve kompozit olarak sınıflandırılırlar. Membranlarda kütle transferi bileşen ve membran etkileşimi temeline dayanır. Böylece membranın kimyasal doğası ve membran malzemesinin yapısı; membran performansını belirlemek için temel faktör olarak ortaya çıkar. Yoğun polimerik membranlarda kütle transferi çözünme-difüzyon mekanizması ile tanımlanmaktadır. Bu mekanizmaya göre, yüksek kimyasal potansiyel tarafında polimerik membran yüzeyine bileşenler çözünerek taşınır, sorplanan faz içinde polimerin serbest hacmi boyunca difüze olur ve düşük kimyasal potansiyelin olduğu tarafa membranın alt akımındaki akışkan faza geçer. Yoğun polimerik membran, polimer çözünme ve difüzyon proseslerinin her ikisinde de aktif rol oynar [67].

Membranlarda ayırma işlemi uygulamalarında esas prensip, bir gaz veya sıvı karışımındaki bazı bileşenlerin membrandan geçişine izin verilirken, bazılarının ise tutulmasını sağlamaktır. Bu süreçte çözeltinin membrandaki difüzyonu, çözünürlüğü, sorpsiyon kapasitesi incelenir.

Kompozit membranlar ilgili polimer matrisinin ve genellikle mikro gözenekli bir adsorban olan inorganik dolgu maddesinin (örneğin zeolitler, MOF killeri, karbon, grafen veya nanotüpler) seçimi ile çok yönlülük sunarlar. Dolgu özellikleri (boyut, morfoloji, parçacık boyut oranı, yığın derecesi, gözenek büyüklüğü ve boyut dağılımı, hacim fraksiyonu, yüzey alanı, yüzey kimyası vb.) ve toplu adsorpsiyon özellikleri (adsorpsiyon izotermi, kinetik ve koşullar) kütle transfer mekanizmaları için çok önemlidir. Dolgu maddesinin dağılım hızı ve hacim fraksiyonu, polimerin sorpsiyon/çözelti-difüzyon özellikleri ve dolgu/polimer arayüzünün kalitesi ile birlikte önemli faktörlerdir [68]. Genel olarak membranda ayırma; bir membranın bir bileşeni diğer bileşene göre daha hızlı taşıma yeteneğine bağlıdır.

3.1. Membranlarda Taşınım Prensipleri

Membran malzemeler, bir karışımındaki bazı bileşenlerin (atom, molekül veya iyon) itici bir güç altında geçişine izin veren bazılarının ise geçişini sınırlandıran yarı geçirgen malzemelerdir. Bir membranda ayırma şematik olarak Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1. Bir membranda ayırma

Membrandaki ayırma işlemi, beslemedeki bazı bileşen veya bileşenlerin membran tarafından belirli bir oranda tutulması esasına dayanır. Membrandan gerçekleşen kütle transferi sayesinde besleme tarafından difüzlenen kısma bileşen göçü gerçekleşir. Membrandan geçen akım (difüzlenen) ve geçmeyen akım ise konsantre akım (difüzlenmeyen) olarak adlandırılır. Görüldüğü gibi membrandaki ayırmada, karışımdaki bileşenlerden birinin tercihen diğerlerinden ayrılarak membranın diğer tarafına geçmesine izin verilir. Böylece membran diğer bileşenlere karşı seçici bir rol oynar. Membrandaki bileşen kütle transferi sonucu olarak bir faz bileşenlerden bazıları bakımından zenginleştirilirken diğerleri bakımından fakirleşir. Bunun sonucu olarak membran prosesi, bir bileşenin membran ile ayrılmış bir fazdan başka bir faza seçici ve kontrollü bir transferi olarak tanımlanabilir. Bir membran aynı zamanda maddelerin kabaca moleküler büyüklüklerinden/membran moleküller arası boşluklardan faydalanılarak ayrılmalarını sağlayan bir araçtır.

Membran proseslerinde difüzlenen maddenin taşınımı Eşitlik (3.1.) ile ifade edilir.

$$J_i = \frac{P_i \Delta \phi}{L} \quad (3.1)$$

Burada J_i maddenin akısını, P_i geçirgenlik katsayısını, $\Delta\phi$ membranın alt ve üst akımlarındaki potansiyel farkını (sürücü kuvvet), L membran kalınlığını göstermektedir.

Membrandaki ayırma işlemi membranın hem kimyasal hem de fiziksel özelliklerine bağlı olarak aşağıdaki bir veya birkaçı ile oluşturulan sürücü kuvvetle gerçekleşir.

- Basınç farkı (ΔP)
- Konsantrasyon farkı (ΔC)
- Elektriksel potansiyel farkı (ΔE)
- Sıcaklık farkı (ΔT)

Taşıma mekanizmalarına göre membranlar gözeneksiz (yoğun), gözenekli ve iyon değiştirici membranlar olmak üzere gruplandırılmaktadırlar. Yoğun ve gözenekli membranlar, ayrılan moleküllerin büyüklüğüne göre birbirinden farklıdır. Yoğun membran genellikle küçük moleküllerin (genellikle gaz veya sıvı fazda) ayırma işlemlerinde kullanılan ince bir yoğun malzeme tabakasıdır. Gözeneksiz membranlar, elektron mikroskopunun sınırlarında gözlenemeyen gözenek göstermeyen yoğun yapıdan oluşur. Bu tür membranlarda karışımdaki moleküller, basınç, konsantrasyon veya elektriksel potansiyel itici kuvveti altında çözünme-difüzyon mekanizmasıyla taşınır. Yoğun membranlar simetrik veya asimetrik bir yapıya sahip olabilir. Bu tip membranlara homojen (yoğun) membranlar da denir. Asimetrik membran, mekanik destek sağlayan çok daha kalın bir mikro gözenekli destek katmanı üzerinde desteklenen ince ve yoğun seçici katmandan oluşur. Yoğun membranlar endüstride gaz ayırma ve ters ozmoz uygulamaları için yaygın olarak kullanılmaktadır.

3.2. Hibrid Membranlarda Kütle Taşımasının Temel Prensipleri

Membran malzemeler, bir karışımdaki bazı bileşenlerin (atom, molekül veya iyon) itici bir güç altında geçişine izin veren bazılarının ise geçişini sınırlandıran yarı geçirgen malzemelerdir. Moleküllerin kompozit membranlarından taşımasının genel adımları; i) membran kalınlığı boyunca yüzey adsorpsiyonu ve eksenel difüzyon, ii) polimer matrisinde partikül yüzeyine ulaşmak için radyal difüzyon, iii) partikül içi difüzyon ve dolgu maddesinin aktif bölgelerinde adsorpsiyonu ve iv) membranın diğer yüzeyinde desorpsiyonu şeklindedir. Kusursuz polimer/partikül temasının sağlanmasının zor olduğu göz önüne alındığında, ideal olmayan morfolojiler genellikle gözenek tıkanması, arayüzey boşlukları ve polimer zincir sertleşmesi gibi çeşitli arayüzey kusurları ile sonuçlanır, bunlar tanımlanamaz ve kontrol edilemez.

3.2.1. Difüzyon

Membran proseslerde membran yapısına bağı olarak kütle aktarımı; gözeneklerden toplu akış, gözeneklerden difüzyon, sınırlı difüzyon ve çözünme-difüzyon gibi çeşitli kütle aktarım mekanizmaları ile gerçekleşebilir. Membranda toplu taşınım ayırma için istenmeyen bir durum olup ayırma gerçekleşmez. Gözeneklerden difüzyon ve sınırlı difüzyon modelinde gözenekler elek gibi davranarak bazı türlerin geçmesine izin verirken diğer türler için yeterince küçük olup geçişlerine izin vermezler. Çözünme-difüzyon modeline göre membran üzerinden taşınım, beslemenin membran tarafından sorpsiyonu, bileşenlerin membran üzerinden difüzyonu ve membranın diğer tarafından buhar faza desorpsiyonu olmak üzere üç adımda gerçekleşir ve bu difüzyon modelini genellikle pervaporasyon, gaz yayılımı ve ters osmoz membran proseslerinde görmek mümkündür.

Hibrid membranlar organik ve inorganik malzemelerin seçicilik ve ayırma özelliklerinin birleştirilmesiyle elde edildiğinden membranın uygulama alanına göre kişiselleştirilebilen membranlardır. Hibrid membranın elde edildiği malzemelerin cinsine ve hazırlanış yöntemlerine göre kompozit membranın doğası, kimyası, morfolojisi, yüzey yükü, ıslaklık, gerilme mukavemeti değişir. İnorganik bir maddenin polimere ilavesi sonucu hazırlanmış kompozit membranlarda taşınım mekanizmasının karmaşıklığı, katkı maddesi ve polimer madde arasındaki etkileşimden dolayı polimerde yapısal değişikliklerin oluşması ve membrandaki difüzyon yolunun karmaşık olması gibi nedenlere dayanmaktadır. Kompozit membranlarda çözünme-difüzyon modeli membran morfolojisine göre değişiklik gösterebilir. İnorganik madde katkılı kompozit membranlarda difüzyon farklı birkaç mekanizmanın bileşimi şeklinde ifade edilmektedir: polimer fazına difüzyon, inorganik madde (adsorban) gözeneklerine difüzyon, adsorban-polimer ara yüzeyine difüzyon ve adsorbanda yüzey difüzyonudur.

Çözünme-difüzyon mekanizması, yoğun membranların performansını belirlemek için baskın mekanizmadır. Bu mekanizma ilk önce homojen membranlardan gaz geçişini açıklamak için önerilmiştir. Daha sonra pervaporasyon, nanofiltrasyon, ters osmoz ve diyaliz gibi birçok membran ayırma prosesi için uygulanmıştır [69].

Çözelti içerisindeki bileşenlerin membranlardan geçişi yukarıda da belirtildiği gibi sorpsiyon, difüzyon ve desorpsiyon adımlarını içerir. Genel olarak difüzyon, sıvı, buhar veya gaz moleküllerinin, yoğunluk farkına bağı olarak eşit konsantrasyona ulaşmasını sağlayacak yönde, bulunduğu yoğunluktan daha düşük yoğunluktaki bölgeye hareket etmesi olayıdır. Moleküler difüzyon kinetik bir olay olup matematiksel olarak Fick kanunları ile ifade edilir. Kararlı difüzyon durumu için Fick'in I. kanunu kullanırken, kararsız difüzyon durumu için Fick'in II. kanunu kullanılır. Fick'in I. kanununa göre difüzyon hızı, maddenin konsantrasyon veya basınç değişimi ile orantılıdır. Bu kanuna göre membranlardaki kararlı durumda birim alan başına difüzlenen bileşen için tek boyutlu difüzyon hızı, J , aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (3.2)$$

Burada D , difüzlendi bileşenin membran içerisindeki difüzyon katsayısını, C difüzlendi bileşen konsantrasyonunu ve x ise membran kalınlığını göstermektedir.

Tek boyutlu difüzyon eşitliği (Eşitlik 3.2), membran kalınlığının diğer boyutlardan çok daha küçük olduğu durumdaki difüzyonda geçerlidir. Birçok difüzlendi membran sistemi için, difüzyon katsayısı D , membran kalınlığı boyunca sabit olarak kabul edilir. Böylece kararlı durumda D , Eşitlik 3.3'ün, membran kalınlığı boyunca integrasyonun alınmasıyla elde edilen eşitlikten bulunabilir:

$$D = \frac{JL}{C_1 - C_2} \quad (3.3)$$

Burada L membran kalınlığı, C_1 ve C_2 ise difüzlendi bileşenin sırasıyla membranın besleme tarafındaki ve membranının yüzeyindeki konsantrasyonlarıdır.

3.2.2. Çözünürlük

Membranlardaki çözünürlük, termodinamik olarak çözünme difüzyon mekanizması ile tanımlanıp membranlarda sıvı çözünürlüğü membranın birim hacimde (belirli sıcaklık ve basınçta) sorpladığı en yüksek miktar olarak tanımlanır. Difüzlendi sıvı bileşenin membranla teması sonucu membran yüzeyine adsorplanarak çözünme olayı gerçekleşir. Çözünme sırasında membran ile sıvı faz arasında bir denge meydana gelir. Çözünürlüğünün, membran geçirgenliği ve difüzyonu arasındaki ilişkiyi Eşitlik (3.4) ile ifade etmek mümkündür.

$$P_i = S_i D_i \quad (3.4)$$

Burada P , i bileşenin geçirgenliğini, S çözünürlük katsayısını, D difüzyon katsayısını göstermektedir.

Polimer-sıvı etkileşimleri Hansen çözünürlük parametresi ile karakterize edilebilir. Bu parametre ile bir polimer membran ile herhangi bir çözünen madde arasındaki afiniteyi ölçmek için ideal bir araç olup membran boyunca seçici geçirgenliği öngörür. Ayrıca Hansen çözünürlük parametresi ile polimer ve çözücü / çözünen arasındaki ilişki nicelleştirilir. Pervaporasyon membranları seçmek için de Hansen çözünürlük parametresinden faydalanılır [70]. Bununla birlikte polimerler ve çözücüler arasındaki karışabilirlik ilişkilerine ek olarak, sıvı-sıvı karışabilirliği, polimer-polimer uyumluluğu, katı yüzeylere adsorpsiyon, dispersiyon olayları ve organik

sıvılardaki inorganik ve organik maddelerin çözünürlüğü ilişkilerini yorumlamak için de kullanılabilir.

3.2.3. Sorpsiyon ve Şişme

Membranlarda sorpsiyon; çözelti ortamındaki moleküllerin kuru membran yüzeyine temas ederek temas yüzeyinin şişmesi ile gerçekleşir. Meydana gelen bu şişme membran ve çözücü arasındaki etkileşime bağlı olarak değişir. Sorbe olan bileşen ile membran arasındaki etkileşim çok güçlü ise bu membranın aşırı şişmesi ile sonuçlanır. Aşırı şişme polimer kafesini genişletir ve membranın mekanik mukavemet ve geçirgenlik özelliklerinin kaybına neden olur. Bu problem genellikle polimer membranın aktif tabakasının çapraz bağlanması ile aşılabılır. Çapraz bağlama membranın kararlılığını ve seçiciliğini artırırken akısını düşürebilir. Uygun bir akıda yüksek seçiciliğe sahip membran elde edilecek şekilde optimizasyon gereklidir.

Sorpsiyon tayini; ağırlığı belli kuru membranın konsantrasyonu bilinen çözelti ortamına daldırılması ve belirli aralıklarla membran ağırlığının ölçülerek, ağırlık değişimi olmayan durumda şişmiş ıslak membran ağırlığının belirlenmesi ile Eşitlik (3.5)'ten yapılır. Sorpsiyon verimi; membran morfolojisi, ortam sıcaklığı ve ortam pH'ı gibi faktörlere bağlı olarak değişir.

Sorpsiyon bir denge prosesi olup çözeltide kalan adsorplanan derişimi ile katı yüzeye tutulan adsorplanan derişimi arasında dinamik dengeye ulaşıncaya kadar sürer. Membranlardaki bileşen sorpsiyonu büyük ölçüde membran ve çözücü arasındaki etkileşimlere bağlıdır. Bir membranın sorpladığı madde miktarı şöyle tanımlanır:

$$S_w = \frac{W - W_0}{W_0} \quad (3.5)$$

Burada; S_w : Membranın sorpladığı % madde miktarı, W_0 : Kuru membranın kütlesi, W : Islak membranın kütlesidir.

Membranın gözenekliliği, 25 ° C'deki suyun yoğunluğu dikkate alınarak suyun kapladığı hacim ve membran hacminden hesaplanabilir. Böylece serbest hacim,

$$V_f = \frac{W - W_0}{\rho_{su}} + \frac{W_0}{\rho_m} \quad (3.6)$$

Burada ρ_m , membranın kuru haldeki yoğunluğudur. Böylece gözeneklilik aşağıdaki eşitlikle ifade edilir:

$$\text{Gözeneklilik (\%)} = \frac{W - W_0}{\rho_{su} V_f} \quad (3.7)$$

Membranlarda sorpsiyon, membran morfolojisine göre değişiklikler gösterir. Bu etkileşimlerin belirlenmesi için çeşitli teoriler geliştirilmiştir. Bunları en önemlileri Flory-Huggins ve çözünme parametreleri teorileridir. Çözünme parametreleri teorisi saf çözücü ile membran arasındaki etkileşimlerin belirlenmesinde kullanışlı iken, Flory-Huggins teorisi ikili karışımlar ve membran arasındaki etkileşimler için elverişlidir. Flory-Huggins teorisine göre membran ve çözücü arasındaki etkileşim parametresi (χ) aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$\chi = - \frac{[\ln(1-\phi_p) + \phi_p]}{\phi_p^2} \quad (3.8)$$

Burada, ϕ_p membran hacim kesri olup sorpsiyon deneylerinden aşağıdaki şekilde belirlenir:

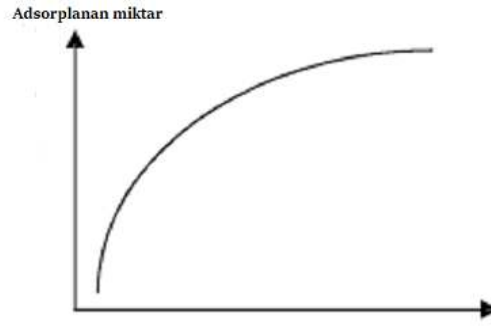
$$Q = \frac{W_s - W_d}{W_d} \quad (3.9)$$

$$\phi_s = \frac{Q/\rho_s}{\frac{Q}{\rho_s} + \frac{1}{\rho_p}} \quad (3.10)$$

$$\phi_p = 1 - \phi_s \quad (3.11)$$

Burada; W_s : ıslak membran ağırlığı, W_d : kuru membran ağırlığı, Q : birim miktardaki membranın sorpladığı çözücü miktarı, ϕ_s : çözücü hacim kesri, ρ_s ve ρ_p sırasıyla çözücü ve membran yoğunluklarıdır.

Bununla birlikte sorpsiyon verileri genellikle adsorpsiyon izotermi ile sunulmaktadır. Adsorpsiyon izotermi ile adsorpsiyon dengesi matematiksel olarak ifade edilebilir. Sabit sıcaklıkta birim adsorbent miktarı tarafından adsorplanan miktarın denge çözelti konsantrasyonu veya basıncı ile ilişkisi adsorpsiyon izotermi olarak bilinir (Şekil 3.2). Adsorpsiyon izotermi için önerilen bazı matematiksel modeller olup bunlar arasında en yaygın olarak kullanılanları Freundlich, Langmuir izotermidir.



Şekil 3.2. Adsorpsiyon izotermi

Freundlich izoterminde, belirli miktarda adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı (x/m), ortam basıncı veya konsantrasyonuyla hızla artmaya başlar ve daha sonra sorbent yüzeyinin adsorplanan moleküllerle dolması sebebiyle yavaş bir artış gösterir [25]. Freundlich izotermi matematiksel olarak aşağıdaki eşitlik ile ifade edilebilir:

$$q_e = K_f \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3.12)$$

Burada $q_e, \frac{x}{m}$ i ifade ederken C_e , adsorplanan maddenin derişimi; K_f , ve n adsorban ve adsorplanan madde ile sıcaklığa bağlı sabitleri ifade eder.

Langmuir izoterminde, adsorpsiyonda rol oynayan kuvvetlerin kimyasal bağ oluşumunda rol oynayan kuvvetlere benzediği ileri sürülmektedir. Teoriye göre sorbent yüzeyinin bazı bölgelerinde valens kalıntısı olduğu ve adsorplanan komponentlerin bu bölgelere tutunduğu kabul edilir. Bu bölgelere sadece bir atom veya molekül bağlayabileceğinden adsorplanan tabakanın monomoleküler bir tabaka olduğu düşünülmektedir. Özellikle seyreltik çözelti ortamlarında ki sorpsiyon çalışmaları için iyi sonuç verdiği bilinmektedir [25]. Langmuir izotermi matematiksel olarak aşağıdaki eşitlik ile ifade edilebilir:

$$q_e = \frac{q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (3.13)$$

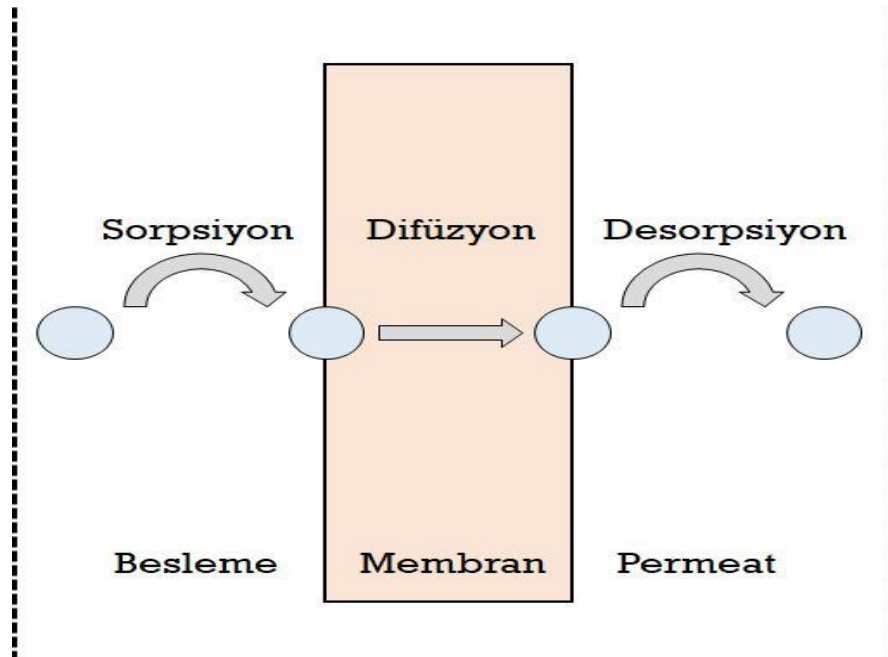
Burada $q_e, \frac{x}{m}$ i ifade ederken m kütlesinin adsorpladığı madde miktarı, q_m , m kütlesinin adsorpladığı maksimum madde miktarı; C_e adsorplanan maddenin derişimi; b , adsorban ve adsorplanan madde ile sıcaklığa bağlı sabitleri ifade eder.

3.2.4. Desorpsiyon

Desorpsiyon, sorpsiyon işleminin tersi olup, membran yüzeyine tutunan maddenin yüzeyden tekrar salınmasıdır. Sorpsiyon dengesine ulaşmış bir membranın sorpladığı çözeltinin konsantrasyonunu tayin etmek için membranlarda desorpsiyon gerçekleştirilir. Başka bir deyişle membran-permeant sisteminin davranışını belirlemek için membran içerisindeki permeant bileşenlerinin toplam kesir hacmi desorpsiyon yöntemi ile belirlenir. İkili sıvı karışımların ayrılmasında membranların seçici taşıyımı önemli olup bu bağlamda özellikle pervaporasyonda termodinamik etkileşimi belirlemek açısından desorpsiyon işlemi önemlidir.

İkili sıvı karışımlarda desorpsiyon için genellikle distilasyon tekniği adı verilen bir yöntem kullanılır. Bu yöntemde göre; sorpsiyon deneyinden sonra dikkatlice kurutulan membranlar, deney düzeneğindeki tüplerden birine konularak sıvı azotla soğutulur ve belirli bir basınca getirilir, tüplerden biri soğutulurken diğeri kaynar su ile ısıtılır ve bir süre sonra membran içindeki sıvı kaynamaya ve buharlaşmaya başlar, buharlaşan sıvının kondense olması sağlandıktan sonra gaz kromatografisinde membranın sorpladığı sıvının konsantrasyonu tayin edilir. Şekil 3.3’de sorpsiyon, difüzyon ve desorpsiyonun şematik gösterimi verilmiştir.

Desorpsiyon sonucu elden edilen penetrant bileşiminin bilinmesi, pervaporasyon sonucu elde edilen permeat bileşimiyle karşılaştırma olanağının yanı sıra, çeşitli performans parametrelerinin ve termodinamik etkileşimlerin değerlendirilebilmesini sağlar [71].



Şekil 3.3. Sorpsiyon, difüzyon ve desorpsiyonun şematik gösterimi [32].

3.3. Kaynak Özetleri

Tez çalışması kapsamında hibrid kitosan-inorganik hibrid kompozit membranlardaki su ve uçucu organik madde sorpsiyonu için kaynak araştırması yapılmış ve yararlanılan kaynaklardan bir kısmı aşağıda özetlenmiştir.

Ayırma işlemlerine (pervaporasyon, adsorpsiyon gibi) yönelik membran üretimi için kullanılan malzemeler arasında kitosan, hidrofilikliği, çok iyi şekillendirme kabiliyeti, kolay modifikasyonu ve kimyasal kararlılığı nedeniyle en çok çalışılan malzemelerden biridir [72]. Bununla birlikte, kitosan membranlar, sulu ortamda mekanik ve termal kararlılığının azalmasıyla kontrolsüz bir şekilde şiştikleri için beslemedeki organik bileşiklerin membrandan kolayca geçmesine ve böylece su difüzyonunun azalmasına sebep olur. Kitosan membranlardaki bu problemi gidermek için genel olarak iki yaklaşım tercih edilmektedir. İlk yaygın yol, sağlam bir yapı oluşturmak için membrandaki çapraz bağlanma derecesini arttırmaktır. Çeşitli inorganik ve organik çapraz bağlayıcıların, polimer zincirlerinin bağlanmasını önemli ölçüde arttırdığı ortaya konmuştur [12,73,74,75,76,77,78,79]. Bu çalışmalarda, daha fazla sertleştirilmiş polimer zincirine ve yüksek seçiciliğe sahip membranlar, daha yüksek derecede çapraz bağlama polimerleri kullanılarak başarıyla üretilmiştir. Ancak, bu yaklaşımla, membran seçiciliği verimli bir şekilde iyileştirebilse de, membran akısının büyük ölçüde azaldığı gözlenmiştir.

Şişme ve mekanik kararsızlık problemini çözmenin diğer yolu ise polimer matrisine inorganik malzemeleri ilave etmek suretiyle kompozit hibrid membran oluşturmaktır. İnorganik malzemelerin eklenmesi, membranların mekanik mukavemetini artırabilmektedir [72,76]. Polimerik matrislere inorganik malzemeler iki şekilde ilave edilerek hibrid membranlar elde edilebilmektedir: kimyasal olarak hibrid ve fiziksel olarak katkılı hibrid membranlar. Kimyasal hibrit membranlar için inorganik malzemeler, organik/inorganik arayüzün bağlanma gücünü artıran sol-jel yöntemi yoluyla polimerik matris ile kovalent olarak bağlanır [80, 81; 13]. Bununla birlikte, bu membranlar daha yüksek membran seçiciliği sergiler, ancak daha sertleştirilmiş yapı nedeniyle membran akışları düşüktür.

Fiziksel katkılı hibrid membranlarda ise kompozit oluşumu inorganik malzemeler ve polimerik matris arasında hidrojen bağları oluşturarak gerçekleştirilir. Fiziksel dolgu, inorganik bir malzeme ile hibrid bir polimer matrisi elde etmenin kolay ve hızlı bir yoludur [80].

Çalışmalar, kitosan-inorganik hibrit membranların önemli ölçüde geliştirilmiş ayırma özelliklerinin, zeolit, silika, karbon moleküler elek, aktif karbon ve kil gibi gözenekli veya gözeneksiz inorganik dolgu malzemelerinin polimer matrisine disperse edilmesiyle gerçekleştirilebileceğini göstermiştir [33,35,72,78,82]. Bunlar arasında, nano yapıları kitosan-kil hibrit malzemeler, benzersiz özellikleri ve killerin doğada bol miktarda bulunması nedeniyle düşük maliyetli sentezleri nedeniyle yoğun araştırma konuları arasında bulunmaktadır.

Casariello ve arkadaşları (2009) kitosana kil nanoparçacıkları ilave ederek kompozit film geliştirmeye çalışmışlardır. Bu çalışmada, araştırmacılar %90 deasetilasyon derecesine sahip kitosan ve çözücü olarak laktik asit kullanmışlardır. Bu araştırmacılar homojen kitosan filme göre daha düşük su buharı geçirgenliğine sahip kitosan-kil kompozit filmi elde etmeyi başarmışlardır. Bununla birlikte, çalışmada yüksek deasetilasyon derecesine sahip kitosan zincirlerinin, hidrojen bağı oluşumunu ve dolayısıyla filmde kristallliği kolaylaştırdığı ortaya konmuştur [83].

Neves ve arkadaşları (2016) % 1'lik asetik asit çözeltisi kullanarak % 2 ve % 3 (ağır.) kitosan içeren kitosan-bentonit kili filmleri üretmişlerdir. % 1 ve % 3 (ağır.) bentonit kili katkısıyla hazırlanan filmlerin homojen kitosan filme göre daha düşük su buharı hızı ve geçirgenliğine sahip olduğunu ortaya koymuşlardır. Ayrıca kitosan-bentonit kompozit filmin sadece kitosan kullanılarak hazırlanan filmlere kıyasla daha dirençli filmler (daha yüksek gerilme mukavemeti değerleri) ve daha düşük uzama ile sonuçlandığını gözlemlemişlerdir [84].

Kitosanın kil katkısıyla hibrid kompozit membrana dönüştürülmesinde kitosan/kil oranı kompozit membranın yapısı, direnci, şişme derecesi ve sorpsiyon kapasitesi gibi özelliklere üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Lertsutthiwong ve arkadaşları (2012) kitosanın özelliklerinin (moleküler ağırlığı ve deasetilasyon derecesi) ve kitosan/montmorillonit kütle oranının kitosan-montmorillonit kompoziti üzerine etkileri araştırdıkları çalışmada iyon değişim prosesi ile kitosan'ın montmorillonit katmanlarına yerleştiğini (interkolasyon) ortaya koymuşlardır. Montmorillonit tabakaları arasına eklenen kitosan miktarının kitosanın özelliklerine bağlı olduğunu ve kil tabakaları arasına en yüksek kitosan miktarının moleküler ağırlığı 71.000 g/mol veya deasetilasyon derecesi %80 olan kitosan ilavesiyle 2:1 kitosan/montmorillonit kütle oranında elde edildiğini belirlemişlerdir [85].

Savitri ve Budhyantoro (2017) bentonitin sudaki dispersiyonuna %1 asetik asit çözeltisi içindeki kitosanı ekleyerek bentonitin kitosan'a ağırlık oranı 2:1; 1: 1 ve 1: 2 olan kitosan-bentonit hibrid kompozitleri hazırlamışlardır. Optimum kitosan/bentonit kompozitini 12 saat reaksiyon süresi ve bentonitin:kitosan ağırlık oranının 1: 2 durumu için elde etmişlerdir. Bu koşullar altında, daha fazla kitosanın bentonit matrisi ile etkileşime girerek kitosan-bentonit kompoziti oluşturabildiği sonucuna varmışlardır [86].

Laaraibi ve arkadaşları (2018), % 1'lik kitosan çözeltisini (asetik asitte) Na-bentonitin sudaki dispersiyonuna ilave etmek suretiyle hazırladıkları ağırlıkça %1, %2, % 3 ve % 5 Na-bentonit içeren kompozit filmlerin homojen kitosan membrana göre daha iyi mekanik özelliklere sahip olduğunu ortaya koymuşlardır [49].

Yoğun membranları karakterize eden parametrelerin başında şişme ve su buharı sorpsiyon ve geçirgenliği gelmektedir. Membranın aşırı şişmesi polimer kafesini genişletir ve membranın mekanik mukavemet ve geçirgenlik özelliklerinin kaybına neden olur. Literatürde kitosan-kil (Na-esaslı) kompozit film ve membranlarda şişme (su ile), su buharı difüzyonu ve geçirgenliği ile

ilgili birçok çalışma mevcuttur. Wenling ve arkadaşları (2005) benzer moleküler ağırlığına sahip, ancak %70.1 ila %95.6 aralığında DD'ye sahip farklı kitosan örneğinden hazırlandıkları filmlerin analizinde, daha yüksek DD kitosan filmlerinde daha fazla kristal bölge oluştuğunu ve şişme indeksinin ve mekanik özelliklerinin DD'nin artmasıyla kitosan azaldığını ve elastik modüllerinin ve çekme mukavemetlerinin arttığını ortaya koymuşlardır [87].

Devi ve Dutta (2017) homojen kitosan ve %1 kitosan (asetik asitte) ve %0.5 bentonit (suda) çözeltilerinden hacimce 1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1 ve 6:1 bentonit:kitosan oranlarında kitosan-bentonit kompozit membranlar hazırlayarak su sorpsiyonu kapasitesi ve su buharı hızı ölçmüşlerdir. Bentonitin güçlü hidrofilik yapısı nedeniyle hazırlanan nanokompozit filmlerin su sorpsiyonu kapasitesini büyük ölçüde arttırdığını belirlemişlerdir [45].

Kitosan biyopolimer/kil nanokompozitlerinin hazırlanmasında nanodolgu maddesi olarak Na-montmorillonite kili ve iki farklı organo-kil kullanılarak ağırlıkça %1, %3, %5 ve %7 kil biyokompozitler elde edilen diğer bir çalışmada olarak değiştirilerek biyonanokompozitlerin özellikleri incelenmiştir [88]. Şişme deneyleri sonuçları en fazla şişmenin sade kitosanda olduğunu ve bunu Na-kili ve diğer kil nano kompozitlerin takip ettiğini göstermiştir. Kompozitlerde şişme derecesi sade kitosana göre oldukça düşük değerler olup tüm biyonanokompozitlerde şişme, kil miktarı ile ters ve kitosan miktarı ile doğru orantılı olarak elde edilmiştir.

Su, metanol, etanol ve izopropil alkolün, kitosanın asetik asit içerisinde çözündürülerek elde edilen filmlerdeki sorpsiyon ve difüzyonunun incelendiği bir çalışmada sorpsiyon ve difüzyon hızlarının alkollerin moleküler ağırlıkları ile doğru orantılı olarak azaldığını belirlenmiştir [89]. Bunun nedeninin düşük karbonlu alkollerin düşük molar hacimlerinden ve yüksek buharlaşma entalpilerinden kaynaklandığını ileri sürmüşlerdir. Ayrıca çalışmada hazırlanan membranın suyu sorplama kapasitesinin alkolllere göre daha yüksek olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Diğer taraftan bu araştırmacılar, sıcaklığın (25-70 °C) alkollerin sorpsiyonu üzerine çok fazla etkiye sahip olmadığını ancak difüzyon katsayılarının sıcaklıkla arttığını belirtmişlerdir.

İzopropanol-su karışımlarının kitosan esaslı membranlar kullanılarak dehidrasyonunun amaçlandığı bir çalışmada [89], homojen kitosan, çapraz bağlı kitosan ve PVA dolgulı kompozit membranlarda sıvı sorpsiyon kapasiteleri belirlenmiştir. Karışımındaki düşük izopropanol bileşimlerinde izopropanol bileşiminin artmasıyla kitosan membranında izopropanolün sorpsiyon kapasitesi artmaktadır. İzopropanolün ağırlıkça 0.30'dan daha yüksek bileşimlerinde, izopropanol sorpsiyonu yaklaşık 0.70 izopropanol bileşimine kadar hafifçe azaldıktan sonra tekrar artmaktadır. Buna karşılık karışımındaki izopropanol bileşiminin artmasıyla su sorpsiyonu kapasitesi kademeli olarak azalmaktadır. Su sorpsiyonunun izopropanol sorpsiyonuna göre daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir (özellikle düşük izopropanol bileşimlerinde). Bu da iki bileşen için farklı derecelerde polimer-bileşen etkileşiminin varlığını kanıtlamaktadır. Nispeten hidrofilik

olan kitosan, suda belirgin bir şekilde şişerken izopropanolün varlığı, membranın şişme derecesini azaltmaktadır. Sonuç olarak, izopropanol-su karışımlarının toplam sorpsiyonu, yaklaşık 0.10'luk bir izopropanol ağırlık fraksiyonunda maksimuma ulaşmıştır.

İzopropanol-su karışımlarının kitosan esaslı membranlar kullanılarak dehidrasyonunun amaçlandığı diğer bir çalışmada [60] ise , homojen kitosan ve çapraz bağlı kitosan membranın şişme dereceleri belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre karışımdaki izopropil alkol bileşimi arttıkça her iki membranın da şişme derecesinde (çapraz bağlıda daha hızlı) gözlenmiştir. Beslemedeki su konsantrasyonun artması ile membranda polimer şişmesi meydana gelerek şişmedeki artışa bağlı olarak membran performansının önemli ölçüde etkilendiği görülmüştür.

Etanol/su karışımlarının pervaporasyon özellikleri farklı kitosan membranlar kullanılarak incelenmiştir [91]. Kitosan membranlarının moleküler ağırlığının yanı sıra deasetilasyon derecesinin etanol/su karakteristik dehidrasyon davranışı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu çalışmada, 90 kDa'ya kadar moleküler ağırlıktaki artışla pervaporasyon hızının azaldığı, ancak bu değerin üzerinde pervaporasyon hızının yine de arttığı sonucuna varılmıştır. Bu gözlemler, farklı pervaporasyon uygulamaları için kitosan tabakalı kompozit membranların geliştirilmesi için önemlidir. Bu çalışmada kitosan membranlarının yoğunluk, cam geçiş sıcaklığı, temas açısı ve şişme derecesi gibi fiziko-kimyasal özellikleri de analiz edilmiştir.

4. MATERYAL VE METOT

Deneyisel çalışmalarda iki tür kitosandan çözelti döküm metodu kullanılarak membranlar elde edilmiştir. Çalışmada saf kitosandan homojen membranlar ve kitosan-bentonit karışımından hibrid membranlar üretilmiştir. Endüstriyel saflıkta temin edilen kitosan örnekleri seyreltik HCl ile muamele edilmiş ve kitosan çözündürme işlemi için asetik asit kullanılmıştır. Kompozit membranlar hazırlanırken çözündürülerek jel haline getirilen kitosanın pH ayarı NaOH ile sağlanmıştır.

Membranların karakterizasyonu kapsamında FTIR, SEM ve EDX analizleri gerçekleştirilmiştir. Membranların şişme ve su buharı geçirgenlikleri standart metotlar kullanılarak elde edilmiştir. Membran örneklerindeki saf su, çeşitli saf organik çözücü (metanol, etanol, izopropil alkol) sorpsiyonu ve su-organik çözücü sorpsiyonu çalışmaları farklı sıcaklıklarda yürütülmüştür.

4.1. Materyal

Deneyisel çalışmalarda farklı deasetilasyon derecesine (DD) sahip iki kitosan örneği kullanılmıştır. Kitosan örnekleri Adaga Gıda ve Dan.A.Ş.'den endüstriyel saflıkta ve sodyum bentonit ise toz halinde Karakaya Bentonit San. Ve Tic. A.Ş.'den temin edilmiştir. EDX analizleri sonucunda 1. kitosan örneğinin DD değeri % 82 olup CS82 ve 2. kitosan örneğinin DD değeri ise %87 olup CS87 olarak olarak adlandırılmıştır. Na-bentonit'in bileşimi Tablo 4.1'de verilmiştir [25]. Kitosan ve sodyum bentonit örnekleri nem adsorpsiyonunu engellemek amacıyla kapalı kaplarda saklanmıştır. Membran hazırlanmasında asetik asit, hidroklorik asit ve sodyum hidroksit ile organik çözücü sorpsiyonu deneylerinde organik çözücü olarak etanol, metanol ve izopropil alkol kullanılmıştır. Kullanılan tüm kimyasallar yüksek saflıkta temin edilmiştir.

Tablo 4.1. Bentonit örneğinin elementel bileşimi [25]

Elementel olarak							
	Si	Al	Ca	Fe	Na	Mg	S
% (Ağırlıkça)	26.5	8.3	3.5	2.7	2.1	0.92	-

4.2. Metot

Çalışmada membran üretimi çözelti döküm metoduna göre gerçekleştirilmiştir. Bu metoda göre öncelikle katı malzemeler uygun bir çözücünde çözündürüldükten sonra petri kaplara istenilen kalınlıkta membran elde etmek üzere yayılır. Daha sonra petri kabına yayılan membran kurumaya terkedilerek çözücünün buharlaşması sağlanır. Kuruma işlemi tamamlandıktan sonra ince bir film halinde oluşan membran petri kabından ayrılır. Organik-inorganik hibrid kompozit membran eldesinde ise organik ve inorganik fazlar çözeltiler halinde ayrı ayrı hazırlandıktan sonra istenilen oranlarda karıştırılarak membranlar elde edilir.

Hazırlanan membran örneklerinin karakterizasyon analizleri ve performans deneyleri literatürdeki standart metotlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda membran yapı aydınlatmasında FTIR, SEM ve EDX gibi analizleri yapılmıştır. Bununla birlikte membran performansına yönelik olarak şişme ve su buharı geçirgenliği özellikleri tayin edilmiştir. Membran örneklerindeki sorpsiyon çalışmaları ise saf su, çeşitli saf organik çözücü sorpsiyonu ve su-organik çözücü sorpsiyonu olarak gerçekleştirilmiştir.

4.2.1. Membran hazırlanması

Çalışmada farklı DD değerine sahip her iki kitosan örneğinden (CS82 ve CS87) homojen kitosan ve kitosan-bentonit hibrid kompozit membranlar hazırlanmıştır.

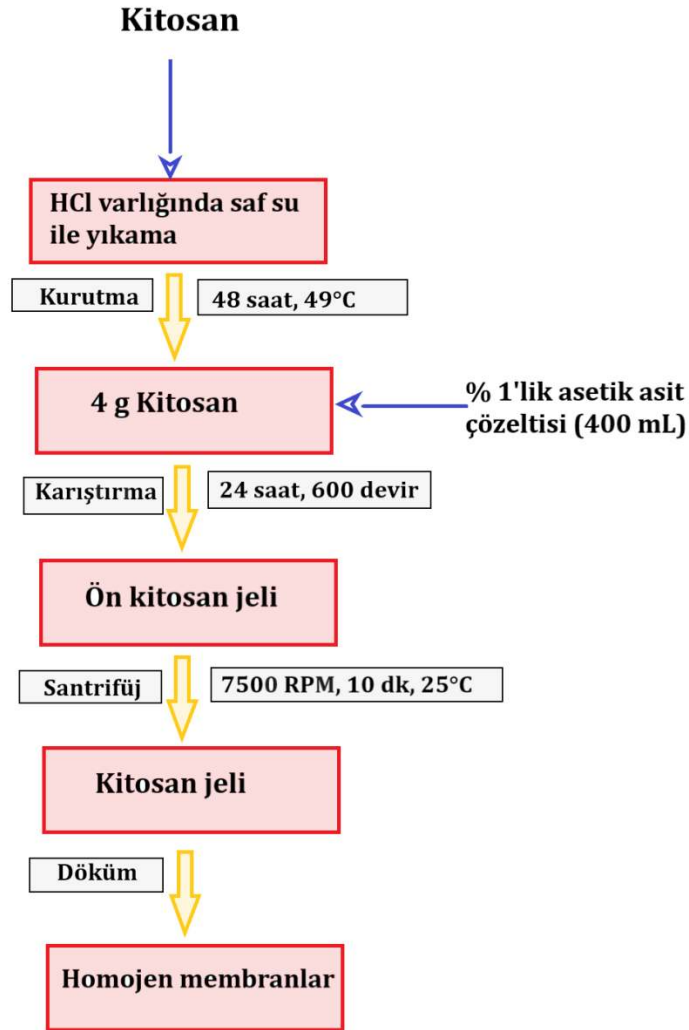
Homojen kitosan membran hazırlamanın basamakları Şekil 4.1’de verilmiştir. Buna göre homojen kitosan membran hazırlanması; kitosan örneklerinin yıkanması, kitosan örneklerinin kurutulması, homojen kitosan çözeltisi (jeli) hazırlama ve membran filmi eldesi adımlarından oluşmaktadır.

Temin edilen kitosan örnekleri endüstriyel amaçlı kitosanlar olup bünyelerindeki giderilmemiş Ca^{+2} giderilmesi amacıyla oda sıcaklığında seyreltik HCl varlığında saf su ile yıkanmıştır. Hidroklorik asit (HCl), kitosanda bulunan kalsiyum (Ca^{+2}) ile reaksiyona girerek kalsiyum klorür ($CaCl_2$) oluşturur ve çökelti halinde kalsiyumu uzaklaştırır [25]. 1,5 L’lik beherlere belirli ağırlıkta kitosan örnekleri konularak üzeri saf su ile tamamlanmıştır. Yaklaşık 2 dk’lık karışmanın ardından 0.1 M HCl ilave edilmiştir. Çöken $CaCl_2$ dekantasyon ile uzaklaştırılmıştır. Safılaştırılan kitosan örnekleri yaklaşık 150 devirde 35 dakika süreyle karıştırıldıktan sonra süzülerek en az 5 kere yıkanmıştır.

Yıkanan kitosan örnekleri geniş bir kapta 49 °C’e ayarlanan bir etüvde 2 gün süre ile kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra kitosan örneklerinin nem tayinleri bir infrared kurutucuda yapılmıştır. 1. ve 2. kitosan örneklerinin nem değeri sırasıyla % 10 ve % 7 olarak ölçülmüştür. Kurutulan kitosan örneklerinin neminin en fazla %10 olmasına dikkat edilmiştir.

Kurutulan kitosan örnekleri kullanılıncaya kadar bir desikatörde ağzı kapalı poşetler içerisinde saklanmıştır.

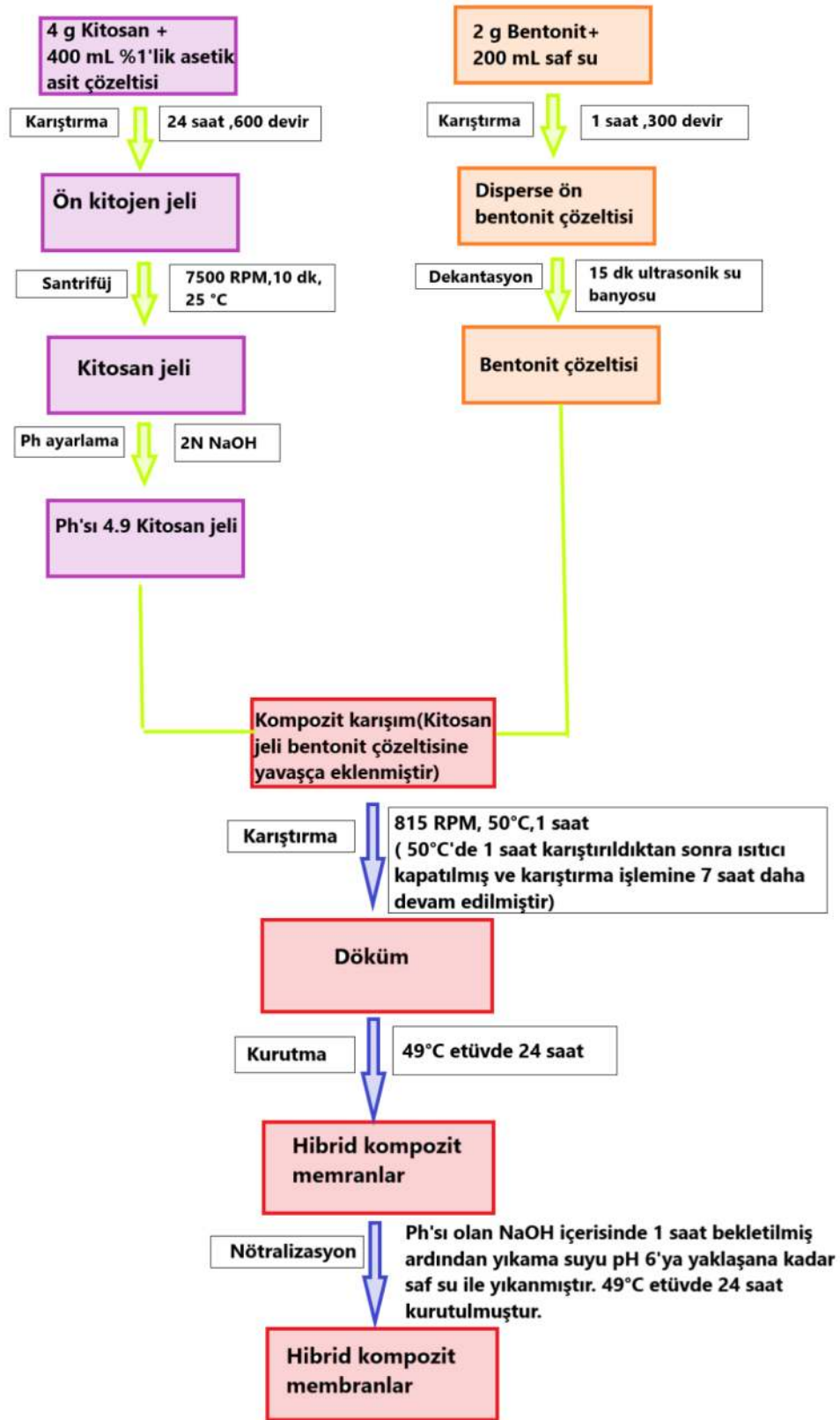
Homojen kitosan membranlar hazırlamak için; CS82 ve CS87 kitosan örneklerinden sırasıyla 4.4 g ve 4.3 g tartılarak (% 1 'lik kitosan çözeltisi) 1 Litrelik bir beher içerisindeki 400 ml % 1 'lik (ağır.) asetik asit (CH_3COOH) çözeltisine ilave edilmiş ve 24 saat orta devirde karıştırılarak çözündürülmüştür. Elde edilen kitosan çözeltilerinden berrak homojen membran elde edebilmek amacıyla içerisindeki safsızlıklar 7500 RPM, 10 dk, 25 °C santrifüjleme işlemiyle giderilmiştir. Santrifüjden alınan yüksek saflıktaki kitosan çözeltileri iki farklı kalınlıkta membran elde etmek üzere 16 g ve 32 g miktarlarında tartılarak petri kaplarına dökülmüştür. Petri kaplarına dökülen kitosan çözeltileri 48 saat 49°C etüvde kurutulmuştur. Kuruyan kitosan çözeltileri petri kabından sıyrılarak homojen kitosan membranlar elde edilmiştir. Elde edilen membranların kalınlıkları bir kumpas yardımıyla sırasıyla 0.01 mm ve 0.03 mm olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.1. Homojen kitosan membran hazırlama basamakları

Kitosan-bentonit hibrid kompozit membran hazırlama basamakları Şekil 4.2’de verilmiştir. İşlem basamakları: (1) ağırlığı belli bentonitin saf su ile dispersiyonu, (2) bentonit dispersiyonundaki safsızlıklarının giderilmesi, (3) kitosan jelinin hibrid kompozit membran oluşumuna uygun pH ‘a getirilmesi, (4) kitosan jelinin bentonit dispersiyonuna ilavesi, (5) güçlü karıştırıcı ve ısıtıcı ile ortam koşulları sağlanarak elde edilen karışımın petri kaplarına dökülüp kurutularak membran elde edilmesi şeklindedir.

Homojen membranda olduğu gibi % 1 ‘lik kitosan çözeltisi (400 ml % 1 ‘lik asetik asit çözeltisinde) hazırlanmıştır. %1 lik kitosan jelinin pH değeri 4.9’a erişene kadar 2N NaOH çözeltisi damla damla ilave edilmiştir. Alkali ilavesi yapılırken oluşan pıhtılar, ortam kuvvetli bir şekilde karıştırılarak giderilmiş ve sürekli pH ölçümü ile takip edilmiştir. Bu işlemler sonrası kompozit karışımı için berrak bir kitosan jeli elde edilmiştir.



Şekil 4.2. Kitosan-bentonit hibrid kompozit membran hazırlama basamakları

Çeşitli oranlarda kitosan-bentonit kompozit membran hazırlamak için istenilen miktarda bentonit örnekleri 200 mL'lik beherde su içerisine disperse edilmiştir. Bentonit dispersiyonu en az 1 saat boyunca manyetik karıştırıcı kullanılarak karıştırılmıştır. Endüstriyel saflıkla bentonit temin edildiği için karıştırma işleminden sonra bentonit içerisindeki safsızlıklar 15 dk ultrasonik su banyosu ile dibe çöktürülmüş ve dekantasyon yoluyla ayrılmıştır. Deneysel çalışmalarda 2:1, 1:1 ve 1:2 oranlarında kitosan-bentonit kompozit membranları elde edilmiştir. Bu amaçla, 2:1 oranındaki hibrid membran için 2 g sodyum bentonit 200 ml saf suda, 1:1 oran hibrid membran için 4 g sodyum bentonit 400 ml saf suda ve 1:2 oranındaki kompozit membran için ise 4 g sodyum bentonit 400 ml saf suda disperse edilmiştir. Hazırlanan membranlardaki kitosan:bentonit oranları ve membran kodları Tablo 4.2'de verilmiştir.

Disperse edilmiş sodyum bentonit çözeltileri mekanik karıştırıcı üzerine yerleştirildikten sonra üzerine pH'sı ayarlanmış kitosan jeli yavaş yavaş ilave edilmiştir. İlave işlemi bittikten sonra çözeltiler 50°C sıcaklıkta 815 RPM hızda mekanik karıştırıcıda çapa tipi pervane kullanılarak kuvvetlice yaklaşık 7 saat süre ile karıştırılmıştır. 7 saatin sonunda ısıtıcı kapatılarak karıştırma işlemi 24 saat devam ettirilmiştir.

Hazırlanan kompozit karışımı çözeltiler iki farklı kalınlıkta membran elde etmek üzere 32 ve 48 g miktarlarında tartılarak petri kaplarına dökülmüştür. Petri kaplarına dökülen kompozit çözeltileri 49°C etüvde 24 saat süre ile kurutulmuştur. Kuruyan kitosan-bentonit karışımları petri kabından sıyrılmıştır. Daha sonra membran yüzeyindeki asit fazlalığının giderilmesi için pH 12'deki NaOH çözeltisi içine daldırılmış ve en az 1 saat boyunca bekletilmiştir. Alkali işleminden sonra membranlar saf su ile iyice yıkanmıştır. Yıkama suyunun pH'sı saf su değerine yaklaştıkça kadar yıkama işlemine devam edilmiştir. Yıkama işleminden sonra membranlar tekrar sabit tartıma gelene kadar 49°C deki etüvde kurutulmuştur. Elde edilen kompozit membranların kalınlıkları bir dijital kumpas yardımıyla sırasıyla 0.03 mm ve 0.05 mm olarak ölçülmüştür.

Hazırlanan bütün membran örnekleri daha sonraki deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere desikatörde muhafaza edilmiştir.

Tablo 4.2. Hazırlanan membran örneklerindeki kitosan:bentonit oranları ve membran kodları

Membran kodu	Kitosan:Bentonit (ağır.)
CS1	Homojen kitosan
CS1BN21	2:1
CS1BN11	1:1
CS1BN12	1:2
CS2	Homojen kitosan
CS2BN21	2:1
CS2BN11	1:1
CS2BN12	1:2

4.2.2. Membran Karakterizasyonu Analizleri

Hazırlanan membran örneklerinin kimyasal yapısı FTIR spektroskopisi (SHIMADZU, QATR-S) yardımıyla belirlenmiştir. Membran yüzey morfolojisi analizleri SEM (Zeis, EVO MA10) ile gerçekleştirilmiştir. Membran örneklerinin elementel analizi ise EDX birleşimli SEM ile yapılmıştır. FTIR, bir tür titreşim spektroskopisi olup ışığın infrared yoğunluğuna karşı dalga sayısını ölçen bir kimyasal analitik yöntem olup bileşiklerin fonksiyonel gruplarının tespitinde kullanılır. SEM, elektronları kullanarak numune yüzeyinden yüksek çözünürlüklü görüntü almaya yarayan sistem olup odaklanmış bir elektron demeti ile numune yüzeyini tarayarak görüntü elde eden bir elektron mikroskobu türüdür. SEM cihazı ile birleşik EDX sistemi ile ise numunelerin nicel ve nitel analizleri yapılabilmektedir.

4.2.3. Şişme Deneyleri

Hazırlanan membranların şişme (su tutma kapasitesi) ağırlık yöntemi ile belirlenmiştir. 2x2 cm boyutlarında kesilen membran parçacıkları hassas bir terazide tartıldıktan sonra belli bir miktar saf su ile doldurulmuş 250 ml hacimli beherlere daldırılmıştır. 30°C'de 24 saat süre ile su ile temasta tutulan membran parçacıkları süzgeç kullanılarak süzölmüş ve tartılmıştır. Bu işlem membran parçacıklarındaki ağırlık değişiminin sabit olduğu duruma kadar devam ettirilmiştir. Tüm deneyler en az üç kez tekrarlanmış ve sonuçların ortalaması alınmıştır. Su tutma kapasitesi (STK) aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır.

$$STK = \frac{(W_s - W_d)}{W_d} \cdot 100 \quad (4.1)$$

Burada; W_s =Şişme sonrası membran kütlesi (g), W_d =Membranın başlangıçtaki kuru kütlesi (g)'dir.

4.2.4. Su Buharı Sorpsiyonu Kapasitesi Belirlenmesi

Membranların su buharı sorpsiyonu kapasiteleri statik gravimetrik yöntem ile belirlenmiştir. 2x2 cm ölçülerinde kesilen membranlar ilk ağırlıkları kaydedildikten sonra su ile %100 RH ortamı sağlanan bir desikatörün delikli seramik diski üzerine yerleştirilmiştir. Desikatör 30 °C'de bekletilerek membranların 3 gün boyunca günlük ağırlık kazanımları kaydedilmiştir. Her membran için su buharı sorpsiyonu deneyleri en az 3 defa yapılmıştır. Membranların su buharı sorpsiyonu kapasitesi aşağıdaki Eşitlik yardımıyla belirlenmiştir.

$$\text{Su Buharı Sorpsiyonu} = \frac{(W_s - W_d)}{W_d} \cdot 100 \quad (4.2)$$

Burada; W_s = Şişme sonrası membran kütlesi (g), W_d =Membranın başlangıçtaki kuru kütlesi (g)'dir.

4.2.5. Su Buharı Difüzyonu ve Geçirgenliğinin Belirlenmesi

Membran filmlerin su buharı geçirgenliği, belirli ağırlıktaki örnek filmler, önceden saf su ile doldurulmuş yaklaşık 50 mL'lik cam şişeler üzerine sıkıca yapıştırılarak ölçülmüştür. Şişeler 30°C'de silikajel içeren bir desikatörde tutulmuştur. Şişeler 24 saat boyunca belirli aralıklarda hassas bir şekilde desikatörden alınarak tartılmıştır. Membranların su buharı geçirgenlik değerleri aşağıdaki eşitlik yardımıyla belirlenmiştir:

$$SBG = \frac{Q \times x}{A \times t \times (\Delta p)} \quad (4.3)$$

Burada; Q = difüzlenen su buharı miktarı (cam şişe t süresince ağırlığındaki değişim miktarı), x = membran kalınlığı, A = membran kesit alanı, t ölçüm süresi ve Δp =su buharı basıncıdır.

4.2.6. Sıvı Sorpsiyonu Deneyleri

Hazırlanan membran filmlerin su ve çalışılan organik sıvıları sorpsiyonu çalışmaları, membranın sıvıya daldırılması ve dengeye ulaşılması sonucu kazanılan ağırlığın tayin edilmesi esasına dayanmaktadır. Sorpsiyon çalışmalarındaki deneysel adımlar aşağıdaki gibidir:

1. Ağırlığı belli membranin, çalışma sıcaklığında tutulan saf veya konsantrasyonu bilinen çözeltiye daldırılması,
2. Dengeye ulaşınca kadar belli aralıklarla membranın sıvı içerisinden alınıp ağırlığının ölçülmesi (tartımdan önce membran üzerindeki ıslaklık filtre kağıdıyla hafifçe kurularak alınır),
3. Ağırlık değişimi olmadığında (sorpsiyon dengesi) membranın alınarak tartılması

Membran filmlerinden 2x2 kesitlerinde kesilen parçacıklar tartıldıktan sonra saf su, saf organik çözücü ve su-organik çözücü karışımlarını içeren 25 ml'lik numune kaplarına (beher) içerisine daldırılmış ve kapların ağzı koruyucu malzeme ile kapatılmıştır. Numune kapları istenilen sıcaklığa ayarlanan bir etüve konulmuştur. Belli zaman aralıklarında kaplardaki membran parçacıkları çıkartılarak üzerlerindeki sıvı bir filtre kağıdı ile hafifçe silindikten sonra tartılarak tekrar kaplara konulmuştur. Sorpsiyon işlemi örneklerin ağırlığı sabit tartıma gelinceye kadar devam etmiştir.

Sorpsiyon deneyleri tüm membran örnekleri için saf su, etanol, metanol ve izopropil alkol, için yürütülmüştür. Organik çözücü-su sorpsiyon deneyleri ağırlıkça %20, % 40, %60, % 80 ve % 100 organik çözücü içeren karışımlarla gerçekleştirilmiştir.

Su ve saf çözücü sorpsiyonu deneyleri ; 30, 40 ve 50°C sıcaklıklarında çalışılmıştır. Organik çözücü- su sorpsiyonu deneyleri 40°C'te gerçekleştirilmiştir. % sorpsiyon değerleri aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanmaktadır.

$$\text{Su Buharı Sorpsiyonu} = \frac{(W_s - W_d)}{W_d} \cdot 100 \quad (4.4)$$

Burada; W_s =Sorpsiyon deneyi sonrası membranın ıslak kütlesi (g), W_d =Membranın başlangıçtaki kuru kütlesi (g)'dir.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

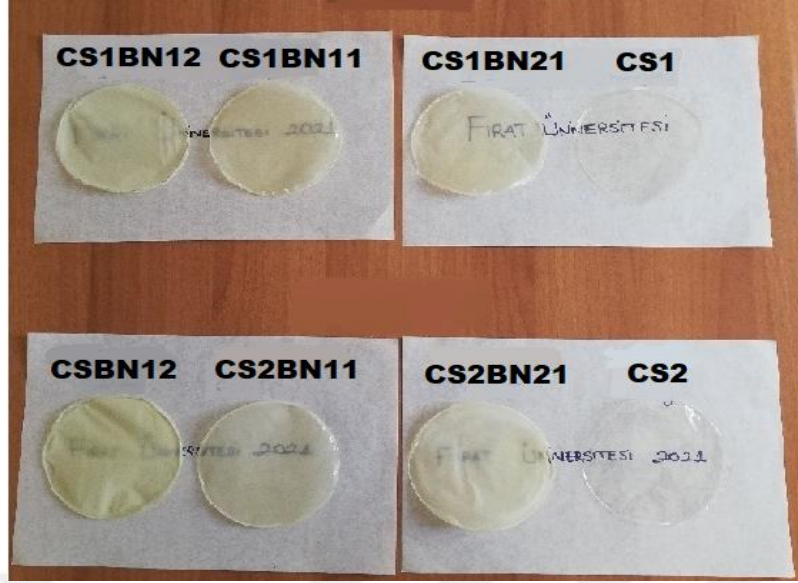
Polimerik malzeme olarak deasetilasyon derecesi farklı iki kitosan örneği ve inorganik malzeme olarak da sodyum bentonit kullanılarak hibrid kompozit membranların üretimi gerçekleştirilmiştir. Çözelti döküm tekniği kullanılarak hazırlanan membranların FTIR ve SEM-EDX analizler sonuçları değerlendirilerek kimyasal ve fiziksel yapı aydınlatması yapılmış ve literatür ile karşılaştırılmıştır. Membran örneklerinin su tutma kapasitesi, su buharı sorpsiyonu ve su buharı geçirgenliği özelliklerinin belirlenmesi için gerçekleştirilen deneysel veriler değerlendirilerek sonuçlar literatürle birlikte tartışılmıştır.

Membran örneklerindeki su ve organik çözücülerin (etanol, metanol ve izopropil alkol) farklı sıcaklık ve bileşimlerdeki sorpsiyonu sonuçları sunulmuş, değerlendirmesi yapılmış ve sonuçların literatür ile karşılaştırılması yapılmıştır.

5.1. Membran Yapısal Karakterizasyonu

Elde edilen membranların fotoğraflık görüntüleri Şekil 5.1’de verilmiştir. Her iki kitosan örneği kullanılarak hazırlanan homojen membranlar şeffaf bir görünüme sahipken hibrid kompozit membranlarda bentonit oranı arttıkça membran renkleri koyulaşmaktadır. Bunun nedeni saf kitosan membranlarda şeffaf bir yapı oluşurken kompozit membranlarda kitosanın sodyum bentonit tabakaları arasına yerleşerek daha yoğun ve dolayısıyla yarı saydam veya opak filmlere yol açmasıdır [92].

SEM görüntüleri karakteristik üç boyutlu bir görünüme sahip olup katı bir örneğin yüzey yapısını gözlemlemek için gereklidir. Böylece membran oluşumu, membran yüzey pürüzlülüğü ve membrandaki partikül dağılımı (homojenlik) durumu belirlenebilmektedir. SEM ile birlikte gerçekleştirilebilen EDX diyagramları yardımıyla membranın nitel ve nicel analizi yapılabilmektedir. CS82 kitosan örneğinden elde edilen homojen kitosan membran ve kitosan-bentonit hibrid kompozit membranların SEM görüntüleri ve EDX diyagramları sırasıyla Şekil 5.2. ve Şekil 5.3.’ de ve CS87 kitosan örneğinden elde edilen homojen kitosan membran ve kitosan-bentonit hibrid kompozit membranların SEM görüntüleri ve EDX diyagramları ise sırasıyla Şekil 5.4. de ve Şekil 5.5.’de görülmektedir. Ticari bentonite ait EDX diyagramı Şekil 5.6. ‘da verilmiştir.

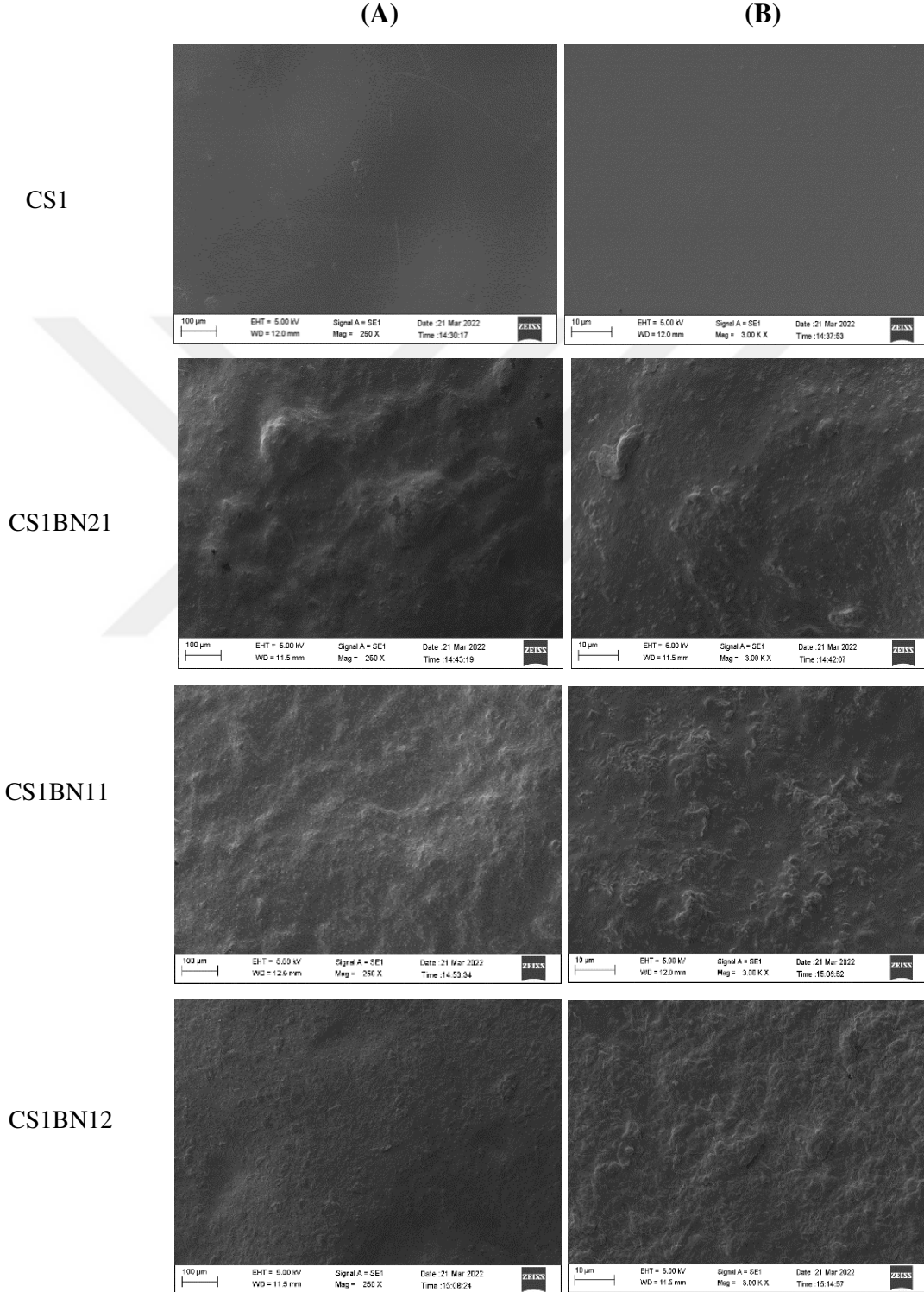


Şekil 5.1. Elde edilen homojen kitosan ve kitosan-bentonit hibrid kompozit membranların fotoğrafik görüntüleri

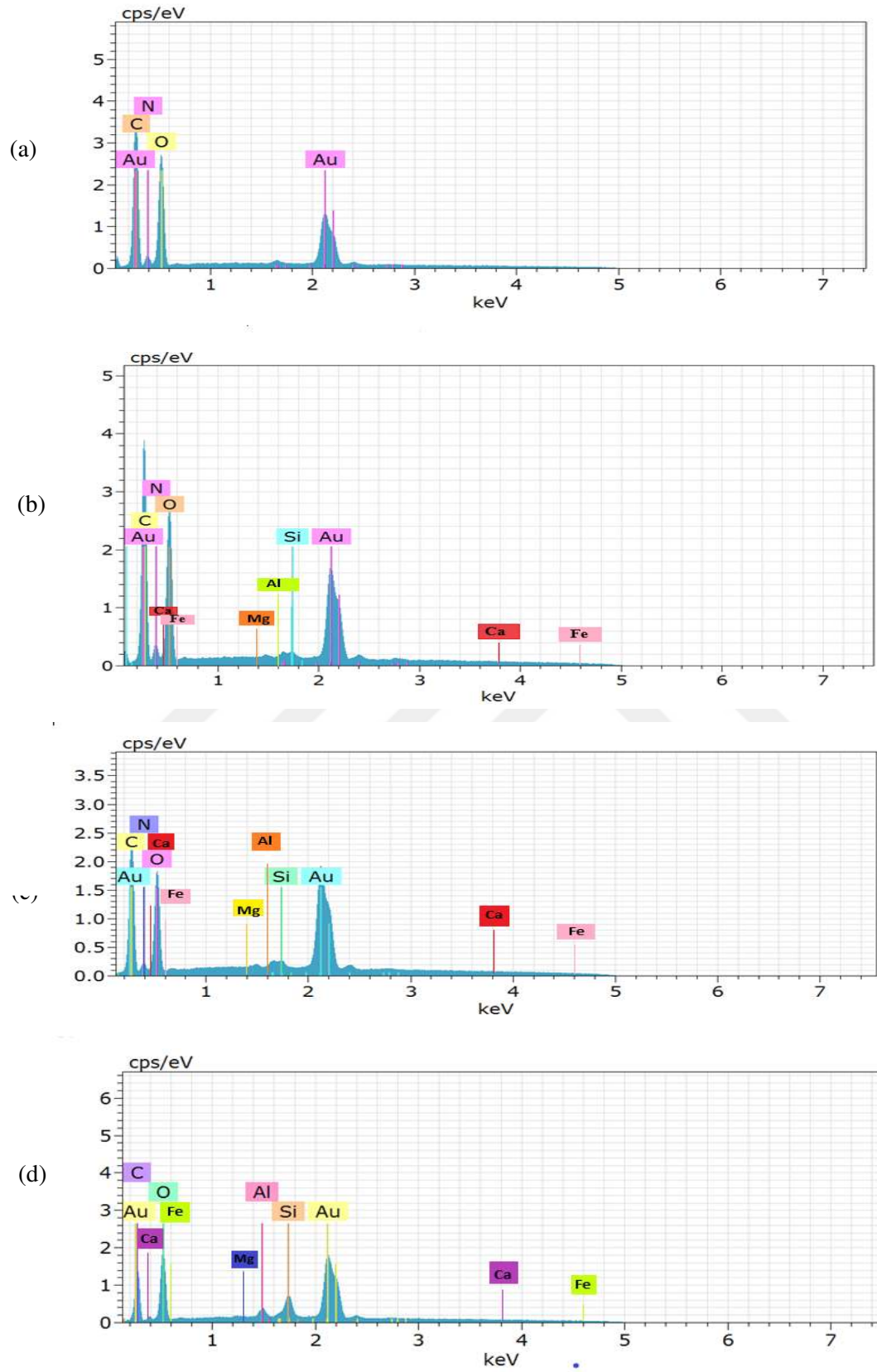
Şekil 5.2 ve Şekil 5.4 incelendiğinde homojen kitosan membranların pürüzsüz bir yüzeye sahip oldukları görülmektedir. Kitosan-bentonit hibrid kompozit membranlarda ise homojen kitosan membranların aksine yapıda düzensizlik ve pürüzlülük oluşmuştur. Bu ise saf kitosanın bentonit yüzeyini kaplamadığını göstermektedir. Diğer taraftan önceki bölümlerde verilen kitosan-bentonit hibrid kompozit membran hazırlama tekniğine göre kitosanın bentonit tabakaları arasına yerleşeceği (interkolasyon) varsayılmaktadır. Ancak kompozit membranlar için elde edilen SEM görüntüleri tabakalı bir yapının olmadığını göstermektedir. Böylece kitosanın bentonit tabakaları arasındaki boşlukları doldurduğu söylenebilir. SEM görüntülerinden elde edilen diğer bir sonuç ise gerek homojen kitosan ve gerekse de kitosan-bentonit hibrid kompozit membranların gözeneksiz bir yapıya sahip olduklarıdır. Bu sonuçlar literatürde aynı metotla elde edilen homojen kitosan ve kitosan-bentonit hibrid kompozit membranlarla benzerlik göstermektedir [48, 83, 84, 93].

Homojen kitosan membranlarının EDX diyagramları (Şekil 5.3a ve Şekil 5.5a) beklenildiği gibi saf kitosan bileşimindeki ana elementlerin (C, O ve N) piklerinden oluşmaktadır. Kitosan-bentonit hibrid kompozit membranlarda ise bentonit yapısındaki (Si, Al, Ca, Fe, Na ve Mg) ana elementlerin varlığı ortaya çıkmaktadır (Şekil 5.3b-d ve Şekil 5.5b-d). Böylece EDX diyagramları kompozit membran oluşumunun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini desteklemektedir. Diğer taraftan kompozit membranlarda bentonit oranı arttıkça bentonit bileşimindeki element piklerinin büyüklüğünün arttığı EDX diyagramlarından anlaşılmaktadır. Şekil 5.3a ve Şekil 5.5a'daki EDX spektrumlarından elde edilen verilere göre; CS1 homojen kitosan membran örneğinin elementel bileşimi (ağırlıkça); % 53.62'si C, % 39.98'i O ve % 6.40'ı N olarak ve CS2 homojen kitosan membran (CS2) örneğinin elementel bileşimi (ağırlıkça) ise % 54.28'i C, % 39.35'i O ve %

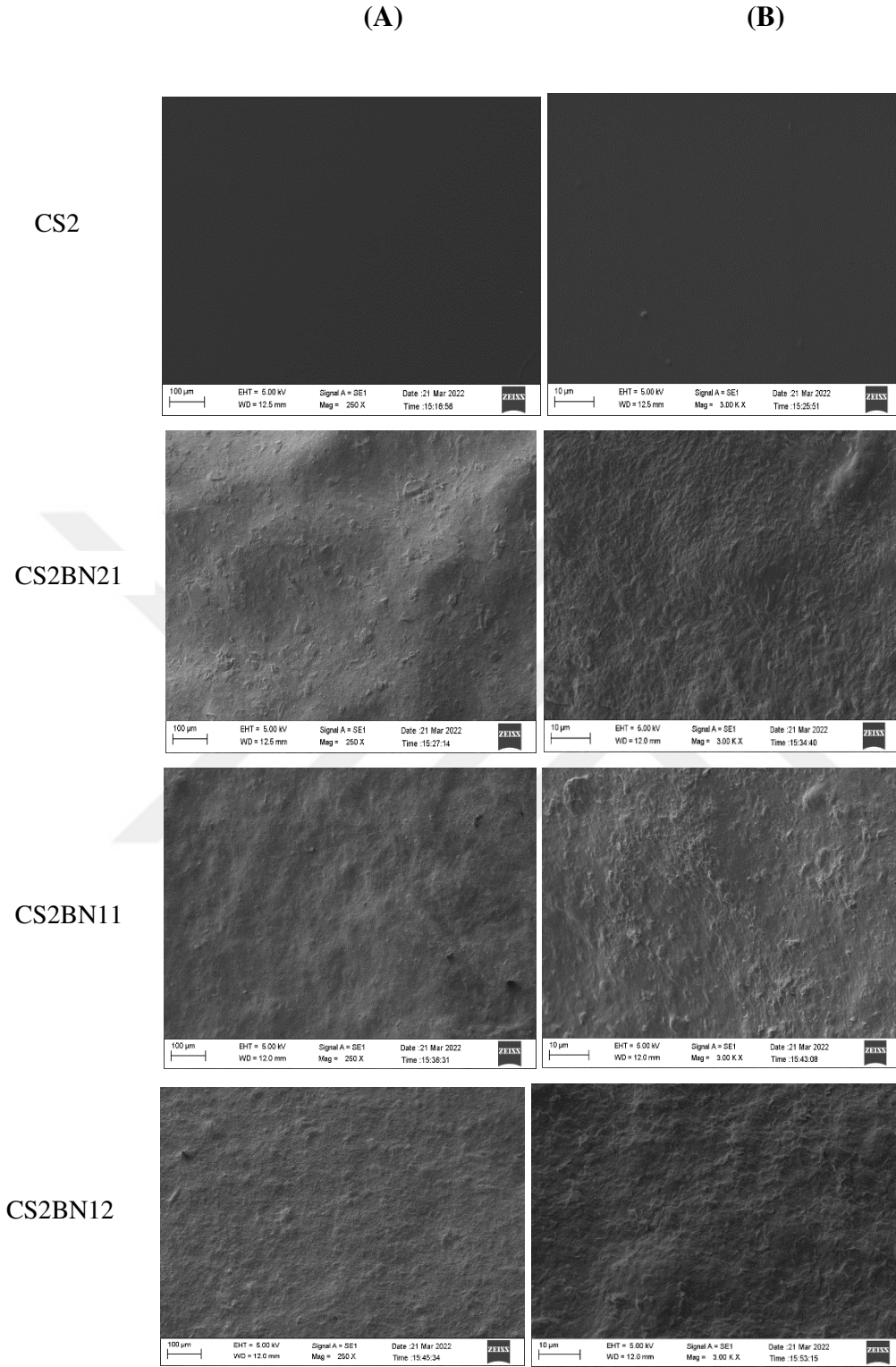
6.36'sı N olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlar deneysel çalışmalarda kullanılan kitosan örneklerinin DD değerlerine bağlı olarak azda olsa farklılık göstermektedir. Kitosanın DD değeri arttıkça (82'de 87'ye) C elementin miktarı artarken O ve N elementlerinin miktarı ise azalmaktadır.



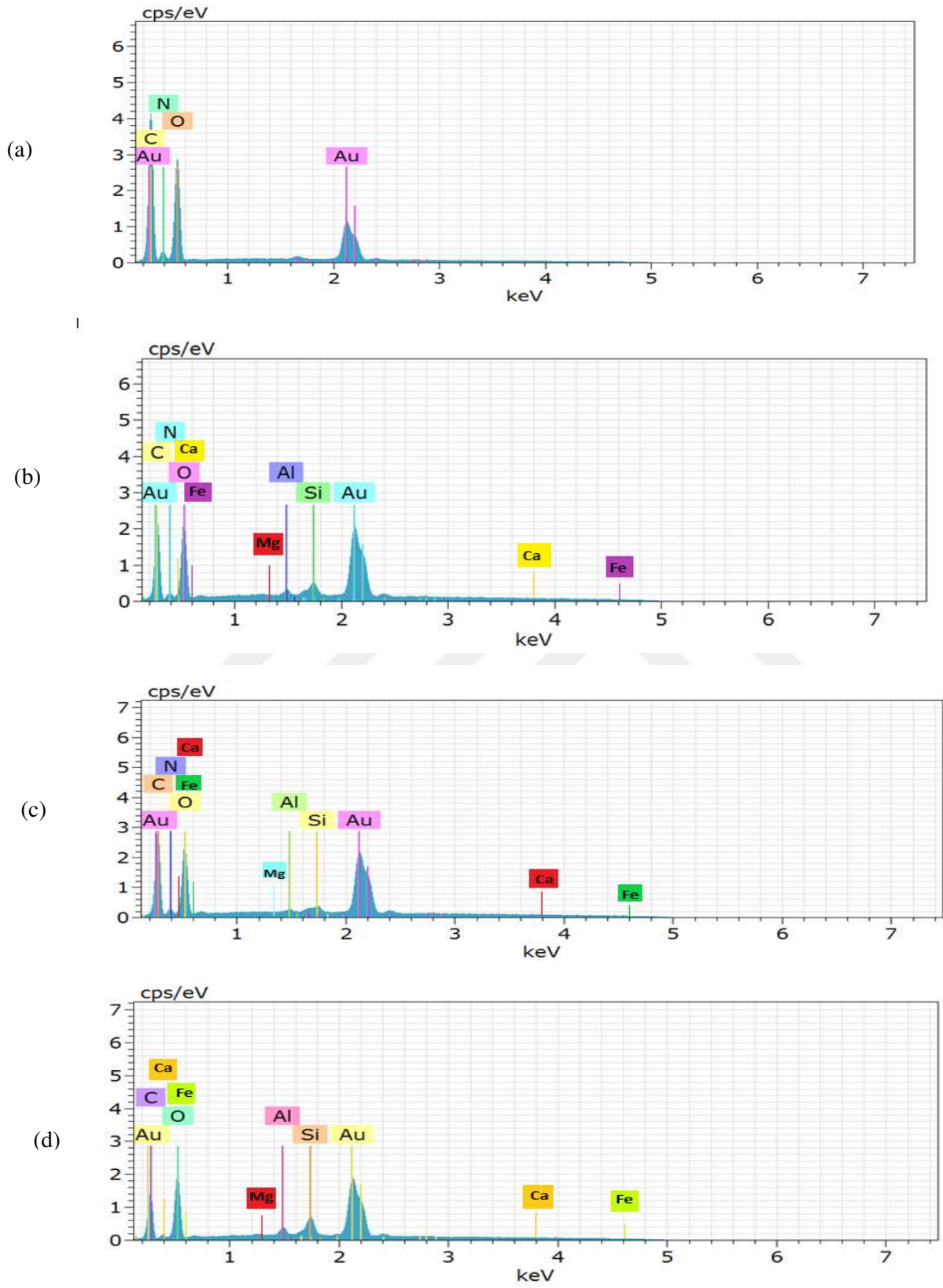
Şekil 5.2. CS1 ve CS1-bentonit hibrid kompozit membranların SEM görüntüleri (A: x250, B: x3000)



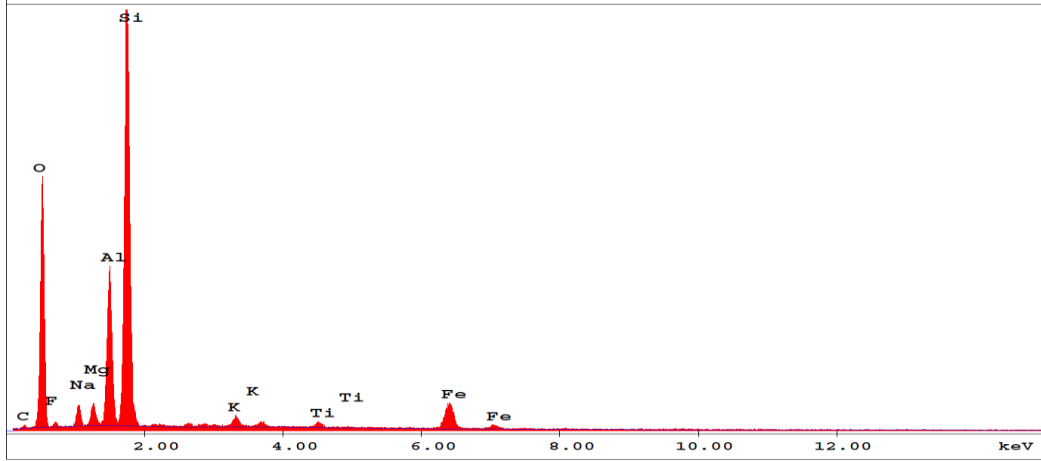
Şekil 5.3. CS1 ve CS1-bentonit hibrid kompozit membranların EDX diyagramları (a: CS1, b: CS1BN21, c: CS1BN11, d: CS1BN12)



Şekil 5.4. CS2 ve CS2-bentonit hibrid kompozit membranların SEM görüntüleri (A: x250, B: x3000)



Şekil 5.5. CS2 ve CS2-bentonit hibrid kompozit membranların EDX diyagramları (a: CS2, b: CS2BN21, c: CS2BN11, d: CS2BN12)



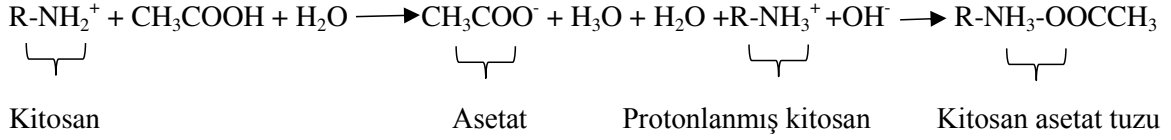
Şekil 5.6. Bentonit örneğinin EDX spektrumu [25]

Kompozit membranlar ve bunları oluşturan bileşenlerin kimyasal yapısını aydınlatmak elde edilen malzemenin oluşumu ve işlevi açısından çok önemlidir. Bu amaçla kitosan, bentonit ve bunlardan hazırlanan kompozit membranların yapısındaki fonksiyonel grupların varlığını ortaya koyabilmek için gerçekleştirilen FTIR spektrumları Şekil 5.7’de gösterilmiştir. Bu grafikte kitosan, homojen kitosan membran ile kitosan-bentonit hibrid kompozit membranların FTIR spektrumları sunulmuştur. Ayrıca ticari bentonitten membran elde edilemediğinden sadece toz bentonitin FTIR spektrumu Şekil 5.8’de verilmiştir. Kitosan iki hidroksil ve bir amin olmak üzere 3 fonksiyonel gruba sahiptir. Şekil 5.7 incelendiğinde A eğrisinin IR spektrumlarında $3000-3600\text{ cm}^{-1}$ bandı ait pikler ile kitosanı karakterize eden amin ($-\text{NH}_2$) ve amid (NH_3) grubunun varlığı görülmektedir. Bununla birlikte bu aralık $-\text{OH}$ gruplarının soğurma bölgesiyle aynı olup hidrojen bağı oluşumu piklerin genişlemesine neden olarak daha düşük dalga sayısı görülür. Pik bandının geniş olmasıyla kitosan bünyesinde $-\text{OH}$ gruplarının yaygın olduğu anlaşılmaktadır. Dolayısıyla kitosana numunesi bünyesinde 3 fonksiyonel grubun da bulunduğu anlaşılmaktadır.

Na-bentonit IR spektrumunun analizinden (Şekil 5.8) 3600 cm^{-1} dalga boyunda görülen pikin, Al-OH ve Si-OH gerilme titreşimlerini oluşturan tipik $-\text{OH}$ grubundan ve 1035 cm^{-1} dalga boyunda görülen pik Si-O gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Diğer taraftan 540 cm^{-1} ve 470 cm^{-1} de görülen piklerin sırasıyla Si-O-Al ve Si-O gerilme titreşimlerine ait olduğu söylenebilir.

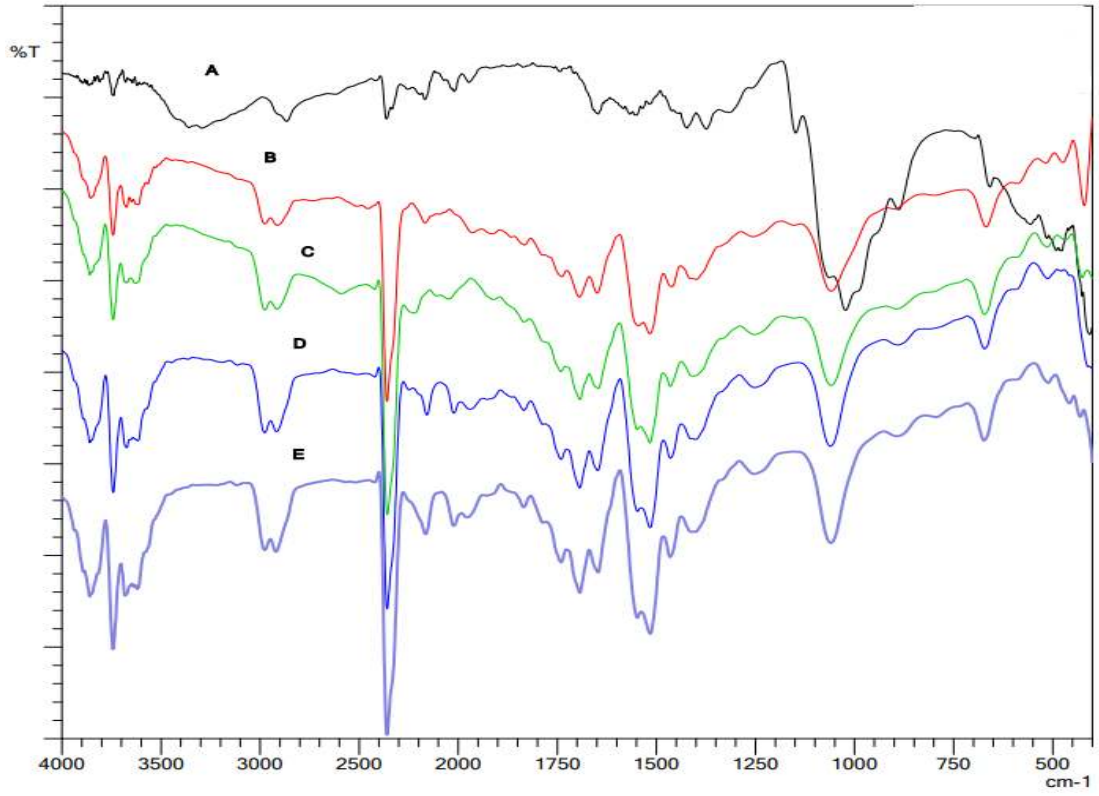
Şekil 5.7’deki B, C, D ve E spektrumları incelendiğinde hazırlanan hem homojen kitosan ve hem de kitosan-bentonit kompozit membranlarda kitosan ve bentonitin yapısındaki tüm fonksiyonel grupları temsil eden karakteristik piklerin varlığı ortaya çıkmıştır. Böylece kompozit oluşum sürecinin başarı ile sonuçlandığı söylenebilir. Bununla birlikte toz kitosan numunesinin IR spektrumunu temsil eden A eğrisinde $3000-3500\text{ cm}^{-1}$ aralığına ait pikte görülen çift tepeli pikin, homojen ve hibrid kompozit membranların IR spektrumlarını temsil eden B, C, D ve E

eğrilerinde bulunmadığı görülmektedir. Amin grubunu temsil eden pikin membran eğrilerinde görülmemesi, kitosanın su ve asetik asit ile reaksiyona girmesi sonucunda asit ve baz gibi davranarak kitosan asetat tuzu oluşumundan kaynaklandığı şeklinde yorumlanmıştır. Meydana gelen reaksiyon;

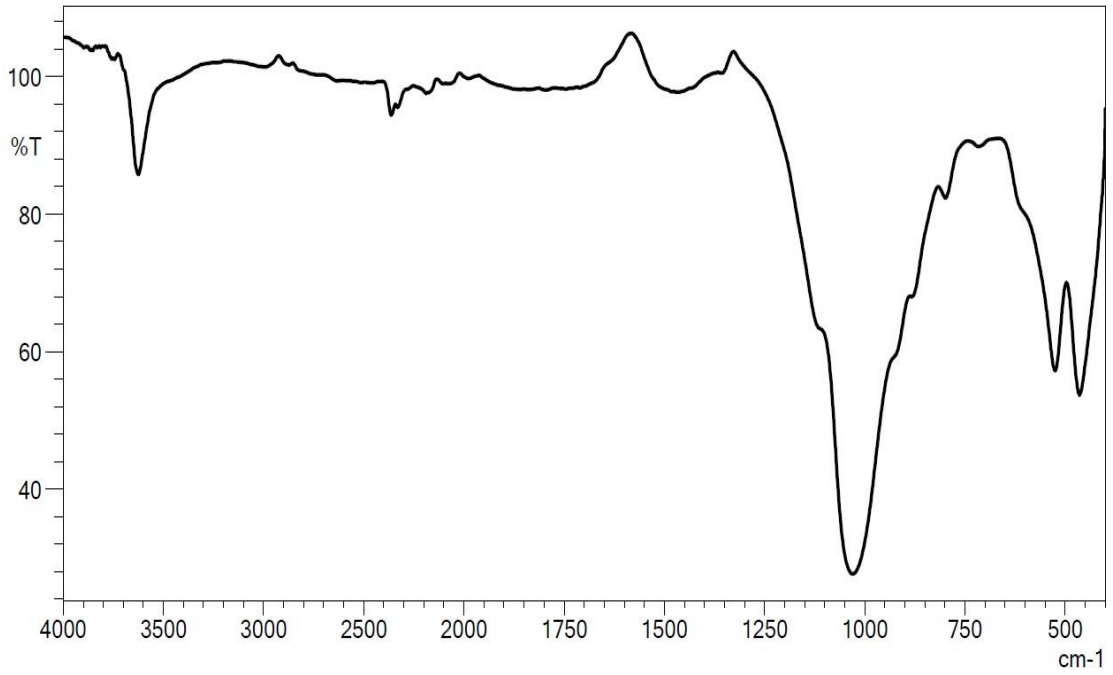


şeklindedir. Dolayısıyla amin grubu, kitosan asetat tuzu formunda ortamdaki uzaklaşmıştır.

Tüm spektrumlar üzerinde 2400 cm^{-1} de görülen şiddetli pik CO_2 ye aittir. Karbondioksit piki, kitosanın moleküler yapısına ait olmayıp ortam şartları nedeni ile belirmiştir [25]. $1500\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında görülen pikler çift bağ gerilmesi bölgesi olup sekonder amid grubunu ($-\text{CONH}-$) temsil etmektedir. IR spektrumlarında parmak izi bölgesi olarak adlandırılan $500\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ aralığına ait pikler ile C-C, C-O ve C-N bağları varlığından bahsedilir. Buna göre yukarıdaki IR spektrumunda görülen $1000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda görülen geniş pik C-O bağını temsil etmektedir. Kitosan-bentonit kompozit membran spektrumlarında 1035 cm^{-1} dalga boyunda görülen pikin bentonitin Si-O piki ile örtüştüğü görülmektedir. Benzer şekilde 540 cm^{-1} dalga boyunda Si-O-Al ve Si-O gerilme titreşimlerine, 472 cm^{-1} dalga boyunda ise Si-O gerilme titreşimine ait pikler Na-bentonitin IR spektrumundaki aynı grupları temsil etmektedir. Sonuç olarak elde edilen spektrum verileri hem homojen kitosan ve hem de kitosan-bentonit filmleri için literatür ile örtüşmektedir [25,48, 49, 94, 86].



Şekil 5.7. CS1 ve CS1 hibrid kompozit membranların IR spektrumu (A: CS82, B: CS1, C: CS1BN21, D: CS1BN11, E:CS1BN12)

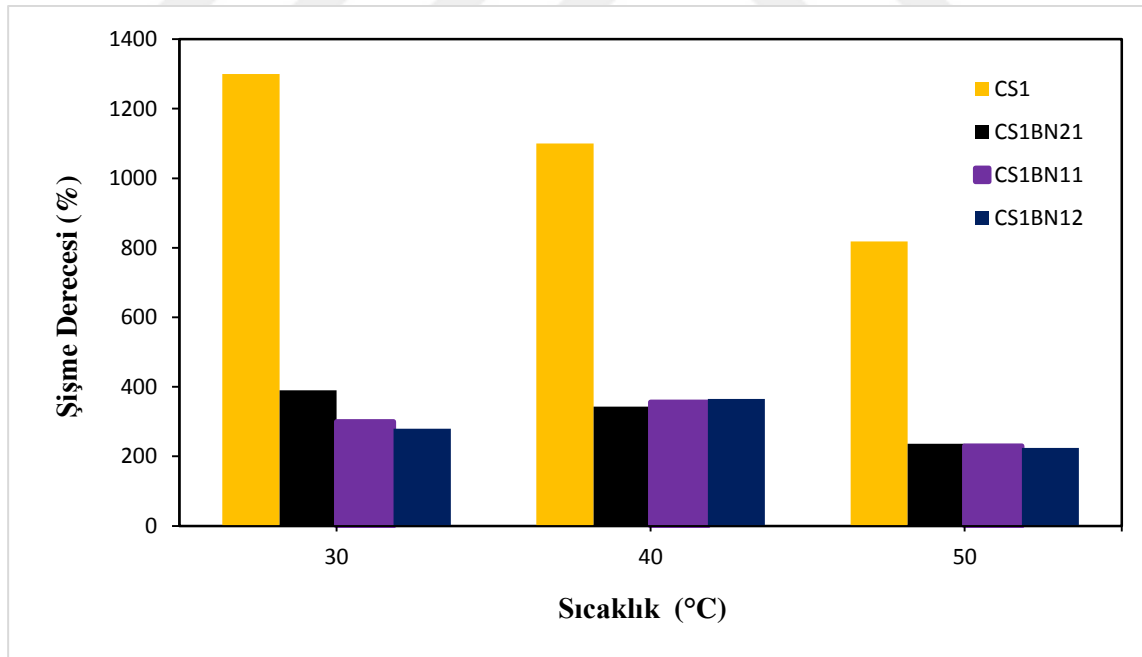


Şekil 5.8. Bentonit örneğinin IR spektrumu [25]

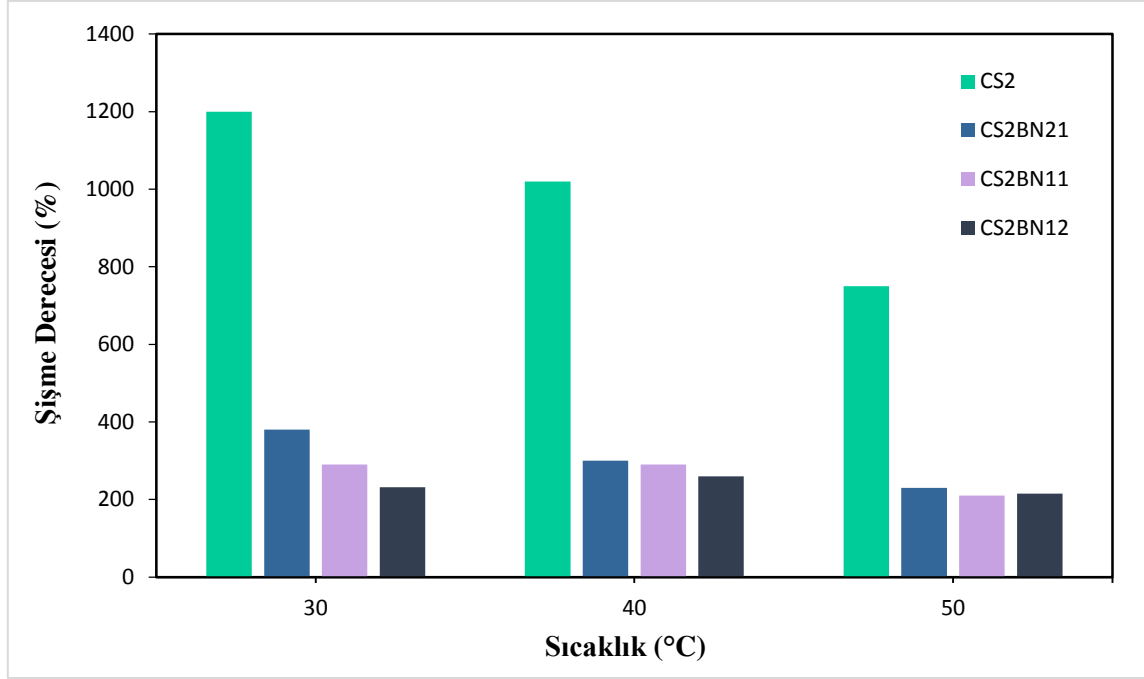
5.2. Şişme Derecesi

Membranların şişme derecesi; polimerin kimyasal bileşimine, mikro yapısına ve sorpsiyon mekanizmasını güçlü bir şekilde etkileyen dolgu malzemesine bağlıdır. Bu nedenle, membranın şişme derecesi, kimyasal potansiyel gradyan itici gücü altında difüzlenen moleküllerin taşınmasını kontrol eden pervaporasyon veya adsorpsiyon sürecinde önemli bir faktördür. Su tutma kapasitesi olarak tanımlanan şişme membranın su ile temas ettirilerek suyu adsorplaması (sorpsiyonu) şeklinde gerçekleşir. Kompozit membrandaki inorganik dolgu maddesi oranı, sıcaklık ve kitosan DD'si şişme derecesi üzerine etki ederek membran performansını etkileyebilmektedir.

Homojen kitosan ve kitosan-bentonit hibrid kompozit membran örneklerinin farklı sıcaklıklarda (30, 40 ve 50°C) gerçekleştirilen şişme (su sorpsiyonu) deneyleri esnasında homojen kitosan membran örneklerinde büyük oranda şişmeler ve parçalanmalar olduğu gözlenmiştir. Ancak hazırlanan homojen membranlardaki su sorpsiyonu deneyleri büyük bir titizlikle yürütülmüş ve membran parçaları ortamdaki dikkatlice alınarak tartılmıştır. Kitosan-bentonit kompozit membranlarda kayda değer bir parçalanma ve çözünme gözlenmemiştir. Homojen ve kompozit membranlardaki şişme derecesinin sıcaklıkla değişimi Şekil 5.9'da görülmektedir.



(a)



(b)

Şekil 5.9. Kitosan-bentonit kompozit membranlarda şişme derecesi: a) CS82 kitosandan hazırlanan membranlar, b) CS87 kitosandan hazırlanan membranlar

Beklenildiği gibi homojen kitosan membranlarda şişme derecesi oldukça yüksek değerdedir. Literatürde yapılan çalışmalarda kitosan filmlerinin saf kitosan tozuna göre suya daha yüksek bir afinitesi olduğu (daha fazla hidrofilik) ve bunun nedeninin muhtemelen film hazırlama aşamasında asetik asitten dolayı protonlanmış ($-NH_3^+$) yapının oluşmasından kaynaklandığı bildirilmiştir [83,95]. Diğer taraftan kitosan-bentonit hibrid kompozit membranlarda bentonit oranı arttıkça şişme derecesi azalmaktadır. Bunun nedenlerinden birincisi kompozit membran matrisindeki bentonit içeriğinin artması ile yükselen istiflenme yoğunluğu nedeniyle serbest hacmin azalması ve ikinci olarak polimer matrisinde bentonitin artması kitosan miktarının nisbeten azalmasına ve dolayısıyla kitosana göre daha az su tutma kapasitesine sahip olan bentonitten dolayı su tutma kapasitesi azalması gösterilebilir.

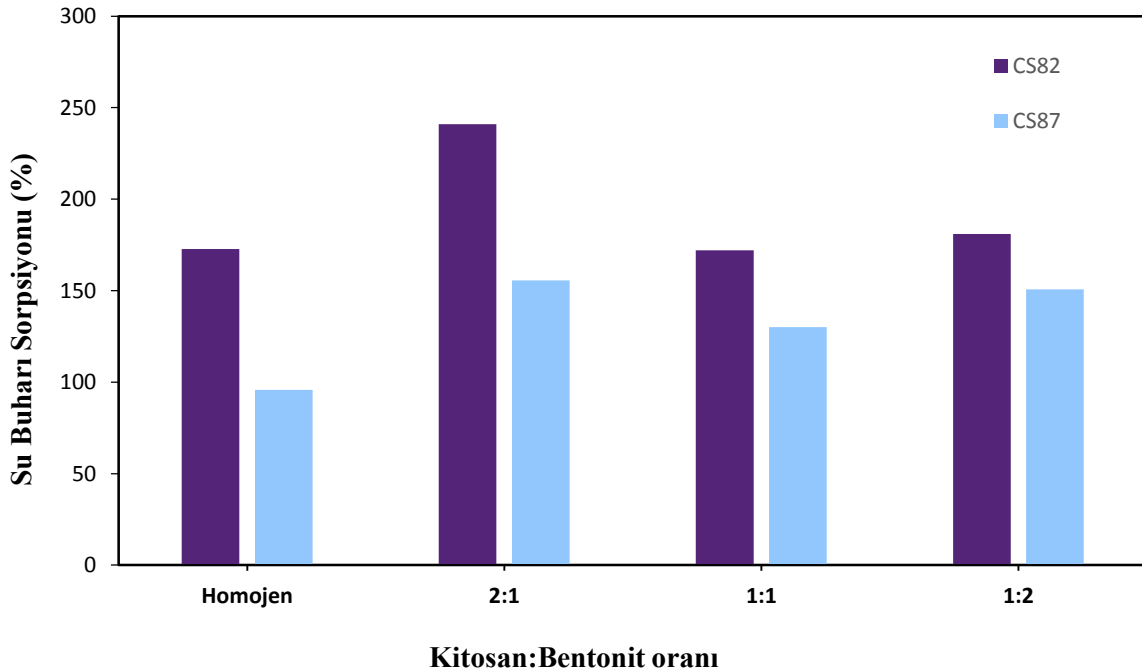
Hazırlanan membranlarda sıcaklık artışıyla şişme derecelerinde azalma olduğu şişme deneylerinden elde edilen diğer bir sonuçtur. Genel olarak sıcaklık artışıyla aktivasyon enerjisi artarak su moleküllerinin membran aktif bölgelerine daha fazla transfer olacağı ve bundan dolayı şişme derecesinin artması beklenir. Ancak polimer malzemeler (özellikle kitosan) sıcaklık artışına çok duyarlıdır. Abdeen vd., (2018) kitosan jelinde şişme derecesinin 25°C 'ye kadar arttığını ve bu sıcaklıktan sonra azalmaya başladığını yaptıkları çalışmada belirtmişlerdir. Çalışmada sıcaklığın sürekli artması, moleküllerin serbest enerjisi arttıkça oluşan hidrojen bağlarının parçalanmasına

ve bunun da polimerlerin şişmesini kademeli olarak azaltmasına neden olduğunu ileri sürmüşlerdir [96].

Şişme derecesini etkileyen diğer bir parametre de kitosan DD'sidir. Düşük DD'sine sahip kitosandan hazırlanan membranlardaki şişme derecesi daha yüksek DD dercesine sahip kitosandan hazırlanan membranlara göre daha yüksek olarak gözlenmiştir. Bir malzemenin şişme davranışı, su moleküllerinin malzeme moleküllerine girdiği ve malzeme moleküllerindeki hidrofilik gruplarla birleştiği durumu ifade eder. Sonuç olarak, hidrofilik grupların içeriği ve moleküller arası kuvvet, malzemenin şişme özelliğini etkileyen iki ana faktördür. DD'deki artışla, daha fazla amino grubu kitosan filmlerinin şişme derecesini artırması beklenebilir. Ancak daha yüksek moleküller arası bağlar, suyun membranın kristal bölgelerine girmesini engelleyerek şişme derecesini düşürdüğü söylenebilir [48,84,97].

5.3. Su Buharı Sorpsiyonu

Su buharı sorpsiyonu kapasitesinin belirlenmesi özellikle pervoparasyon işlemlerinde membran performansını belirlemede büyük bir öneme sahiptir. Homojen kitosan ve kitosan-bentonit hibrid kompozit membranların 30 °C'de su buharı sorpsiyon kapasiteleri Şekil 5.10'da verilmiştir.



Şekil 5.10. Homojen kitosan ve kitosan-bentonit kompozit membranlarda su buharı sorpsiyonu

Görüldüğü gibi homojen kitosan membranlarda su buharı sorpsiyonu kitosan-bentonit kompozit membranlardan daha düşük seviyede gerçekleşmiştir. Membranların buhar sorpsiyonu lineer veya lineer olmayan sorpsiyon izotermi ile açıklanabilmektedir. Buna göre buhar molekülleri membrandaki aktif bölgelere tek veya çok tabakalı olmak üzere fiziksel olarak bağlanır. Literatürde kitosanın üç aktif sorpsiyon bölgesine sahip olduğu bildirilmiştir: hidroksipropil grubu (-OH), amino grubu (-NH₂) ve bir hidroksil (-OH) veya aldehit (-CHO) grubundan oluşan polimer zincirinin sonu [95,98]. Burada kullanılan homojen film hazırlama tekniğine göre kitosan asetik asit çözeltisinde protonlanarak -NH₂ grubu, -NH₃⁺ grubuna dönüşerek polikasyonik özellik kazanır. Su buharı ve polimer arasındaki etkileşim derecesine bağlı olarak, hidrofilik malzemelerde sorplanan su buharı için üç durum önerilmiştir: (i) düşük sıcaklıklarda bile kristalleşmeyen dondurulamaz su, (ii) hidrate veya 0 °C'de kristalleşen donabilir su ve (iii) 0 °C'de kristalize olabilen serbest su [98]. Böylece su buharı sorpsiyonundan sonra saf kitosan filmi şişebilir, ancak kristal bölgelerin çapraz bağlanması nedeniyle belli bir dereceden sonra şişme sonlanır [98]. Böylece kitosan moleküllerindeki hidrofobik asetil grupları, düşük su sorpsiyonu değerlerine neden olabilir. Diğer taraftan sementit kil grubundan Na-bentonit, geniş yüzey alanı ve yüksek yüzey enerjisi nedeniyle güçlü bir sorpsiyon kapasitesine sahiptir. Bununla birlikte, negatif yüzey yükü ve büyük miktarda pozitif iyon değişim kapasitesi ile su sorpsiyonunda bentonitin iç yüzeyinde bir su molekülü örtü tabakası meydana gelir. Bu iç su molekülü örtü tabakası, bentoniti güçlü bir hidrofilik malzeme yapar [100]. Böylece bentonite kitosan ilavesiyle hazırlanan kompozit membranlarda bentonit oranı arttıkça her iki kitosan esaslı membranda da su buharı sorpsiyonu kapasitesi değerleri azalma eğilimi göstermektedir. Materyal ve Metod bölümünde verilen kitosan-bentonit hibrid kompozit film hazırlama metoduna göre kitosan polikasyonik doğası gereği, negatif yüklü bentonit ile etkileşime girerek bir polielektrolit kompleksi oluşumuna neden olabilir. Ancak kitosan-bentonit kompozit filmlerde hem kitosanın ve hem de bentonitin suyu sorplaması özelliklerinin tam olarak birleşmediği gözlenmiştir. Kitosan içeriğinin bentonite kıyasla membranların su sorplama kapasiteleri üzerinde daha fazla etkiye sahip olduğu görülmektedir. Çalışmadaki bu sonuçlar literatürde kitosan-kil (bentonit) kompozit filmleri için elde edilen bazı sonuçlarla benzerlik göstermektedir [45,83,84,101].

5.4. Su Buharı Difüzyonu ve Geçirgenlik

Pervaporasyonla organik çözücülerin dehidrasyonunda ve sudan organik çözücü uzaklaştırılmasında su buharı hızları ve geçirgenlik değerlerinin bilinmesi membran performansının belirlenmesinde önemli yer tutmaktadır. Bu nedenle hazırlanan membranların su buharı difüzyon hızları ve geçirgenlikleri belirlenmiştir. Homojen kitosan ve kitosan-bentonit hibrid kompozit membranların 30 °C'de su buharı difüzyon hızları ve su buharı geçirgenlikleri Tablo. 5.1'de verilmiştir. Homojen kitosan membranlarda su buharı difüzyon hızları ve

geçirgenlikler kitosan-bentonit kompozit membranlara göre daha düşük seviyede gerçekleşmiştir. Diğer taraftan kompozit membranlarda bentonit oranı arttıkça difüzyon hızları ve geçirgenliklerin genel olarak fazla değişmediği gözlenmiştir. CS87 kitosan örneğinden hazırlanan homojen ve kompozit membranların difüzyon hızı ve geçirgenlik değerleri CS82 kitosan örneğinden hazırlanan membranlarınkinden daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu sonuçlar literatürdeki bazı çalışmalarla büyük ölçüde örtüşmektedir [45,83,84,101].

Tablo 5.1. Homojen kitosan ve kitosan-bentonit hibrid kompozit membranların su buharı difüzyon hızları ve su buharı geçirgenlikleri

Membran	Kalınlık (mm)	Difüzyon hızı (g/cm ² saat) × 10 ³	Geçirgenlik (g cm/cm ² saat mmHg) × 10 ⁹
CS1	0.01	3.74	3.74
	0.03	3.5	3.30
CS1BN21	0.03	3.45	3.24
	0.05	3.32	5.20
CS1BN11	0.03	3.94	3.72
	0.05	4.17	6.55
CS1BN12	0.03	3.82	3.60
	0.05	3.63	5.70
CS2	0.03	4.52	4.26
	0.05	3.87	6.10
CS2BN21	0.03	3.84	3.63
	0.05	3.82	6.00
CS2BN11	0.03	4.08	3.84
	0.05	4.13	6.50
CS2BN12	0.03	4.24	4.00
	0.05	3.72	5.85

5.5. Sorpsiyon Sonuçları

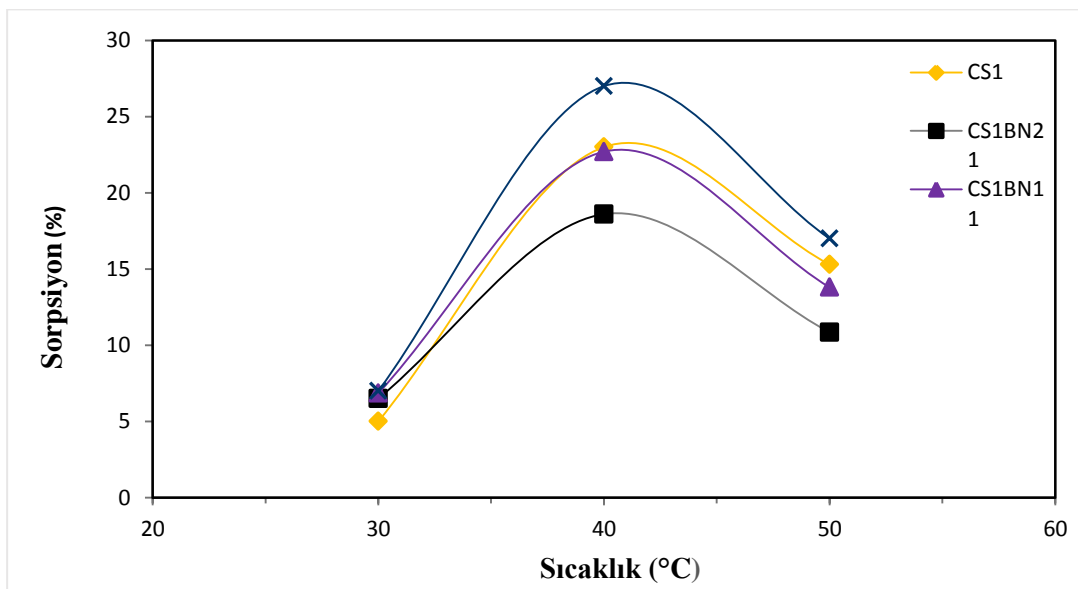
Hazırlanan homojen kitosan ve kitosan-bentonit hibrid kompozit membranlardaki sıvı faz sorpsiyon çalışmaları saf su ve metanol, etanol ve izopropil alkol organik çözücülerini kullanarak sonuçlar elde edilmiş ve değerlendirmeler sunulmuştur. Ayrıca organik çözücü-su ve su-organik çözücü karışımları oluşturularak, sulu karışımlardan organik çözücü sorpsiyonu ve organik çözücülerin dehidrasyonunda su sorpsiyonu sonuçları elde edilmiş ve değerlendirilmiştir.

5.5.1. Su Sorpsiyonu

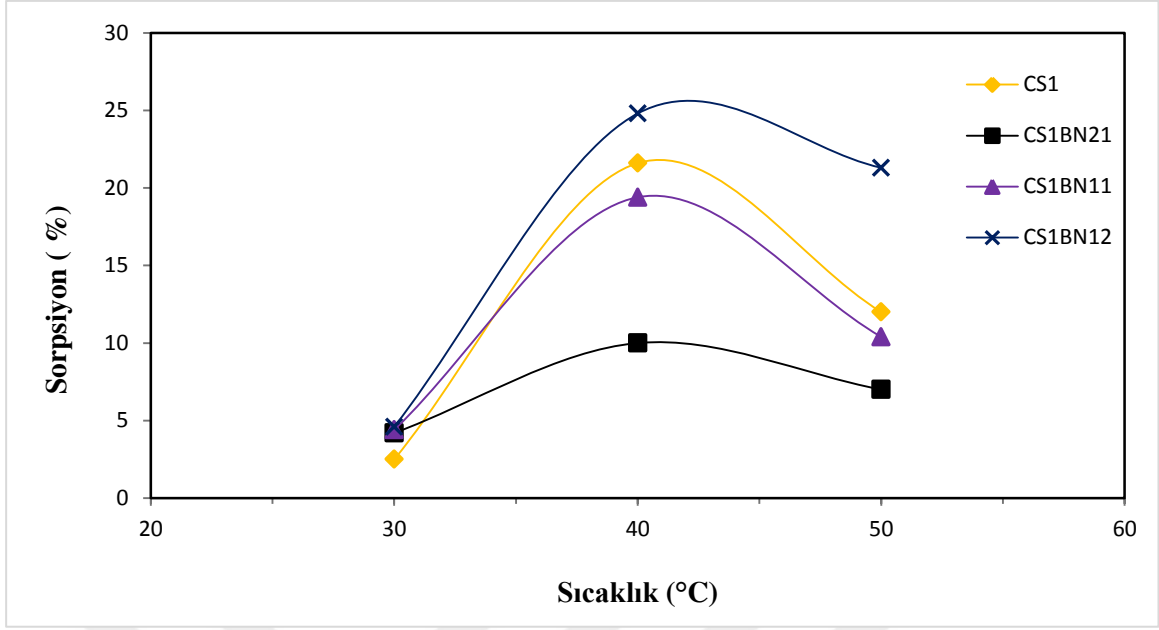
Membranların su sorpsiyon davranışı, adsorbant veya pervaporasyon filmi olarak kullanılması durumunda değerlendirilmesi gereken önemli bir parametredir. Homojen kitosan ve kitosan-bentonit kompozit membranlardaki su sorpsiyonu membranların büyük oranda şişmesi ile sonuçlanmıştır. Membranlardaki su şişme derecesi sonuçları ve değerlendirilmesi Bölüm 5.2’de sunulmuştur.

5.5.2. Organik Çözücü Sorpsiyonu

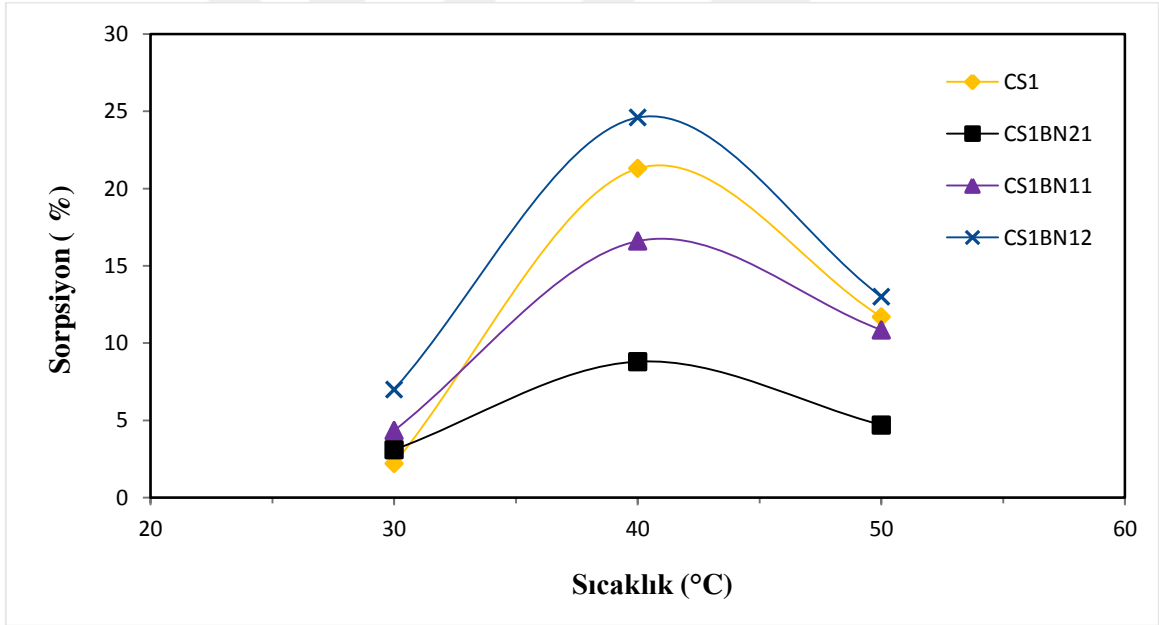
Pervaporasyon işlemlerinde kullanılan membranlarda bileşen difüzyonu ve geçirgenliği büyük ölçüde difüzlenen bileşen ve membran arasındaki etkileşime bağlıdır. Bu ise difüzlenen bileşenin membrandaki sorpsiyon kapasitesi ile belirlenir. Bu amaçla CS82 kitosan örneği ile hazırlanan homojen kitosan ve kitosan-bentonit hibrid kompozit membranlarda etanol, metanol ve izopropil alkol saf organik çözücülerinin sorpsiyon deneyleri; 30, 40 ve 50 °C’da gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 5.11-Şekil 5.13’de verilmiştir.



Şekil 5.11. Saf metanolün homojen kitosan ve kitosan-bentonit membranlardaki sorpsiyonu



Şekil 5.12. Saf etanolün homojen kitosan ve kitosan-bentonit membranlardaki sorpsiyonu



Şekil 5.13. Saf izopropil alkolün homojen kitosan ve kitosan-bentonit membranlardaki sorpsiyonu

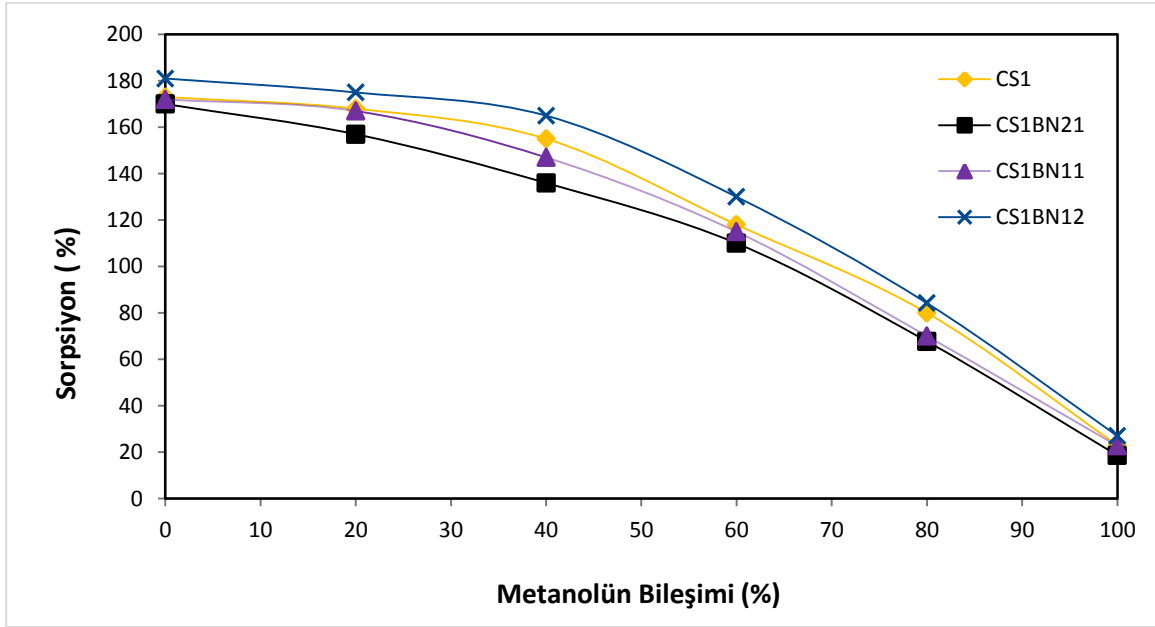
Alkil alkol grubundan olan metanol, etanol ve izopropil alkol'ün kitosan esaslı membranlardaki sorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi benzer özellik göstermektedir. Her üç bileşen için bütün membranlardaki sorpsiyon değerlerinde sıcaklığın 30 °C'den 40 °C'ye yükseltilmesiyle artış ve 40 °C'den 50 °C'ye yükseltilmesiyle düşüş olduğu görülmektedir. Bu durum sorpsiyon prosesinin fiziksel adsorpsiyon olduğunu ve maksimum sorpsiyonun 40 °C civarında elde edilebileceğini göstermektedir [102]. Ayrıca her üç alkolün de bütün

membranlardaki sorpsiyon kapasitesi çalışılan sıcaklıklarda metanol>etanol>izopropil alkol sırasında artış göstermiştir. Bunun nedeni bileşenlerin molar hacmi ve membranda difüzlenen bileşenin membrandaki çözünürlüğü ile açıklanabilir. Molar çözünürlük, difüzlenen bileşenin zincir uzunluğu ile ters orantılıdır. Çözünürlük entropik etkiler tarafından yönetildiğinden, polimerik zincir segmentleri daha küçük moleküllere daha yüksek afinite gösterir [103]. Çalışılan sıcaklıklarda homojen kitosan membrandaki alkol sorpsiyon kapasitesinde kitosana 2:1 (kitosan: bentonit) oranında bentonit ilavesiyle azalma gözlenmiştir. Bununla birlikte alkollerin sorpsiyon kapasiteslerinde bütün sıcaklıklarda membrandaki bentonit oranının artmasıyla artış görülmektedir. Yapılan çalışmalar Na-bentonitin alkollerini sorplama kapasitesinin protonlanmış kitosan filmlere göre daha yüksek olduğunu ortaya koymuştur [60,89,90,102,104,105]. Çalışmalarda bu durum homojen kitosan ve kitosan-bentonit kompozit membranların yüzey morfolojisi ile açıklanmaktadır. Yüzey alanı ve gözeneklilik sorbent olarak kullanılacak materyaller için oldukça önemli parametrelerdir. Bir sorbentin sorpsiyon kapasitesi spesifik yüzey alanı, gözeneklilik, gözenek dağılımı ve aktif kimyasal gruplar gibi parametrelerin fonksiyonudur. Çalışmada kullanılan kitosan örneğinin kullanıldığı başka bir çalışmada spesifik yüzey alanı 0.06 m²/g, Na-bentonit örneğinin spesifik yüzey alanı 22.54 m²/g ve kitosan:bentonit oranı 2:1 olan kompozit membranın spesifik yüzey alanı ise 0.88 m²/g olarak belirlenmiştir [25]. Yapılan bir çalışmada, bentonit, kitosan ve kitosan-bentonit kompozitin spesifik yüzey alanları sırasıyla 37.8 m²/g, 0.1 m²/g ve 0.6 m²/g olarak tespit edilmiştir [44]. Buradan da anlaşılabileceği gibi Na-bentonit hem kitosan filmine ve hem de kompozit filmlere göre geniş spesifik yüzey alanına sahiptir. Böylece bentonite kitosan ilavesiyle spesifik yüzey alanı azaldığından alkollerin sorpsiyon kapasitelerinde azalma gözlenmiştir.

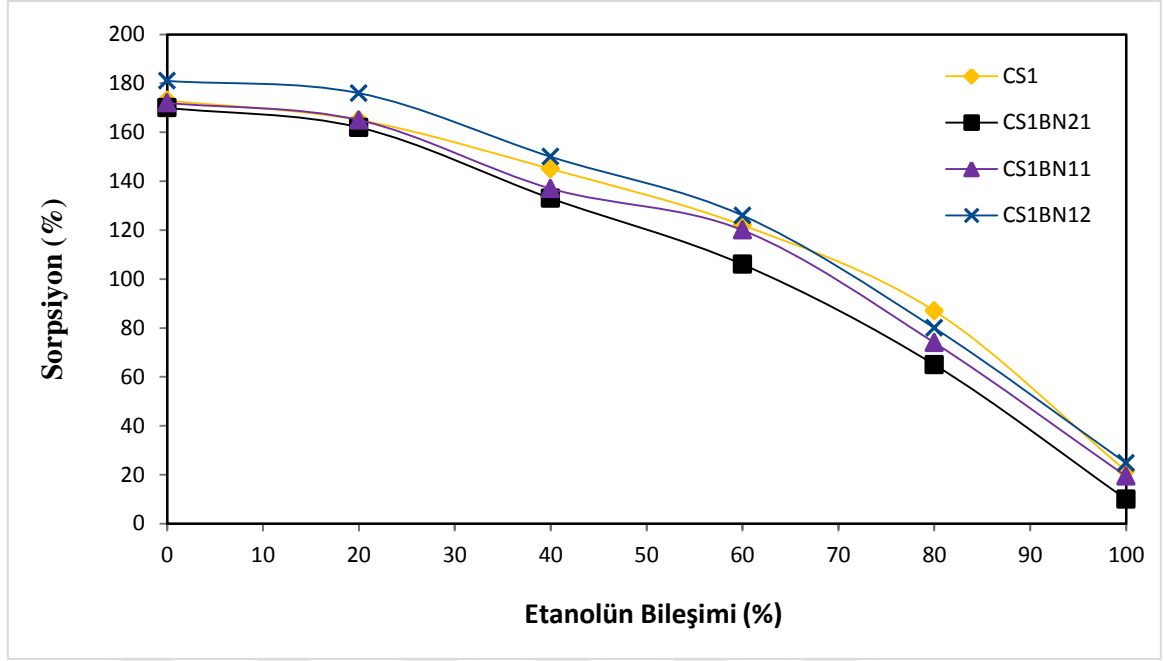
5.5.3. Organik çözücü-su karışımlarının sorpsiyonu

Pervaporasyon membranlarının ayırma işlemlerinde kullanılmasının amaçlarından birisi Su konsantrasyonunun düşük olduğu sulu karışımlardan suyun uzaklaştırılmasıdır (dehidrasyon). Burada membrandan difüzlenen bileşenlerin difüzyon hızları ve bileşen seçiciliği büyük ölçüde bileşenin membrandaki sorpsiyon davranışına bağlıdır. Böylece su sorpsiyon özellikleri, membran malzemesi seçilerek kontrol edilebilir. Bu amaçla homojen kitosan ve kitosan-bentonit kompozit membranların metanol-su, etanol-su ve izopropil alkol-su karışımlarından sorpsiyon deneyleri 40 °C’de gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 5.14-Şekil 5.16’da verilmiştir. Bütün membranlarda karışımdaki alkol bileşiminin artmasıyla sorpsiyon kapasitesi azalmaktadır. Membranların sorpsiyon kapasiteleri en fazla metanol-su karışımlarında gözlenirken izopropil alkol-su karışımlarındaki sorpsiyon kapasiteleri en düşük değerlerde gerçekleşmiştir. Bunun saf alkollerin sorpsiyonunun molar hacimleri ile orantılı olmasından kaynaklandığı yukarıda

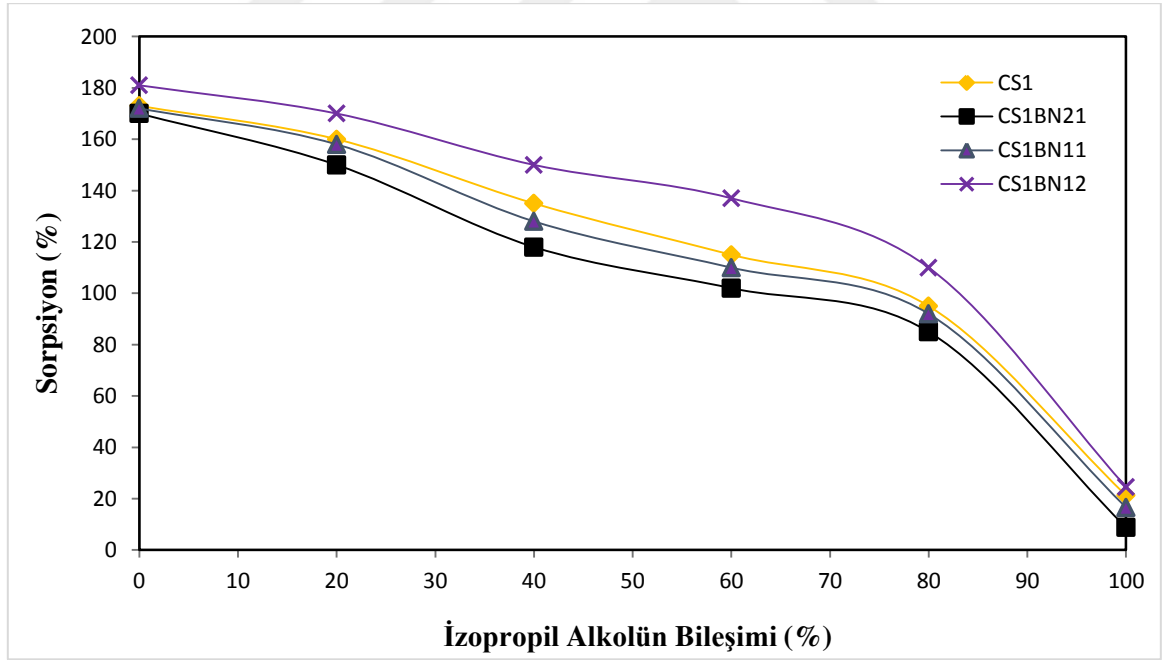
belirtilmiştir. Alkol-su karışımlarındaki sorpsiyon kapasitesi değerleri suyun ve alkollerin tek başına sorpsiyon kapasitesi değerleri karşılaştırıldığında bu değerlerin saf sudan düşük ve saf alkollerden yüksek olduğu görülmektedir. Bunun nedeninin karışımlardaki su ve alkollerin membranlar tarafından birlikte, özellikle suyun büyük oranda, sorplanmasından kaynaklandığı söylenebilir. Diğer taraftan kitosana 2:1 oranında bentonit ilavesiyle elde edilen kitosan-bentonit membranlarda sorpsiyon kapasiteleri aniden düşüş gösterdikten sonra kompozitteki bentonit oranının artmasıyla su ve alkollerin toplam sorpsiyon kapaiteleri artış göstermektedir. Buna sebep Na-bentonitin kitosana göre daha geniş spesifik yüzey alanına sahip olmasından dolayı su sorpsiyonunun artmasının olduğu söylenebilir. Literatürde benzer sonuçlar elde edilmiştir [60,90 104, 105].



Şekil 5.14. Metanol-su karışımlarının homojen kitosan ve kitosan-bentonit memberanlardaki sorpsiyonu (40 °)



Şekil 5.15. Etanol-su karışımlarının homojen kitosan ve kitosan-bentonit memberanlardaki sorpsiyonu (40 °)



Şekil 5.16. İzopropil alkol-su karışımlarının homojen kitosan ve kitosan-bentonit memberanlardaki sorpsiyonu (40 °)

6. GENEL SONUÇLAR

Bu çalışmada, deasetilasyon dereceleri farklı iki kitosan ve ticari bentonit (sodyum-bentonit) örnekleri kullanılarak homojen kitosan ve kitosan-bentonit hibrid kompozit membranlar hazırlanmıştır. %1'lik kitosan (asetik asit içerisinde) çözeltisi ve farklı miktarlarda Na-bentonitin disperse edildiği çözeltinin karıştırılmasıyla elde edilen karışımdan çözelti-döküm yöntemine göre üretilen membranların SEM-EDX ve FTIR ile kimyasal ve fiziksel yapı analizleri gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan homojen ve kompozit membranların farklı sıcaklıklarda sudaki şişme dereceleri ve su buharı sorpsion kapasiteleri, su buharı difüzyon hızları ve geçirgenlikleri gravimetrik metotlarla belirlenmiştir. Membranlardaki saf alkol (metanol, etanol ve izopropanol) sorpsiyon kapasiteleri farklı sıcaklıklarda ve alkol-su karışımlarının sorpsiyon kapasiteleri ise 40°C'de tayin edilmiştir. Çalışmada, aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

Deasetilasyon dereceleri % 82 ve % 87 olan her iki kitosan örneğinden elde edilen homojen kitosan ile 2:1, 1:1 ve 1:2 kitosan:bentonit oranlarında hazırlanan kitosan-bentonit hibrid kompozit membranların fotoğrafik görüntülerinden her iki kitosan örneği homojen membranların şeffaf bir görünümde iken hibrid kompozit membranlarda bentonit oranı arttıkça membran renklerinin homojen bir şekilde koyulaştığı gözlenmiştir. Böylece polimerik bir malzeme olan kitosan ve inorganik bir madde olan sodyum bentonitin fiziksel olarak karışımından karışık bir membranın oluşumunun gerçekleştiği sonucu elde edilmiştir.

Kitosan ve Na-bentonit örnekleri ile bunların karışımından oluşturulan kompozit membranların kimyasal yapısını aydınlatmak amacıyla elde edilen FTIR spektrumlarının analizine göre 3000-3600 cm^{-1} bandında görülen piklerin kitosanı karakterize eden hidroksil (-OH) ve amin (-NH₂) fonksiyonel gruplarına ait olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Pik bandının geniş olmasıyla kitosan bünyesinde (-OH) gruplarının yaygın olduğu anlaşılmaktadır. Diğer taraftan kitosanı karakterize eden diğer bir grup ise amid (-CONH-) olup 1500-1750 cm^{-1} bandında pik verdiği görülmüştür. Dolayısıyla kitosan örneğinin bünyesinde 3 fonksiyonel grubun da bulunduğu sonucuna ulaşılmıştır. Homojen kitosan membranının hazırlanmasında asetik asitten dolayı protonlanmadan dolayı meydana gelen (-NH₃) grubunun varlığı ise yine 1500-1750 bandındaki pikten anlaşılmıştır.

Hazırlanan hem homojen kitosan ve hem de kitosan-bentonit kompozit membranlarda kitosan ve bentonitin yapısındaki tüm fonksiyonel grupları temsil eden karakteristik piklerin varlığı ortaya çıkmıştır. Böylece kompozit oluşum sürecinin başarı ile gerçekleştiği sonucuna ulaşılmıştır.

Hazırlanan membranların SEM görüntülerinin analizinden homojen kitosan membranların pürüzsüz bir yüzeye sahip oldukları ve kitosan-bentonit hibrid kompozit membranlarda ise homojen kitosan membranların aksine yapıda düzensizlik ve pürüzlülük olduğu sonucu elde

edilmiştir. Bu ise saf kitosanın bentonit yüzeyini kaplamayarak çalışmada kullanılan kitosan-bentonit hidrid kompozit membran hazırlama tekniğine göre kitosanın bentonit tabakaları arasında yerleştiğini (interkolasyon) göstermektedir. SEM görüntülerinden elde edilen diğer bir sonuç ise gerek homojen kitosan ve gerekse de kitosan-bentonit hibrid kompozit membranların gözeneksiz bir yapıya sahip olduklarıdır.

EDX diyagramlarının incelenmesiyle homojen kitosan membranların beklenildiği gibi saf kitosan bileşimindeki ana elementlerin (C, O ve N) piklerinden oluştuğu sonucuna varılmıştır. Diğer taraftan kitosan-bentonit hibrid kompozit membranlarda ise bentonit yapısındaki (Si, Al, Ca, Fe, Na ve Mg) ana elementlerin varlığı bu membranlara ait EDX diyagramlarından anlaşılmıştır. Böylece EDX diyagramları kompozit membran oluşumunun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini desteklemektedir. EDX diyagramlarından kompozit membranlarda bentonite ait element piklerinin büyüklüğünün bentonit oranının arttığı sonucu elde edilmiştir.

EDX spektrumlarından elde edilen verilere göre; CS1 homojen kitosan membran örneğinin elementel bileşimi (ağırlıkça); % 53.62'si C, % 39.98'i O ve % 6.40'ı N olarak ve CS2 homojen kitosan membran (CS2) örneğinin elementel bileşimi (ağırlıkça) ise % 54.28'i C, % 39.35'i O ve % 6.36'sı N olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlar deneysel çalışmalarda kullanılan kitosan örneklerinin DD değerlerine bağlı olarak azda olsa farklılık gösterdiği ortaya çıkmıştır. Kitosanın DD değeri arttıkça (82'den 87'ye) C elementin miktarı artarken O ve N elementlerinin miktarı azalmıştır.

Homojen kitosan ve kitosan-bentonit hibrid kompozit membran örneklerinin farklı sıcaklıklarda (30, 40 ve 50°C) gerçekleştirilen şişme (su sorpsiyonu) deneyleri esnasında homojen kitosan membran örneklerinde büyük oranda şişmeler ve parçalanmalar olmasına rağmen titizlikle yapılan tartım ve değerlendirmeler ile şişme derecesi verileri sonuçları elde edilmiştir.

Homojen kitosan membranlarda kompozit membranlara göre oldukça yüksek şişme derecesi göstermiştir. Kitosan-bentonit hibrid kompozit membranlarda bentonit oranı arttıkça şişme derecesinin azaldığı sonucuna ulaşılmıştır.

Hazırlanan membranlarda sıcaklık artışıyla şişme derecelerinde azalma olduğu şişme deneylerinden elde edilen diğer sonuçtur.

Düşük DD'sine sahip kitosandan hazırlanan membranlardaki şişme derecesinin daha yüksek DD derecesine sahip kitosandan hazırlanan membranlara göre daha yüksek değerler olduğu ortaya çıkmıştır.

Homojen kitosan membranlarda su buharı sorpsiyonunun kitosan-bentonit kompozit membranlardakinden daha düşük seviyede gerçekleştiği sonucu elde edilmiştir.

30 °C'de gerçekleştirilen su buharı difüzyon hızları ve su buharı geçirgenlik deneyleri homojen kitosan membranlarda su buharı difüzyon hız ve geçirgenliklerinin kitosan-bentonit kompozit membranlara göre daha düşük seviyede gerçekleştiğini göstermiştir.

Kompozit membranlarda bentonit oranı arttıkça difüzyon hız ve geçirgenliklerinin genel olarak fazla değişmediği sonucuna ulaşılmıştır.

Homojen kitosan membranlarda su sorpsiyonu membranların büyük oranda şişmesi ile sonuçlanırken kitosan-bentonit kompozit membranlarda ise şişmenin olmadığı ancak sorplamanın olduğu sonucu elde edilmiştir.

CS82 kitosan örneği ile hazırlanan homojen kitosan ve kitosan-bentonit hibrid kompozit membranlardaki etanol, metanol ve izopropil alkol saf organik çözücülerinin farklı sıcaklıklardaki (30, 40 ve 50 °C) sorpsiyon kapasitelerinin metanol>etanol>izopropil alkol sırasında artış gösterdiği ortaya konmuştur. Her üç bileşen için bütün membranlardaki sorpsiyon değerlerinde sıcaklığın 30 °C'den 40 °C'ye yükseltilmesiyle artış ve 40 °C'den 50 °C'ye yükseltilmesiyle düşüş olduğu görülmüştür. Bu durum sorpsiyon prosesinin fiziksel adsorpsiyon olduğunu ve maksimum sorpsiyonun 40 °C civarında elde edilebileceğini sonucunu doğurmuştur.

Çalışılan sıcaklıklarda, kompozit membranların alkol sorpsiyon kapasitelerinde, membrandaki bentonit oranının artmasıyla artış görülmüştür.

Alkol-su karışımlarının hazırlanan membranlardaki sorpsiyon kapasiteleri karışımdaki alkol oranının artmasıyla düşüş göstermiştir. Bununla birlikte kompozit membrandaki bentonit oranının artmasıyla genel olarak sorpsiyon kapasitelerinde artış gözlenmiştir.

Genel sonuç olarak bu çalışmada, deastilasyon derecesine sahip iki farklı kitosan örneği ve sodyum bentonit kullanılarak homojen kitosan ve farklı kitosan:bentonit oranlarında kitosan-bentonit hibrid kompozit membranlar hazırlanarak bunların karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Membranların su ile şişme dereceleri, su buharı sorpsiyonu kapasiteleri ve su buharı difüzyon hızları ile geçirgenlikleri belirlenmiştir. Pervaporasyon ve adsorpsiyon ayırma işlemlerine yönelik olarak hazırlanan membranlarda etanol, metanol ve izopropanol gibi alkollerin saf haldeki sorpsiyon kapasiteleri farklı sıcaklıklarda belirlenmiştir. Ayrıca farklı bileşimlerdeki alkol-su karışımlarının sorpsiyon kapasiteleri çalışılmıştır. Elde edilen sonuçların literatür ile uyumlu olduğu gözlenmiştir. Böylece polimerik kitosanın inorganik sodyum bentonit ile birleştirilerek karışık membranlar grubundan bir hibrid kompozit membran elde edileceği ve alkol-su karışımlarının dehidrasyonunda kullanılabileceği ortaya konmuştur.

ÖNERİLER

Kitosan sentetik polimerlere alternatif olarak yenilenebilir kaynaklardan elde edilen biyopolimer membran maddelerinin başında gelmektedir. Kitosan, yüksek hidrofilikliği, iyi şekillendirme kabiliyeti, kolay modifikasyonu ve iyi kimyasal direnç özellikleri nedeniyle pervaporasyon ve adsorpsiyon gibi ayırma işlemleri için membran yapımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Yüksek su konsantrasyonlarında kitosanın aşırı şişmeye maruz kalmasının yanısıra mekanik stabilitesini ve su geçirgenliğini kaybetmesi kitosan membran malzemesinin en önemli dezavantajlarından. Kitosan membranlardaki bu dezavantajları gidermek için çapraz bağlama, kimyasal modifikasyon ve organik/inorganik malzeme ile birleştirme gibi yöntemler kullanılmaktadır. Bu çalışmada kitosan ile sementit kil grubundan olan ve doğada bol miktarda bulunan sodyum bentonitin fiziksel olarak birleştirilmesinde kitosan-bentonit hibrid kompozit membranlar hazırlanmıştır. Hazırlanan membranların yapı aydınlatılmasının yanısıra şişme, su buharı sorpsiyonu ve geçirgenliği özellikleri belirlenmiştir. Kitosan-bentonit hibrid kompozit membranların alkol-su karışımlarının ayrılmasında ve dehidrasyonunda kullanılabilirliği ortaya konmuştur. Bununla birlikte ilerideki çalışmalar için aşağıdaki öneriler yapılabilir:

- Hazırlanan kitosan-bentonit hibrid kompozit membranlarda alkol-su karışımlarının sorpsiyon kapasiteleri belirlenmiştir. Belirlenen sorpsiyon kapasiteleri alkol ve suyun toplam sorpsiyon kapasitesi olup ancak her bileşenin sorplanan miktarları desorpsiyonla belirlenebilir.
- Alkol-su karışımlarının pervaporasyon uygulaması gerçekleştirilebilir.
- Hazırlanan kitosan-bentonit hibrid kompozit membranlarda benzen, toluen, ksilen sikloheksan gibi organik çözücülerin saf ve karışım halindeki sorpsiyon kapasiteleri ve pervaporasyon uygulamaları incelenebilir.
- Kitosan-bentonit hibrid kompozit membranların organik madde-su karışımlarının adsorpsiyonla ayrılması incelenebilir.
- Kitosan-bentonit hibrid kompozit membranlarda çapraz bağlama ajanları kullanılarak da membran performans çalışmaları yapılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Anokhina, T.S., Yushkin, A.A., Makarov, I.S., Ignatenko, V.Y., Kostyuk, A.V., Antonov, S.V. ve Volkov, A.V. (2016). Cellulose composite membranes for nanofiltration of aprotic solvents. *Pet. Chem.*, 56, 1085–1092.
- [2] Rynkowska, E., Dzieszkowski, K., Lancien, A., Fatyeyeva, K., Szymczyk, A., Kujawa, J., Koter, S., Marais, S., Wolan, A. ve Kujawski, W. (2017). Physicochemical properties and pervaporation performance of dense membranes based on cellulose acetate propionate (CAP) and containing polymerizable ionic liquid (PIL). *J. Membr. Sci.*, 544, 243–251.
- [3] Dmitrenko, M.E., Penkova, A.V., Atta, R.R., Zolotarev, A.A., Plisko, T.V., Mazur, A.S., Solovyev, N.D. ve Ermakov, S.S. (2019). The development and study of novel membrane materials based on polyphenylene isophthalamide-Pluronic F127 composite. *Mater. Des.*, 165, 75–96.
- [4] Zhu W, Lu C, Chang F, Kuo S. (2012). Supramolecular ionic strength-modulating microstructures and properties of nacre-like biomimetic nanocomposites containing high loading clay. *RSC Adv.*; 2:6295–6305.
- [5] Wu, K.C.W., Kang, C.H., Lin, Y.F., Tung, K.L., Deng, Y.H., Ahamad, T., Alshehri, S.M., Suzuki, N. ve Yamauchi, Y. (2016). Towards acid tolerated ethanol dehydration: chitosan-based mixed matrix membranes containing cyano-bridged coordination polymer nanoparticles. *J Nanosci Nanotechnol.*, 16, 4141–4146.
- [6] Premakshi, H.G., Ramesh, K. ve Kariduraganavar, M.Y. (2015). Modification of crosslinked chitosan membrane using NaY zeolite for pervaporation separation of water–isopropanol mixtures. *Chem Eng Res Des.*, 94, 32–43.
- [7] Zhou, C., Zhou, J. ve Aisheng, H. (2016). Seeding-free synthesis of zeolite FAU membrane for seawater desalination by pervaporation. *Microporous Mesoporous Mater.*, 234, 377–383.
- [8] Xia, L., Li, C. ve Wang, Y. (2016). In-situ crosslinked PVA/organosilica hybrid membranes for pervaporation separations. *J Membr Sci.*, 498, 263–275.
- [9] Araki, S., Gondo, D., Imasaka, S. ve Yamamoto, H. (2016). Permeation properties of organic compounds from aqueous solutions through hydrophobic silica membranes with different functional groups by pervaporation. *J Membr Sci.*, 514:458–466.
- [10] Silva, S. S., Ferreira, R. A. S., Fu, L., Carlos, L. D., Mano, J. F., Reis, R. L., Rocha, J. (2005). Functional Nanostructured Chitosan-Siloxane, Hybrids. *J. Mater. Chem.*, 15, 3952–3961.
- [11] Kalyani, S., Smitha, B., Sridhar, S., Krishnaiah, A. (2008). Pervaporation Separation of Ethanol-Water Mixtures Through Sodium Alginate Membranes. *Desalination*, 229, 68–81.
- [12] Ying-Ling Liu, Yu-Huei Su, Kuir-Rain Lee, Juin-Yih Lai. (2005). Crosslinked organic–inorganic hybrid chitosan membranes for pervaporation dehydration of isopropanol–water mixtures with a long-term stability, *Journal of Membrane Science*, Volume 251, Issues 1–2, Pages 233–238, ISSN 0376-7388, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.12.003>.
- [13] Jolly G. Varghese,† Ramesh S. Karuppannan,‡ and Mahadevappa Y. Kariduraganavar, (2010) Development of Hybrid Membranes Using Chitosan and Silica Precursors for Pervaporation Separation of Water + Isopropanol Mixtures, *J. Chem. Eng. Data*, 55, 2084–2092.
- [14] Gierszewska, M., Ostrowska-Czubenko, J. ve Chrzanowska, E. (2018). pH-responsive chitosan/alginate polyelectrolyte complex membranes reinforced by tripolyphosphate. *Eur. Polym. J.*, 101, 282–290.

- [15] Elizalde, C.N.B., Al-Gharabli,S., Kujawa,J., Mavukkandy, M., Hasan, S.W. ve Arafat, H.A. (2018). Fabrication of blend polyvinylidene fluoride/chitosan membranes for enhanced flux and fouling resistance. Sep. Purif. Technol., 190, 68–76.
- [16] Kang, C.H., Lin, Y. F., Huang, Y.S., Tung, K.L., Chang, K.S., Chen, J.T., Hung, W.S., Lee, K.R. ve Lai, J.(2013). Synthesis of ZIF-7/chitosan mixed-matrix membranes with improved separation performance of water/ethanol mixtures. J Membr Sci., 438,105–111.
- [17] Civelekoğlu M .(2009). Kitinin Kimyasal ve Biyolojik Yöntemlerle Kitosana Dönüşümünde Biyoreaktör Tasarımı Ve Tasarım Parametrelerinin İncelenmesi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [18] Demir A., Seventekin N. (2009). Kitin, Kitosan ve Genel Kullanım Alanları, Teknolojik Araştırmalar: TTED 2009 (2) 92-103.
- [19] Berezina N.(2016).Production and Application Of Chitin, <https://doi.org/10.1515/psr-2016-0048>.
- [20] Croatian-English Chemistry Dictionary & Glossary. (2018).
- [21] Özbaş Z. (2014). Uyarıya Duyarlı Biyopolimer Jellerin Sentezi, Karakterizasyonu ve İlaç Salımında Kullanımlarının İncelenmesi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [22] Ahmeda M. Hameed B. ve Hummadic H.(2020). Review on Recent Progress in Chitosan/Chitin-Carbonaceous Material Composites for The Adsorption of Water Pollutants, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116690>.
- [23] Özdemir Ö. (2014). Kitin, Kitosanın Fonksiyonel Özellikleri ve Kullanım Alanları, <https://www.researchgate.net/publication>
- [24] Quijada-Garrido, I., Iglesias-Gonza'Lez, V., Mazo 'N-Rechederra, J.M, Barrales-Rienda, J.M., 2007, The Role Played By The Interactions Of Small Molecules With Chitosan And Their Transition Temperatures. Glass-Forming Liquids:1,2,3- Propantriol (Glycerol), Carbohydrate Polymers, 68, 173–186.
- [25] Kaya F. (2021). Borik Asit Üretim Prosesinde Safsızlık Kontrolü ve Ürün Veriminin Arttırılması, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [26] Tina Chakrabarty, Mahendra Kumar and Vinod K. Shahi (2010). Chitosan Based Membranes for Separation,Pervaporation and Fuel Cell Applications: Recent Developments, Biopolymers, Magdy Elnashar (Ed.), ISBN:978-953-307-109-1
- [27] Laarsibi A.vd. (2018). Chitosan-Clay Based (CS-NaBNT) Biodegradable Nanocomposite Films for Potential Utility in Food and Environment. DOI:10.5772/intechopen.76498
- [28] Elibol, M. (2008). Kabuklu katı deniz ürünleri artıklarından kitin, kitosan ve türevlerinin üretimi, TÜBİTAK Raporu, Proje No: 106M241.
- [29] Söğüt E. Seydim A. (2018). Uçucu Yağ İçeren Kitosan Bazlı Filmlerin Karakterizasyonu, Cilt 43, Sayı 4, 624 - 634, 15.06.2018, <https://doi.org/10.15237/gida.GD18040>.
- [30] Fernandez-Kim, S.O. 2004. Physicochemical and Functional Properties Of Crawfish Chitosan as Affected by Different Processing Protocols. Seoul National University.
- [31] Ge, J., Cui, Y., Yan, Y. and Jiang, W. (2000). The effect of structure on pervaporation of chitosan membrane. Journal of Membrane Science, 165: pp 75-81.
- [32] Tırnakçı, B. , Salt, Y. , Salt, İ. & Keyf, S. (2020). Klinoptilolit Dolgulu PVA Membranların Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Pervaporasyon ile Desalinasyon Çalışması . Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi , (18) , 711-718 . DOI: 10.31590/ejosat.682928.
- [33] D. Xu, S. Hein & K. Wang .(2008). Chitosan membrane in separation applications, Materials Science and Technology, 24:9, 1076-1087, DOI:10.1179/174328408X341762.

- [34] Kenawy E.vd. (2019). Fabrication of biodegradable gelatin/chitosan/cinnamaldehyde crosslinked membranes for antibacterial wound dressing applications. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.07.191>
- [35] A. L. Ahmad , M. G. Mohd. Nawawi & L. K. So (2005) Development of Novel NH₄Y Zeolite-Filled Chitosan Membranes for the Dehydration of Water-Isopropanol Mixture Using Pervaporation, Separation Science and Technology, 40:15, 3071-3091, DOI: 10.1080/01496390500385111.
- [36] Sha Sha, Ying Kong and Jinrong Yang.(2012) .The Pervaporation Performance of C60-Filled Ethyl Cellulose Hybrid Membrane for Gasoline Desulfurization: Effect of Operating Temperature, Energy Fuels 2012, 26, 11, 6925–6929
- [37] Konieczny K., Bodzek M., Rajca M. (2006). A Coagulation–MF System For Water Treatment Using Ceramic Membranes, Volume 198, Issues 1–3, 30 October 2006, Pages 92-101, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.09.014>.
- [38] Peleka E.N., Mavros P., Zouboulis A.I. , Matis K.A. (2008). A Hybrid Flotation–Microfiltration Cell For Effluent Treatment, Desalination 248 881–890.
- [39] Huang R, Chen G, Sun M and Gao C, .(2008). Preparation and characterization of quaterinized chitosan/poly(acrylonitrile) composite nanofiltration membrane from anhydride mixture cross-linking. Sep Purif Technol 58:393–399 .
- [40] Szerement, A. Szatanik-Kloc, R. Jarosz, T. Bajda, M. Mierzwa-Herszteń. (2021), Contemporary applications of natural and synthetic zeolites from fly ash in agriculture and environmental protection, J. Clean. Prod., 311 Article 127461.
- [41] Castro-Muñoz, R.; Boczkaj, G. (2021). Pervaporation Zeolite-Based Composite Membranes for Solvent Separations. Molecules , 26, 1242.
- [42] Amal Djelad, Amine Morsli, Mike Robitzer, Abdelkader Bengueddach, Francesco Di Renzo, vd.(2016). Sorption of Cu(II) Ions on Chitosan-Zeolite X Composites: Impact of Gelling and Drying Conditions. Molecules, MDPI,21, pp.109. [ff10.3390/molecules21010109](https://doi.org/10.3390/molecules21010109). [ffhal-01260511f](https://doi.org/10.3390/molecules21010109).
- [43] Ray SS, Okamoto M. (2003). Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. Prog Polym Sci.;28:1539–1641.
- [44] Moussout, H., Ahlafi, H., Aazza, M. and Amechrouq, A. (2018). Bentonite/chitosan nanocomposite: Preparation, characterization and kinetic study of its thermal degradation, Thermochimica Acta, 659, 191-202.
- [45] Devi N., Dutta, J., (2017). Preparation and characterization of chitosan-bentonite nanocomposite films for wound healing application. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.02.080>
- [46] Chikwe, Tn; Ewuzie, He; Ngobiri, Nc; Okoye, Ip .(2018). Competitive Adsorption of Xylene and Toluene on Modified and Unmodified Magnesium Exchanged Bentonite Clay Mineral. DOI: <https://dx.doi.org/10.4314/jasem.v22i3.1>
- [47] Dursun S.,Erkan N.,Yeşiltaş M. (2010). Doğal Biyopolimer Bazlı (Biyobozunur) Nanokompozit Filmler Ve Su Ürünlerindeki Uygulamaları, DOI: 10.3153/jfscm.201006.
- [48] G.L. Dotto, F.K. Rodrigues, E.H. Tanabe, R. Fröhlich, D.A. Bertuol, T.R. Martins, E.L. Foletto.(2016). Development of chitosan/bentonite hybrid composite to remove hazardous anionic and cationic dyes from colored effluents. Journal of Environmental Chemical Engineering 4 (2016) 3230–3239.

- [49] Asmae Laaraibi, Fatiha Moughaoui, Fouad Damiri, Amine Ouakit, Imane Charhouf, Souad Hamdouch, Abdelhafid Jaafari, Abdelmjid Abourriche, Nouredine Knouzi, Ahmed Bennamara ve Mohammed Berrada. (2018). Chitosan-Clay Based (CS-NaBNT) Biodegradable Nanocomposite Films for Potential Utility in Food and Environment. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.76498>.
- [50] Günister Cambaz E., Güngör N. (2009). Kil/Kitosan ve Organokil/Kitosan Nanokompozitlerinin Üretimi ve Karakterizasyonu. *İtÜdergisi/c , Fen bilimleri*, Cilt:7, Sayı:1, 45-53.
- [51] Spoială A., Cornelia-Ioana Ilie , Ficăi D., Ficăi A., Andronescu E. (2021). Chitosan-Based Nanocomposite Polymeric Membranes for Water Purification, DOI:10.3390/ma14092091.
- [52] Xu, J.; Liu, K.; Chang, W.; Chiou, B.-S.; Chen, M.; Liu, F. Regulating the Physicochemical Properties of Chitosan Films through Concentration and Neutralization. *Foods* 2022, 11, 1657. <https://doi.org/10.3390/foods11111657>.
- [53] Truong, T., Takaomi, K., Bui, H. (2019). Chitosan/zeolite composite membranes for the eliminating of trace metal ions in the evacuation permeability process. *J. Serb. Chem. Soc.*, 84, 83–97.
- [54] İlkılıç C., Öner C., İlkılıç Z., Deviren H., Hazar H. (2017). Yakıt Pillerinin Yapısı, Çalışma Prensipleri ve Çeşitleri, 1st International Conference on Energy Systems Engineering November 2-4, 2017.
- [55] Osifo P., Masala A. (2010). Characterization of direct methanol fuel cell (DMFC) applications with H₂SO₄ modified chitosan membrane. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.12.093>.
- [56] Rosli N., Loh K., Vong W., Yunus R., Lee T., Ahmad A. Ve Chong S. (2020). Review of Chitosan-Based Polymers as Proton Exchange Membranes and Roles of Chitosan-Supported Ionic Liquids. *Int. J. Mol. Sci.*, 21(2), 632; <https://doi.org/10.3390/ijms21020632>.
- [57] Cruz L., Coterillo C., Iniesta J., Montiel V., Irabien A. (2016). Chitosan:Poly (Vinyl) Alcohol Composite Alkaline Membrane Incorporating Organic Ionomers and Layered Silicate Materials Into A PEM Electrochemical Reactor, *Journal of Membrane Science* volume 498, 15 January 2016, Pages 395-407 <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.08.040>.
- [58] Gongping Liu, Wanqin Jin (2021). Pervaporation membrane materials: Recent trends and perspectives, Elsevier.
- [59] Hafrat M. vd. (2015). Modeling of pervaporation process for the dehydration of bioethanol, DOI: 10.1109/IRSEC.2015.7455014.
- [60] A.L. Ahmad, W. K. Ng and S. H. Tan .(2002). Synthesis and Evaluation of Homogeneous and Crosslinked Chitosan-Based Membranes ,*Journal of Industrial Technology* 11 (2), 2002, 57-66.
- [61] Manshad S, Nawawi MGM, Sazegar MR, Hassan HB, Alamaria AM .(2016). Membranes with Favorable Chemical Materials for Pervaporation Process: A Review. *J Membr Sci Technol* 6: 164. doi:10.4172/2155-9589.1000164.
- [62] B. Smitha, D. Suhanya, S. Sridhar, ve M. Ramakrishna. (2004). Separation of organic—organic mixtures by pervaporation, *Journal of Membrane Science*, vol. 241, no. 1, pp. 1–21.
- [63] M. She and S.-T. Hwang. (2004). Concentration of dilute flavor compounds by pervaporation: permeate pressure effect and boundary layer resistance modeling,” *Journal of Membrane Science*, vol. 236, no. 1-2, pp. 193–202,.
- [64] L. M. Vane .(2005). A review of pervaporation for product recovery from biomass fermentation processes,” *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 80, no. 6, pp. 603–629.

- [65] Xuanxuan Cheng, Fusheng Pan., Manru Wang., Weidong Lia, Yimeng Song., Guanhua Liua, Hao Yanga, Boxin Gaoa, Hong Wua., Zhongyi Jianga (2017). Hybrid membranes for pervaporation separations, *Journal of Membrane Science*, 541, 329-346.
- [66] Enneking L, Stephan W, Heintz A (1993) Sorption and diffusivity measurements of cyclohexane+benzene and cyclohexene+toluene mixtures in polyurethane membranes Model calculations of the pervaporation process. *Bbpc* 97: 912-922.
- [67] E. Drioli and L. Giorno, *Comprehensive Membrane Science and Engineering Volume 1 Basic Aspects Of Membrane Science And Engineering*. United Kingdom: Elsevier, 2010.
- [68] Anne Julbe, Martin Drobek, Andre Ayral. (2019). About the role of adsorption in inorganic and composite membranes. *Current Opinion in Chemical Engineering*, Elsevier, 24, pp.88-97. 10.1016/j.coche.2019.03.007. hal-02146508.
- [69] Koros, W., Zhang, C. (2017). Materials for next-generation molecularly selective synthetic membranes. *Nature Mater* 16, 289–297 .<https://doi.org/10.1038/nmat4805>.
- [70] Smith B.(2006). The Use of Solubility Parameters to Select Membrane Materials for Pervaporation of Organic Mixtures, The University of Waikato, Hamilton, New Zealand.
- [71] Keleşer S.(2005).İkili Karışımlarda Polimerik Membranlarla Desorpsiyon Çalışmaları,Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [72] Vahid Vatanpour, Bahar Yavuzturk Gul, Bihter Zeytuncu, Sevde Korkut, Gülmire İlyasoğlu, Turker Turken, Michael Badawi, Ismail Koyuncu, Mohammad Reza Saeb. (2022) .Polysaccharides in fabrication of membranes: A review,*Carbohydrate Polymers*, Volume281,119041,ISSN0144-8617,<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.119041>.
- [73] Tadashi Uragami, Toshiko Matsuda, Hiroshi Okuno, Takashi Miyata.(1994). Structure of chemically modified chitosan membranes and their characteristics of permeation and separation of aqueous ethanol solutions,*Journal of Membrane Science*,Volume 88, Issues 2–3,Pages 243-251,ISSN 0376-7388,[https://doi.org/10.1016/0376-7388\(94\)87010-1](https://doi.org/10.1016/0376-7388(94)87010-1).
- [74] D.A. Devi, B. Smitha, S. Sridhar, T.M. Aminabhavi.(2006). “Dehydration of 1, 4-dioxane through blend membranes of poly (vinyl alcohol) and chitosan by prevaporation,” *J. Membr. Sci*, 280, 138-147.
- [75] Wei Zhang, Gewei Li, Yajin Fang, Xinpeng Wang, (2007). Maleic anhydride surface-modification of crosslinked chitosan membrane and its pervaporation performance,*Journal of Membrane Science*, Volume 295, Issues 1–2, ,Sayfa 130-138,ISSN 0376-7388, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.03.001>.
- [76] Peter D. Chapman, Teresa Oliveira, Andrew G. Livingston, K. Li. (2008).Membranes for the dehydration of solvents by pervaporation,*Journal of Membrane Science*,Volume 318, Issues 1–2, ,Pages 5-37,ISSN 0376-7388,<https://doi.org/10.1016/j.memsci.02.061>.
- [77] Hassan, H., Mohd nawawi, Mohd ghazali. (2008). Crosslinked chitosan membranes for pervaporation separation of isopropanol-water mixtures, *Journal of Chemical and Natural Sources Engineering*, Special Edition, 24-34.
- [78] Gabriela Dudek, Małgorzata Gnus, Roman Turczyn, Anna Strzelewicz, Monika Krasowska. (2014). Pervaporation with chitosan membranes containing iron oxide nanoparticles, *Separation and Purification Technology*, Volume 133,Pages 8-15,ISSN 1383-5866, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.06.032>.
- [79] Michelly C.G. Pellá, Michele K. Lima-Tenório, Ernandes T. Tenório-Neto, Marcos R. Guilherme, Edvani C. Muniz, Adley F. Rubira .(2018). Chitosan-based hydrogels: From preparation to

- biomedical applications, Carbohydrate Polymers, Volume 196, Pages 233-245, ISSN 0144-8617, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.05.033>.
- [80] Guizard C., Bac A., Barboiu M., Hovnanian N. (2001). Hybrid Organic-Inorganic Membranes With Specific Transport Properties: Applications in Separation and Sensors Technologies, Separation and Purification Technology Volume 25, Issues 1-3, 1 October 2001, Pages 167-180, [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(01\)00101-0](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(01)00101-0).
- [81] Peng F., Lu L., Sun H., Wang Y. (2005). Hybrid Organic-Inorganic Membrane: Solving the Tradeoff between Permeability and Selectivity, Chemistry of Materials 17(26) DOI:10.1021/cm051890q.
- [82] Kluczka J., Gnus M., Kazek-Kęsik A., Dudek G. (2018). Zirconium-Chitosan Hydrogel Beads for Removal of Boron From Aqueous Solutions, Polymer Volume 150, 15 August 2018, Pages 109-118, <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.07.010>.
- [83] A. Casariego, B.W.S. Souza, M.A. Cerqueira, J.A. Teixeira, L. Cruz, R. Díaz, A.A. Vicente. (2009). Chitosan/Clay Films' Properties as Affected By Biopolymer and Clay Micro/Nanoparticles' Concentrations, Food Hydrocoll. Vol. 23(7):1895-1902. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2009.02.007.
- [84] Neves MA, Hashemi J, Yoshino T, Uemura K, Nakajima M. (2016). Development and Characterization of Chitosan-Nanoclay Composite Films for Enhanced Gas Barrier and Mechanical Properties. J Food Sci Nutr 2: 007.
- [85] Pranee Lertsutthiwong, Khanittha Noomun, Srichalai Khunthon, Sarintorn Limpanart. (2012). Influence of chitosan characteristics on the properties of biopolymeric chitosan-montmorillonite, Progress in Natural Science: Materials International, Volume 22, Issue 5, Pages 502-508, ISSN 1002-0071, <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2012.07.008>.
- [86] Savitri E., ve Budhyantoro A. (2017). The Effect of Ratio Chitosan-Bentonite and Processing Time On The Characterization of Chitosan-Bentonite Composite, IOP Conference Series Materials Science and Engineering 223(1):012034, DOI:10.1088/1757-899X/223/1/012034.
- [87] Wenling C., Duohui J., Jiamou L., Gong Y. (2005). Effects of the Degree of Deacetylation on the Physicochemical Properties and Schwann Cell Affinity of Chitosan Films, Journal of Biomaterials Applications 20(2):157-77 DOI:10.1177/0885328205049897.
- [88] Çankaya N. ve Şahin R. (2019). Chitosan/Clay Bionanocomposites: Structural, Antibacterial, Thermal and Swelling Properties, Cellulose Chem. Technol., 53 (5-6), 537-549.
- [89] Jin Woo Baek, Eun Mi Shin and Young Moo Lee (1990). Sorption and Diffusion of Water and Alcohols in Chitosan Complex Membranes, Polymer(Korea), 14(3), 273-281.
- [90] Mohd. Ghazali Mohd. Nawawi. (1997). Pervaporation Dehydration Of Isopropanol Water Systems Using Chitosan Membranes, PhD thesis, the University of Waterloo, Waterloo, Ontario.
- [91] Uragami, T., Saito, T., & Miyata, T. (2015). Pervaporative dehydration characteristics of an ethanol/water azeotrope through various chitosan membranes. Carbohydrate Polymers, 120, 1-6. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.11.032>.
- [92] Piyaporn Kampeerapapun, Duangdao Aht-ong, Duanghathai Pentrakoon, Kawee Srikulkit. (2007). Preparation of cassava starch/montmorillonite composite film, Carbohydrate Polymers 67, 155-163.
- [93] Futulan, C.M., Kan, C.C., Dalida, M.L., Pacsua, C. Ve Wan, M.W. (2011). Fixed-bed column studies on the removal of copper using chitosan immobilized on bentonite, Carbohydrate Polymers, 83, 697-704.

- [94] C. Paluszkiwicz, E. Stodolak, M. Hasik, M. Blazewicz. (2011). FT-IR study of montmorillonite–chitosan nanocomposite materials, *Spectrochimica Acta Part A* 79 784– 788.
- [95] Cervera, M. F., Heinämäki, J., Krogars, K., Jörgensen, A. C., Karjalainen, M., Colarte, A. I., & Yliruusi, J. (2004). Solid-state and mechanical properties of aqueous chitosan-amylose starch films plasticized with polyols. *AAPS PharmSciTech*, 5(1), 109-114. PMID:15198536.
- [96] Abdeen, Zizi Farargy, Ahmed Negm, Nabel .(2018) .Nanocomposite framework of chitosan/polyvinyl alcohol/ZnO: Preparation, characterization, swelling and antimicrobial evaluation, *VL - 250, 335-343 DO - 10.1016/j.molliq.2017.12.032 Journal of Molecular Liquids*.
- [97] Cao Wenling, Jing Duohui, Li Jiamou, Gong Yandao, Zhao Nanming Ve Zhang Xiufang.(2005). Effects Of The Degree of Deacetylation on The Physicochemical Properties and Schwann Cell Affinity of Chitosan Films ,*Journal of Biomaterials Applications Volume 20, 157-177 ,DOI: 10.1177/0885328205049897*.
- [98] Gocho, H., Shimizu, H., Tanioka, A., Chou, T. J., & Nakajima, T. (2000). Effect of polymer chain end on sorption isotherm of water by chitosan, *Volume 41, Issue 1, January 2000, Pages 87-90*, [http://dx.doi.org/10.1016/S0144-8617\(99\)00113-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0144-8617(99)00113-7).
- [99] Lin, S.-Y., Wang, S.-L., Wei, Y.-S., & Li, M.-J. (2007). Temperature effect on water desorption from methylcellulose films studied by thermal FT-IR microspectroscopy. *Surface Science*, 601(3), 781-785. <http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2006.11.006>.
- [100] Giannakas A, Pissanou M. Chitosan/Bentonite Nanocomposites for Wastewater Treatment: A Review. *SF J Nanochem Nanotechnol*. 2018; 1(1): 1010.
- [101] Eun Ju Seog, Li Zuo, Jun Ho Lee and Jong- Whan Rhim .(2008). Kinetics of water vapor adsorption by chitosan-based nanocomposite films, *Food Science and Biotechnology* 17(2):330-335.
- [102] A. Abdulloh, G Supriyanto and O W Ningsih. (2019). Adsorption of Isopropyl Alcohol (IPA) in Water Using Activated Bentonite, *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 217 012013 .
- [103] Mohamed Zemzem, Ludwig Vinches and Stephane Halle. (2021). Molecular sorption and diffusion of organic solvents through maleated rubber/layered silicate nanocomposites, *Journal of Elastomers & Plastics*, 53(8) 1015–1032.
- [104] Ikram Jarraya, Sophie Fourmentin, Mourad Benzina, Samir Bouaziz. (2010). VOC adsorption on raw and modified clay materials ,*Chemical Geology* 275 1–8.
- [105] Reda Marouf, Nacer Dali, Nadia Boudouara, Fatima Ouadjenia and Faiza Zahaf.(2021). Study of Adsorption Properties of Bentonite Clay, DOI: 10.5772/intechopen.96524.

ÖZGEÇMİŞ

Cansu GÜLBAY

[REDACTED]

[REDACTED] [REDACTED]
[REDACTED] [REDACTED]
[REDACTED] [REDACTED]
[REDACTED] [REDACTED]
[REDACTED] [REDACTED]
[REDACTED] [REDACTED]
[REDACTED] [REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED] [REDACTED]
[REDACTED] [REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED] [REDACTED]
[REDACTED] [REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED] [REDACTED]
[REDACTED] [REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED] [REDACTED] [REDACTED]