



**Fiber Yapılı Sepiyolitten Yüksek Kaliteli Nanolif
Üretimi ve LB Nanolif Kaplamalı Ultrafiltrasyon
Membranlarında Tıkanma Kontrolü Performansının
AFM Destekli Araştırılması**

Program Kodu: 1001

Proje No: 113M462

Proje Yürütücüsü:
Doç. Dr. Birgül BENLİ

Araştırmacı(lar):
Prof.Dr. Nilgün KIZILCAN

Bursiyer(ler):
Yücel ÖZSOY
Nilay TANRIVER
Betül HANBEYOĞLU

OCAK 2017
ANKARA

ÖNSÖZ

Membranlar, günümüzde su ve atık su arıtma sanayinde ve endüstriyel ayrıştırma işlemlerinde çok yaygın olarak kullanılmaya başlanan, enerji ihtiyacının her geçen gün artması ve sürdürülebilir kalkınma için yeni teknolojilerin ortaya çıkması ile kullanımı artan malzemelerdir. Cevher hazırlama tesislerinde özellikle, atıksu geri kazanımı, proses suyunun yeniden kullanıma yönelik kazandırılması ve çevresel faydaları nedeniyle bazında dikkati çekerek dünyada özellikle altın madenciliğinde giderek yer bulan, ülkemizde de bu bağlamda önemini arttıracak malzemelerdir. Ancak, membranların tesis bazında kullanımlarında kirlenme problemi yanı sıra dayanıklılığın artırılması gerekmektedir. Sepiyolit nanoliflerin polisülfon polimer matrisine katılması veya membran yüzeyinin ince film halinde nanolif kaplamayla membran yüzeyinin kimyasallara karşı dayanıklı hale getirilmesi projenin amaçları arasında yer almıştır. Bu amaçlar doğrultusunda proje sayesinde, ülkemizin önemli yer altı zenginliklerinden biri olan sepiyolit kilinin yüksek katma değere sahip teknolojik ürün nanolif olarak ülkemiz ekonomisine kazandırılabilmesi yönünde çalışmalar yapılmıştır. Sepiyolitinin üstün fiber yapılı mikro yapısı, yüksek yüzey alanı ile birlikte üstün sorptif özellikleri göstermesi, ince boyutlara (<5 mikron) kolayca geçebilmesi, liflerinin kolayca ayrılabilmesi gibi eşsiz özellikleri bizleri bu projeyi yapmaya teşvik etmiştir. Bu malzemeyle ilgili bilimsel geçmişimizin olmasından, malzemenin özelliklerini iyi bilmemizden dolayı başarılı olacağımızı düşünerek bu projeye başladık. Projenin gerçekleşmesi için 113M462 numaralı projeyle bize bilimsel çalışmalarımızda maddi yardımlarıyla destek sağlayan ülkemizin en önemli araştırma kurumlarından TÜBİTAK' a proje çalışanları olarak sonsuz teşekkürlerimizi sunarız. Ayrıca çalışmalarımızda bize imkan sağlayan laboratuvarlarını açan İstanbul Teknik Üniversitesi Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölümüne ve İTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümüne ve membran çalışmalarını birlikte yürüttüğümüz İTÜ Prof. Dr. Dinçer Topacık Ulusal Membran Teknolojileri Araştırma Merkezine (MEM-TEK) teşekkür ederiz.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	Error! Bookmark not defined.
İÇİNDEKİLER.....	iiii
TABLO LİSTESİ.....	vii
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÖZET	Error! Bookmark not defined.
ABSTRACT	xError! Bookmark not defined.
1. GİRİŞ	Error! Bookmark not defined.
2. LİTERATÜR ÖZETİ	3
2.1 Sepiyolit, modifikasyonları ve nanolif eldesi	3
2.1.1 Sepiyolit lif kümelerinin dağıtılması.....	4
2.1.2 Sepiyolitin asit aktivasyonu.....	4
2.1.3 Asit işlemle dolomit ve kalsit giderimi	6
2.1.4 Organik asitlerin etkileri	7
2.1.5 Antibakteriyel kil hazırlanmasına yönelik adsorpsiyonlar	8
2.1.6 Antibakteriyel kil çalışmaları	11
2.2 Membran tanımı ve Polisülfon (PSU) ince film membranlar	Error! Bookmark not defined.
2.2.1 Membranların yapısal sınıflandırması.....	13
2.2.2 PSU membranlar.....	14
2.2.3 Nanoparçacık içeren PSU membranlar	Error! Bookmark not defined.
2.3 Langmuir-Blodgett İnce Film Tekniği	17
3. GEREÇ VE YÖNTEM	22
3.1 Kullanılan Malzemeler	22
3.1.1 Organosepiyolit ve monomer sentezinde kullanılan malzemeler	Error! Bookmark not defined.
3.1.2 Membran çalışmalarında kullanılan malzemeler	Error! Bookmark not defined.
3.2 Yöntem.....	24
3.2.1 Tüvenan sepiyolit örneklerinin hazırlanması	24
3.2.2 Sepiyolit liflerinin dağıtılması ve reolojik özelliklerin belirlenmesi	25
3.2.3 Gravite zenginleştirme çalışmaları	26
3.2.4 Havalı akışkan yatak sisteminde zenginleştirme.....	26
3.2.5 Sepiyolitin asit işlem ile kimyasal zenginleştirme çalışmaları	27
3.2.6 Metal oksit nanopartikül ilaveli sepiyolit liflerinin hazırlanması	28
3.2.7 Sepiyolitin organik ortam içerisinde dağıtması.....	28
3.2.8 Sepiyolitin Ag ⁺ ve Cu ²⁺ adsorpsiyon çalışmaları ve Antimikrobiyal Duyarlılık Testi	28
3.2.9 Monomer Bisfenol A (1,1-(4-hidroksifenil)propan) sentezi	30
3.2.10 Monomerden hareketle Bisfenol A polisülfon sentezi.....	30
3.2.11 Organik ortam içerisinde sentezlenen polisülfon-sepiyolit kompozitinin hazırlanması	30
3.2.12 In-situ polimerizasyon çalışması: sentez aşamasında ortalama katılan sepiyolit ilaveli PSU kompozitinin hazırlanması ve karakterizasyonu.....	31

3.2.13 PSU membran hazırlanması ve karakterizasyon çalışmaları	31
3.2.14 Asit ve Metal Oksit Modifiye Edilmiş Sepiyolit Katkılı Polisülfon Membranlar	Error! Bookmark not defined.
3.2.15 LB İnce Film Hazırlanması ve Membran Yüzeyini Kaplama Çalışmaları	33
3.2.16 Membran Karakterizasyonu	36
3.2.17 Membran geçirimsizlik deneyleri	36
3.2.18 AFM destekli karakterizasyon	38
3.2.19 Temas Açısı Ölçümleri ve Serbest Yüzey Enerjisi Hesaplamaları	39
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	40
4.1 Sepiyolit zenginleştirilmesi, liflerinin dağıtılması ve karakterizasyonu	40
4.1.1 Boyut Dağılımlarının belirlenmesi	40
4.1.2 Sepiyolit dispersiyonlarının akış davranımının tesbiti	42
4.1.3 Gravite zenginleştirme çalışmalarına ait sonuçlar	44
4.1.4 Havalı akışkan yatak ortamında sepiyolit liflerini dağıtma çalışmaları	46
4.1.5 XRD difraksiyon paternlerinden nanolif potansiyelinin incelenmesi	62
4.2 Asit aktivasyon ile kimyasal zenginleştirme çalışmaları	69
4.2.1 Asit aktivasyon sonrası sepiyolitlerin akış davranımı	Error! Bookmark not defined.
4.2.2 AFM görüntüleri üzerinden organik asitlerle temasa getirilmiş sepiyolitlerin nanolif potansiyelinin incelenmesi	72
4.2.3 XRD difraksiyon paterni üzerinden organik asitlerle temasa getirilmiş sepiyolitlerin nanolif potansiyelinin incelenmesi	75
4.2.4 Asit işlemin sepiyolit filtrasyon özelliklerine ve kek direncine etkisi	76
4.2.5 Asit işlem sonrası sepiyolit yapısından salınan Ca^{+2} , Mg^{+2} ve Fe^{+3}	78
4.2.6 Asit işlem sonrası sepiyolitlere eklenen MgO ilavesinin etkisi	Error! Bookmark not defined.
4.2.7 SS numunesinin asit işleme kimyasal zenginleştirme sonuçları	83
4.2.8 Metal oksit nanopartikül modifiye sepiyolitlerin hazırlanması	91
4.3 Sepiyolit dispersiyonlarının susuz organik ortamlardaki davranımları	94
4.3.1 Sepiyolit süspansiyonlarının sulu organik ortamlardaki viskoziteleri	97
4.4 Adsorpsiyonla bakır ve gümüş yüklü sepiyolit hazırlanması	100
4.5 Antibakteriyel kil üretimi ve karakterizasyonu	106
4.6 In-situ polimerizasyon yöntemiyle monomerden başlayarak PSU sentezi	110
4.7 Polisülfon-sepiyolit karışımlarının organik ortamlardaki davranımının incelenmesi	114
4.8 In-situ polimerizasyonla sepiyolit ilaveli polisülfon sentezi ve kompozitlerin karakterizasyonu	116
4.9 Sepiyolit Katkılı membran üretimi ve karakterizasyonu	123
4.9.1 Sepiyolit Katkılı membranların FTIR karakterizasyonu	124
4.9.2 Üretilen Membranların SEM görüntüleri ve EDS Analizi	128
4.9.3 Üretilen membranların por dağılımlarının tesbiti	135
4.9.4 Üretilen membranların mekanik karakterizasyonu	139
4.9.5 Üretilen membranların AFM görüntüleri üzerinden karakterizasyonu	140
4.9.6 Membranların filtrasyon performansları: geçirgenlik deneyleri	142
4.10 Sepiyolit-PSU membranların temas açısı ölçümleri ve yüzey enerjilerinin karşılaştırılması	145
4.11 AFM doğrudan kuvvet ölçümleri ile üretilen nanokompozit membranların yüzey özelliklerinin incelenmesi	147
4.12 Metal oksit nanopartikül modifiye sepiyolit-PSU membranların temas açısı ve yüzey enerjisi değişimleri	149

4.13 Asit işlem sonrası metal oksit modifiye sepiyolit-PSU membranların temas açısı ile yüzey enerjisi değişimleri	151
4.13.1 Sülfürik asit işlemlili sepiyolit-PSU membranlar	153
4.13.2 Asetik asit işlemlili sepiyolit-PSU membranlar	154
4.13.3 Nitrik asit işlemlili sepiyolit-PSU membranlar	Error! Bookmark not defined. 55
4.14 LB Kaplama Çalışmaları.....	156
4.14.1 LB metoduyla PSU membran üzerine 14 tabakalı sepiyolit kaplama	Error! Bookmark not defined. 58
4.14.2 LB metoduyla PSU membran üzerine 2 tabakalı sepiyolit kaplama	164
4.14.3 LB kaplamalı membranlara ait AFM doğrudan kuvvet ölçümleri ile yüzey özelliklerinin incelenmesi	167
4.15 Kirlenmiş Membran Yüzeyleri Üzerine Yapılan Çalışmalar	170
5. SONUÇLAR	173
KAYNAKLAR	180

TABLO LİSTESİ

Sayfa

No table of contents entries found.

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

No table of contents entries found.

1. GİRİŞ

Membranlar, günümüzde su ve atık su arıtma sanayinde ve endüstriyel ayrıştırma işlemlerinde çok yaygın olarak kullanılmaya başlanan, enerji ihtiyacının her geçen gün artması ve sürdürülebilir kalkınma için yeni teknolojilerin ortaya çıkması ile kullanımı artmış ve bugün artık konvansiyonel sistem sınıfına girmiş, ülkemizde de bu bağlamda önemini arttıran malzemelerdir. Membran sistemlerinin işletilmesinde en önemli problemi membran tıkanması teşkil eder. Tıkanma, özellikle enerji maliyetine etkilemekte olup tamamen yok edilememektedir. Bu maksatla, günümüzdeki en önemli uygulamaların başında membranların yapılarına CNT, nano Ag, TiO_2 , silika, ZrO_2 , gibi nano partiküllerin ilave edilmesi, bu sayede katalitik ve kendini temizleyen membranların üretilmesi gelmektedir.

Nanolifler, en az bir boyutunda 200nm altına inen doğal veya sentetik fiberler olup, günümüzde filtrasyon uygulamalarından, tekstil sektörüne, yara örtücülerinden, nefes alabilir membranlara ve dış cephe kaplamalarına kadar, birçok farklı sektörde uygulama alanı olan malzemelerdir. İleri teknoloji malzemelerindeki gelişmeye paralel olarak, yüksek kaliteli nano lif ihtiyacı her geçen gün artmaktadır. Bu kapsamda geliştirilebilecek alternatif doğal malzemelerden biri de fiber yapılı doğal killerin bu amaçla kullanımıdır. Fiber yapılı doğal killer arasında sepiyolitler, ülkemiz dünyanın ikinci önemli sepiyolit yataklarına sahip olduğundan ayrı bir öneme sahiptir.

Projemizin ilk döneminde nanolif üretimi kapsamında, tüvenan sepiyolit örneğinin temini sonrasında, Cevher Hazırlama yöntemleri uygulanarak boyut küçültme işlemlerine tabi tutulmuş, ön saflaştırma ve empürite uzaklaştırması ardından sepiyolitün bünyesindeki çözünmeyen karbonatların çeşitli zayıf organik asitler ilavesi ile ayrıntılı kimyasal zenginleştirme çalışmaları yapılmıştır. Sepiyolit süspansiyonlarının dekantasyonu ve bu sayede safsızlıkların uzaklaştırılmaları, Ca ve Mg iyon salınımının takibi, serbestleşme ve lif yapısı üzerindeki değişimler reolojik ölçümlerle ve AFM resimleri üzerinden incelenmiştir. Bu çalışmalar sonucunda örneklerin sepiyolit içeriklerinin asitle kimyasal zenginleştirme çalışmalarında da oldukça önemli olduğu görülmüş, asitlerin varlığında yüksek sepiyolit içerikli örneklerde yapısal değişimler özellikle kuvvetli asidik süspansiyonlarda ancak yüksek asit konsantrasyonlarında oluşmuşması sepiyolit liflerinin dayanıklılığını bir kez daha göstermiştir. Akış davranımı viskozite ölçümleri ile incelenmiş, asit etkisi ile sepiyolitlerin tiksotropik davranımı etkisini yitirmiş ancak ortama MgO ilavesi sonrası fiberlerin tiksotropik davranımının MgO miktarının arttırılması ile kazanıldığı görülmüştür. Nitrik asit, H_2SO_4 gibi kuvvetli asitler viskozite üzerinde MgO ilavesinin bile gideremediği kalıcı etkiler gösterirken, tartarik asit viskozite açısından yapıya en az zarar veren asit olmuştur. Nanokompozit membran çalışmalarına katkı sağlayabilmek için sepiyolitlerin çeşitli çözücü ortamdaki davranımları

incelenmiş, viskozite davranımları gözönüne alınarak, uygun çözücü ortamlar seçilmiştir. Böylece, membran hazırlamasında kullanılacak polisülfon polimerinin çözücüsü olarak, aynı zamanda sepiyolit ile en fazla uyumluluğa sahip olduğu tesbit edilenle çalışmak mümkün olabilecektir. Bununla beraber çalışmalara polisülfonun sentezi, başarı ile saflaştırılması, sentez aşamasından itibaren başlayarak yapıya sepiyolit nanoliflerinin katılması, sepiyolit/PSU nanokompozitin hazırlanması ve karakterizasyonu incelenmiştir.

Nano lif yapılı sepiyolit ilaveli polisülfon membran üretiminin yapılması ve karakterizasyonu kapsamında projenin önceki kısımlarında hazırlanan, lifleri dağıtılarak sepiyolit, asit aktive sepiyolit ve nanopartikül MgO/TiO_2 modifiye sepiyolit lifleri ile modifiye sepiyolit ilaveli polisülfon kompozitleri ile membranlar başarıyla çekilmiştir. Yapıya lifli sepiyolit partiküllerinin girmesinin membran yüzeylerinde fiziksel bir deformasyona yol açmamıştır. Membranların yüzeylerinin fiziksel özellikleri SEM ve AFM görüntüleri ile ortaya konmuştur. Ayrıca, modifiye edilmiş sepiyolit liflerinin ilavesiyle uyumluluğu arttırılmış ince film polimerik kompozit membranların üretimi yüzey özelliklerinin incelemesi yüzey kimyası bakış açısı ile temas açısı ölçümlerinden hareketle serbest yüzey enerjisi hesaplamalarından yapılmış, ayrıca AFM sayesinde doğrudan kuvvet ölçümleriyle bulunan sonuçlar desteklenmiştir. Çalışmanın son kısmında Langmuir-Blodgett ince film cihazında sepiyolit dispersiyonundan oktadesilamin (ODA) yüzey aktif maddesi yardımıyla yüzeye serilen sepiyolit liflerinden ince filmler hazırlanmış, bu filmlerle membran yüzeyi tek ve çok tabakalı olarak kaplanmıştır. Yüzeylerin karakterizasyonu AFM görüntü ve görüntü analizi üzerinden yapılmıştır. Son olarak modifiye sepiyolit ilavesinin polisülfon membranların filtrasyon karakterizasyonuna etkisi permeabilite deneyleriyle ortaya konmuştur.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1 Sepiyolit, modifikasyonları ve nanolif eldesi

Sepiyolit-Paligorskit grubuna ait, magnezyum hidrosilikat ($\text{Si}_{12}\text{Mg}_9\text{O}_{30}(\text{OH})_6(\text{OH})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) olan sepiyolit, mikrofiber yapılı, yüksek yüzey alanına sahip, anizotropik yüzey özellikleri gösteren doğal bir kil mineralidir (Sabah ve Çelik, 1998; Galan ve Singer, 2011; Benli vd. 2012). Sedimanter tabakalar halinde çökelen sepiyolitler, dolomit-smektit grubu killeri ile manyezit, paligorskit ve detritik mineraller ve kil dışı karbonat mineralleri, kuvars, feldspat ve fosfatlar sepiyolit kilinin bileşiminde yer alabilirler (Yeniyol, 1992). Öte yandan, dolomitin doğal olarak sepiyolit ile birlikte bulunması, sepiyolit kalitesini düşürerek sektörel anlamda kullanımının daraltmasına yol açmaktadır. Yüksek katma değere sahip boya, nanokompozit, sensör, biyomedikal amaçlı ileri teknolojik uygulamalar yüksek kaliteli sepiyolite ihtiyaç duyulmaktadır. Sepiyolitin liflerine zarar vermeden, beraberindeki en önemli empürite olan dolomitin uzaklaştırılması konusunda fiziksel zenginleştirme işlemlerinin yetersiz kalırken, Sabah ve Celik (1998) ile Çınar (2005) çalışmalarında da belirtildiği üzere dolomitin sepiyolitten fiziksel yollarla ayrıştırılmasının çok zor olduğu bilinmektedir. Termal modifikasyon uygulandığında, 550 ve 1000°C’de sepiyolitin yapısındaki suyun geridönümsüz olarak uzaklaştığı, ancak yapısal ve morfolojik değişimlere uğradığında, porlarla birlikte sepiyolit matriksinin çöktüğü FTIR ve XRD yapı analizleriyle gösterilmiştir (Martin-Martinez vd. 1997).

Sepiyolitin asit tamponlayıcı özelliğine rağmen güçlü asitlere maruz kalması durumunda liflerin kalitesinde değişerek, kristal yapısı kısmen tahrip olabilir, bu da lif yapılarında bozulmalara neden olarak sepiyolitin yüzey özellikleri ve porozitesini değiştirebilir (İrkeç, 1996). Isıl aktivasyon sıcaklığı ile sepiyolitin asidik karakteri daha da artarken, buna paralel olarak asit katalizli reaksiyonlardaki katalizör etkinliği de fazlalaşmaktadır, bilindiği üzere sepiyolit hem asidik hem de bazik merkeze sahip olması nedeniyle, asit-baz çift fonksiyonlu bir katalizördür (Çetişli, 1985). Diğer yandan, sepiyolit yüzeyinin amfipatik özelliği yani hem hidrofilik ve hem de hidrofobik gruplarının bir arada bulunması, sulu ortamda sepiyolit yüzeyinde meydana gelen değişimler, moleküler simülasyon çalışmalarıyla ortaya konmuştur (Benli vd. 2012). Buna göre sepiyolit yüzeyindeki kristal yapı bozuklukları (crystal defects) ve aktif merkezler şunlardır;

- a- Mg’ un katyonik yer değiştirmesi ve yüzeyde oluşan MgOH hidrat (katyonik yerdeğiştirme),
- b- Yüzeydeki kristal yapı bozuklukları (kristal yapı hataları),
- c- Yüzeydeki hidrofob boşluklar, (excluded volume and hard wall effect),
- d- Kanal köşesinde mevcut Si-O kırık bağı ve oluşan su kümesi
- e- Kanal yüzeyinde Mg-O kırık bağı ve Kanal köşesindeki Si-O kırık bağı.

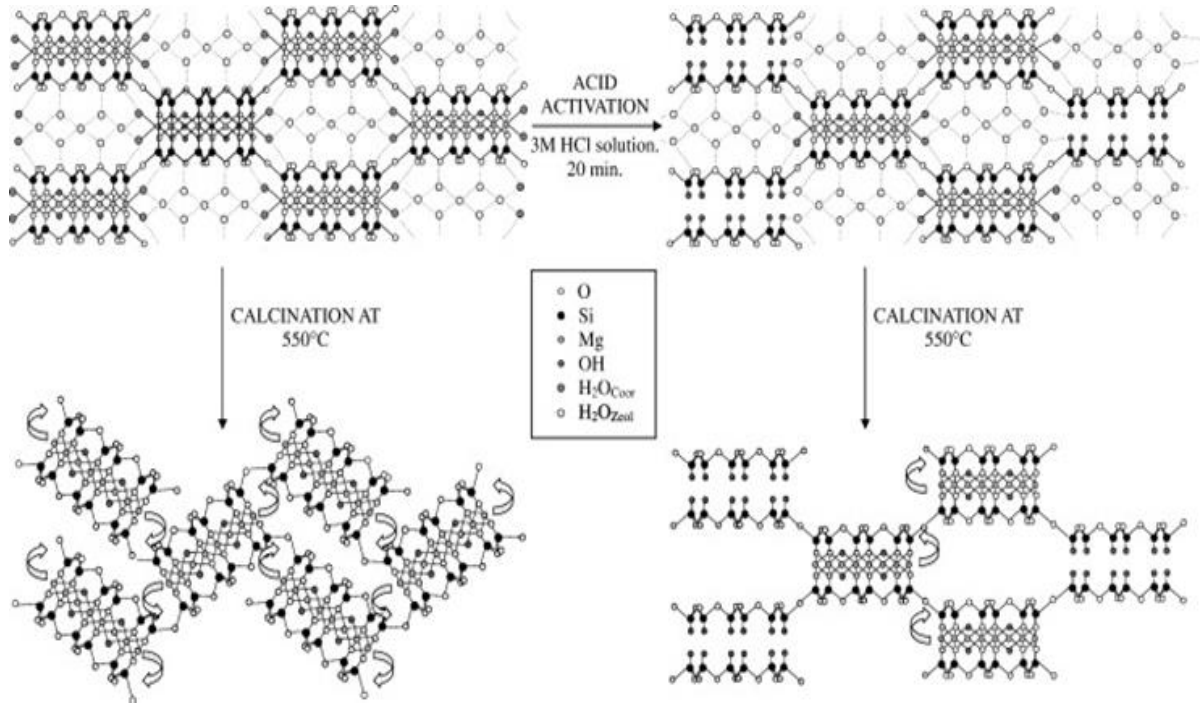
2.1.1 Sepiyolit Lif Kümelerinin Dağıtılması

Sepiyolitın düşük katyon değişirme kapasitesi ve zincir tipi yapısı onun diğer tabakalı silikatlar gibi şişmesini önler (Alvarez, 1984). Sepiyolitlerin kendi aralarında gösterdikleri katyon değişim kapasitesi, lif boyut oranlarının (lif uzunluğu/lif genişliği) farklılığı ve içerdikleri safsızlıkların cinsi ve miktarına göre reolojik karakteristiklerinde değişim gözlenmektedir (Simonton vd. 1988; Aznar vd. 1992; Neaman ve Singer, 2000; Çınar, 2005). Eğer sepiyoliti oluşturan lif demetleri suda bir mekanik karıştırıcı kullanılarak dağıtılırsa, su içerisinde dağılarak viskoziteyi arttıran rastgele ağ yapıları oluşturacaklardır (Santaren, 1993). Bu lif demetleri ne kadar çok dağıtılırsa parçacık iç ve dış yüzeyleri üzerine daha fazla su adsorplanarak parçacıklar arasında daha fazla su tutulması ve viskozitenin artırılması mümkün olacaktır. Bu yapı tanecikler arasındaki farklı güçler (silanol grupları arasındaki hidrojen bağı ve Van der Waals güçleri) tarafından bir arada tutulmaktadır (Santaren, 1993; Çınar, 2005). Demetlerin suda serbest liflere dağıtılmaları için özel mikronize yöntemlerle liflere zarar vermeden öğütülmesi gerekmektedir. Çınar ve Çelik tarafından 2006 yılında yayınlanan çalışma kapsamında uygulanan öğütme proseslerinde en iyi sonuç bilyalı değirmende yapılan yaş öğütme işleminden alınmış, buna rağmen reolojik açıdan istenilen ideal sonuçlara ulaşılamamıştır. Kuru öğütme proseslerinin ve atritör değirmende yapılan öğütmenin sepiyoliti meydana getiren liflerin yapısına zarar verdiği dolayısıyla uygun bir proses olmadığı tespit edilmiştir. Liflere zarar vermeden liflerin birbirinden ayrılması için alternatif proseslerin geliştirilmesi gerektiği yine aynı çalışmada belirtilmektedir (Çınar ve Çelik, 2006).

2.1.2 Sepiyolitın Asit Aktivasyonu

Asit aktivasyon ile sepiyolitın yüzey alanını artırma işlemi, esasen amorf hale getirme işlemidir. Sepiyolitın asit ile aktivasyonu, çözünme şartlarına (asit konsantrasyonu ve tipi, reaksiyon ısısı) ve reaksiyon sonrasında oluşan silanol gruplarının yoğunlaşmasına bağlı olarak, mikrogözeneklilik, özgül yüzey alanı ve katyon değişim kapasitesi gibi mineral özelliklerinde değişimlere neden olduğu bilinmektedir. Yüksek asitlik derecelerinde yapılan asit ile aktivasyon, pratikte sepiyolitın yapısını bozmaktadır. Çünkü bu tür mineraller özellikle hidrojen iyonu saldırısına karşı çok hassastır (Balcı, 1995). %5' lik HCl çözeltisi ile sepiyoliti muameleye tabi tutulduğunda, sepiyolitın yüzey dokusunda 10 Å' den küçük porların tahrip olduğu, 10-50 Å arasındaki por yüzdesinin arttığı ve buna bağlı olarak sepiyolitın yüzey alanında belirgin bir artış olduğu bilinmektedir (Alvarez, 1984). Gonzalez vd. (1984) ve Cornejo ve Hermosin (1986), sepiyoliti 6N HCl ile aktive ederek bütün magnezyum iyonlarını çözeltiye almışlar ve bu yolla; yüzey alanı 500 m²/g civarında olan, lifsi bir morfolojiye sahip, gözenekli amorf ürünler elde etmişlerdir (Jones ve Galan, 1988).

Genelde kil-asit çözünme reaksiyonları difüzyon (yayılma) olayı ile izah edilmektedir. Mekanizma, hidrate olmuş protonların (H^+ iyonları) kilin katmanları arasında bulunan K^+ , Na^+ ve Ca^{+2} katyonları yanında, kristal örgüde yer alan Al^{+3} , Fe^{+3} ve Mg^{+2} katyonları ile yer değiştirmesi esasına dayanmaktadır. Sepiyolit asit ile aktivasyonunda ise; difüzyon reaksiyonu, lif eksenine boyunca uzanan mikrokanallar tarafından desteklenmekte ve oktahedral tabakadaki magnezyum ile magnezyuma bağlı olan su molekülleri ve hidroksil gruplarının bir kısmı, çözeltideki H^+ iyonları ile yer değiştirerek yapıdan uzaklaştırılmaktadır. Sözü edilen bu reaksiyon Şekil 1' deki gibi gerçekleşmektedir (Valentin vd. 2007).



Şekil 1. Sepiyolit asit aktivasyon ve ısı işlem sonrası kristal yapısındaki değişimler

Doğal killerin ve hemde sepiyolit yüzeylerinin HCl ve HNO_3 kullanılarak asit aktivasyon çalışmaları literatürde incelenmiştir (Çetişli ve Gedikbey, 1990; Ozdemir ve Kıpçak, 2004). Seyreltik asitlerin Eskişehir bölgesi sepiyoliti üzerine yapılmış çalışmada, Mg çözünme hızı sabitinin palygorskite göre 240 katı olduğu bulunmuştur (Abdul-Latif ve Weaver, 1969). Öte yandan, İspanyol sepiyolitleri kullanılarak yüzey alanı ve porozitesi ile sepiyolitteki yapısal değişimler incelenmiş ve nihayetinde adsorban, katkı maddesi ve katalizör olarak olarak yüksek kaliteli ürünlerin geliştirilmiştir (Jimenez-Lopez vd. 1978; Rodriguez-Reinoso vd. 1981; Aznar vd.1996; Radojevic vd. 2002; Yebra- Rodriguez vd. 2003). Sabah vd. (2002)' ye göre sepiyolit HNO_3 asit ile aktivasyonu sonucunda elde edilen özgül yüzey alanı ($380.7 \text{ m}^2/\text{g}$), aktive edilmemiş orijinal sepiyolit $68 \text{ m}^2/\text{g}$ yaklaşık olarak 5.5 kat daha fazla olmasına rağmen DTAB ve HTAB gibi katyonik yüzey aktif maddelerin sepiyolit yüzeyine düşük yoğunluklarda adsorplandığı tesbit etmişler. Öte yandan, Gonzales vd. (1984),

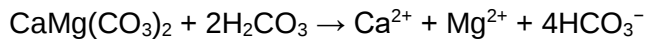
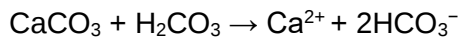
6N HCl ile muamele edildiğinde sepiyolit yapısındaki tüm Mg' un yapıdan uzaklaştığı ve amorf ürünün 500m²' lik yüzey alanına sahip olduğu tesbit edilmiştir. Muhtemelen bu yapıya sebep olarak da, tetrahedral tabakanın dış yüzeylerinde Si-O-Si bağlarının kırılması sonucu oluşan ve lif eksenine boyunca uzanan silanol (Si-OH) gruplarının sayısı ve mikrogözeneklerin özgül yüzey alanı üzerine etkisinin mezogözeneklere göre daha fazla olması ve oktahedral tabakada yer alan ve değişebilir bir katyon olan Mg⁺² iyonlarının tamamen yapıdan uzaklaşması gösterilmektedir. Asit ve ısı aktivasyonunun birlikte uygulandığı aktivasyon çalışmasında ise, HNO₃ (nitrik asit) ile ön aktivasyona tabi tutulan sepiyolit numunesi, daha sonra 200-300°C sıcaklıklarda ısıtılmış ve böylelikle sepiyolit yüzey alanı 449 m²/g 'a kadar çıkmıştır (Jimenez-Lopez vd. 1978).

2.1.3 Asit İşleme Dolomit ve Kalsit Giderimi

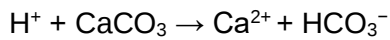
Literatürde doğrudan sepiyolit bünyesindeki dolomit- kalsit giderimi üzerine odaklanan çalışmalardan aşağıda kısaca bahsedilmiştir;

Sarıkaya ve Ceylan (1989) sepiyolit ve asit ön aktivasyonu yapılmış sepiyolit ısı aktivasyonunun gözenek dağılımına etkilerini incelemişlerdir. Inukai vd. (1994), Türkiye'den temin edilen sepiyolit HCl muamelesi ile saflaştırılmasını çalışmışlardır. Balcı (1995) ise kontrollü asit ilavesi ile sepiyolit içeriğinin %47'den %92' ye yükseleceğini, dolomit içeriği %52' den %1' e düştüğünü ve asit ön aktivasyonun, mineralin ısı etkilerine karşı dayanıklılığını arttırdığını, mikrogözenek dağılımında iyileşmeye neden olduğunu göstermişlerdir.

Dolomit, bilindiği gibi kireçtaşının (CaCO₃), kalsiyum ile beraber Mg' un bulunmasıyla oluştuğu düşünülen CaMg(CO₃)₂ bileşiminde bir mineraldir. Dünya' da ve Türkiye' de oldukça geniş bir yayılıma sahip olan kalsit ve dolomit gibi karbonat mineralleri %20 oranında Fanerozoik tortul kayaları içerirler, dünya yüzeyinde en reaktif mineraller arasındadırlar ve silikat minerallerine göre daha yüksek pH' larda, daha hızlı çözünürler. Kalsit ve dolomite ait çözünme reaksiyonları,



Karbonat çözünmesi hidrosfere Ca²⁺ ve HCO₃⁻ akışını doğrudan etkiler. Bu da literatürde karbonat döngüsü olarak bilinmektedir. Kalsitin çözünmesinin H₂CO₃ üzerinden olduğunu gösteren yukarıdaki reaksiyona karşın, asidik ve bazik ortamlarda çözünme aşağıdaki reaksiyonlarla gösterilmektedir (Berner ve Morse, 1974).



Çözünme sırasında oluşan ürünlerin mineral yüzeyinde birikmesi ile çözünme hızının düşmesi beklenir ama kristal yüzeyinden ayrılan karbonat iyonları kimyasal olarak bikarbonata dönüşür, bu nedenle çoğu zaman mineral-çözeltili ara yüzünde doygunluk gerçekleşmez ve düşük pH' larda kalsiyum karbonatın çözünmesi devam eder. Karbonatlı kayaçların çözünmesinde pH kontrolü çok önemlidir (Konhauser, 2007). Buna karşın, dolomit ve kalsit çözünmesi üzerine yapılmış çok sayıda çalışmalar mevcuttur; Bin vd. (2009) nitrik asit, karbonik asit gibi çeşitli inorganik asitlerin yanı sıra mikroorganizmalar tarafından üretilen asetik asit, formik asit, laktik asit gibi. organik asitlerin etkili olduğundan, asidoliz, alkalın hidroliz, kompleks oluşumu ve redoks basamakları sonucunda çözünebilir formda Fe, Al, Cu, Mg, Zn, Mn, Ca iyonlarının oluştuğundan bahsedilmektedir (Bin vd. 2008).

Zaihua ve Wolfgang (2001), CO₂-H₂O akışlı sistemde dolomit çözünmesi ve kinetiğini (CO₂+H₂O→H⁺+HCO₃⁻) dönen-disk ve katalizör tekniği ile kısmi basıncı 30-100000 Pa arası değişen CO₂ gazı ile dengelenen çözeltiler içinde deneyler gerçekleştirilmiş ve dolomit çözünme miktarının dönme hızı ile alakalı olduğu modifiye edilmiş difüzyon sınır katmanı modeli (çözünen mineral yüzeyini, çözeltilinin iyi karışmış yığın kısmından ayıran katman) ile gösterilmiştir. CO₂ katalizleyen karbonik anhidrazın sisteme verilmesi ile çözünme miktarının arttığı, CO₂ kısmi basıncının değişmesinin çözünme üzerinde etkili olduğu ve geliştirilen bu model sayesinde çözünme miktarının ve farklı CO₂ kısmi basınçlardaki çözünme davranışını tahmin etmenin mümkün olduğu vurgulanmaktadır.

Jacobson ve Wu (2009) kalsit çözünmesine etkisine dair yaptıkları araştırmada, inorganik asit sülfat ve asetat, askorbat, formiyat, tartarat, oksalat, sitrat ve EDTA gibi çeşitli organik asitlere bağlı olarak ölçülmüş ve sonuç olarak çözünme miktarının 6<pH<8 arası pH a bağlı olmadığı, pH>8 ve ΣCO₂>10⁻³ iken çözünmenin azaldığı, alkali pH' larda karbonat ve bikarbonat iyonlarının çözünme miktarını kısıtladığı, çözülmüş haldeki kalsiyumun pH 7' nin üzerinde dolomit çözünmesini inhibe edici etkisi var iken, magnezyum iyonunun çözünme miktarına bir etkisi olmadığı, dolomit çözünme miktarının inorganik ve organik asitlerin eklenmesi ile sülfat ≈ formiyat ≈ tartarat < asetat < askorbat < oksalat < sitrat « EDTA sırasına göre arttırdığı gösterilmiştir.

2.1.4 Organik Asitlerin Etkileri

Kaolin, illit ve montmorillonit killerinin aspartik, sitrik, salisilik, tartarik ve tannik asit varlığında kristal yapısındaki Si, Al, Mg ve Fe elementlerinin organik asitler varlığında daha çözünebilir olduğu, örneğin alüminyumun organik asit varlığında çözünmesinin sudaki çözünmesinden 500 kat daha fazla olduğu gösterilmiştir (Huang ve diğ., 1971). Wang ve Li (2005) tropikal ve astropikal bölge topraklarında baskın oranda bulunan ve toprağın özelliğinin çeşitlenmesinde

ciddi etkisi olan kaolinin üç farklı organik asit varlığında çözünmesinin etkisini araştırmış, kaolinin çözündürme oranının oksalik asit > sitrik asit > malik asit sıralamasına göre arttığı ortaya konulmuştur (Ambikadevi ve Lalithambika, 2000).

Yüksek kaliteli seramik üretiminde kullanılan hematit kil mineralinin yapısındaki demir oksitin çözündürülmesinde oksalit asit kullanmıştır (Lee ve Tran, 2007). Optimum pH 2.5-3 arası gerçekleşen bu çözünme işleminin sonucunda kil mineralinin yapısında demir-hidroksit ve demir alüminyum silikat şeklinde yer alan demir %90 oranında çözünmüştür. Güney Hindistan kaolinlerindeki demir giderimi ve kilin parlaklığının artırılması için asetik, formik, sitrik, askorbik, süksinik, tartarik ve oksalik asit gibi çeşitli organik asitlerin etkisinde, oksalik asitin hem oda sıcaklığında hem yüksek sıcaklıklarda yüksek asit dayanım özelliği göstermesi nedeniyle diğer organik asitlere göre daha başarılı olduğu, 0.15 M oksalik asit ile 100⁰ C, 90 dak işlem sonucu parlaklığın %80 oranında arttığı söylenmiştir. Benzer olarak, Çin seramik sanayisi için önemli bir mineral olan Çin kilinin demir oksit ve silikat gibi safsızlıklarının uzaklaştırılmasında oksalik asit kullanmış, 80⁰C, pH 1.5, 0.1 M oksalik asit ile 6 saat etkileşim sonucunda kilin demir içeriğinden kaynaklanan kırmızı rengin tamamıyla geçtiği ve bu sayede kilin ticari değerinin arttığı söylenmiştir (Mandal ve Banarjee, 2004).

İllit, montmorillonit, kaolin ve halloysit kil minerallerinin hidroklorik asit, asetik asit, NaOH, NaCl ve deniz suyu ile etkileşimini incelediğinde, hidroklorik asitin asetik asitten daha kuvvetli bir asit olması sebebiyle, demir oksiti daha etkili bir şekilde çözdüğü, ancak, killerin yapısında bozulmaya sebep olduğunu göstermiştir (Carroll ve Starkey, 1971). Benzer olarak, Ray ve arkadaşları (1957) karbonatlı kayalardan illit, montmorillonit, klorit, kaolin gibi kil minerallerinin yapı ve özellikleri değişmeden ayrılmasını sağlayacak kimyasal bir yöntem geliştirmiştir. Bu yöntem ile kireç taşı ve dolomit 0.3 M asetik asit ve 0.11 HCl ile muamele edilmiş ve asit konsantrasyonu ne kadar düşük olursa kil minerallerinin yapı ve özelliklerinin o kadar iyi korunduğu belirtilmiştir.

2.1.5 Antibakteriyel Kil Hazırlanmasına Yönelik Adsorpsiyonlar

Sodyum açısından zengin montmorillonitelere (MMT) gümüş iyonunun adsorpsiyonu çalışılmış (Praus vd. 2008), hem Ag iyonunun denge konsantrasyonları ve hem de MMT' den salınan metal iyonlarının konsantrasyonları ölçülerek, adsorpsiyon izotermi incelenmiş ve Langmuir ve Langmuir-Freundlich modellerinin kullanılabileceğini ifade etmişlerdir. Bu durum, gümüş katyonlarının MMT yüzeyinde tek bir katman oluşturduğunu doğrularken, Dubinin–Radushkevich modelinin verdiği sonuçlara göre, kullanılan MMT mikroporlardan ve büyük oranda mezoporlardan oluşmaktadır.

Gümüşün bentonit üzerine adsorpsiyonunu inceleyen bir diğer çalışmada (Zafar vd. 2002), gümüş-sulu çözeltisi içindeki bentonitin dağılımının da, etkileşim süresi, pH, adsorban ve adsorbat maddenin konsantrasyonu ve sıcaklığın etkili olduğu gösterilmiştir. Gümüşün bentonit tarafından tutulması, başlangıç gümüş konsantrasyonları (0.01 N ve 0.001 N), adsorpsiyon sıcaklığı (24 ve 40 °C) ve çalkalama süresine bağlı olarak incelenmiş ve 30 dak denge süresinde, gümüşün bentonit üzerine adsorpsiyonunun hızlı olduğu, adsorpsiyon mekanizmasının iyon değişimi ile gerçekleştiği vurgulanmıştır.

Doğan vd. (2008), sepiyolit kullanılarak yapmış oldukları çalışmada, Cu (II) iyonlarının adsorpsiyonu, pH, sıcaklık ve iyonik gücün etkisi LiCl, NaCl, KCl, Cu(NO₃)₂, CaCl₂, Pb(NO₃)₂, AlCl₃ ve Fe(NO₃)₃ çeşitli elektrolitlerin varlığında elektrokinetik özellikleri araştırılmıştır. Bakır iyonlarının sepiyolit üzerine adsorpsiyonu ve sepiyolit süspansiyonunun elektrokinetik özellikleri pH, sıcaklık ve iyonik güce bağlı olarak incelenmiştir. Çalışmaya göre; adsorplanan bakır miktarının pH ve sıcaklığın artmasıyla arttığını iyonik güç ile azaldığını göstermiştir. Sepiyolit süspansiyonların izoelektrik noktasının pH 6.6 değerinde olduğu bulunmuştur. Ayrıca, adsorpsiyonun Langmuir izoterm modeline uyduğu ve adsorpsiyon entalpisinin 24 kJ/mol olduğu, endotermik olarak gerçekleştiği bulunmuştur.

Bakır adsorpsiyonu konusunda montmorillonit kullanılarak pH 2.5' da Cu(NO₃)₂·5H₂O kullanılarak adsorpsiyon izotermi hazırlanmıştır. Adsorbe olan metal iyonlarının iki mekanizma içerdiğinden bahsedilmiştir. Bunlardan birincisi, belirli bölgelerde iyon değişiminin olması; ikincisi ise yüzeydeki hidroksil grupları ile kompleks oluşturmalarıdır.

Bektaş vd. (2004), sulu çözeltideki kurşun iyonlarının sepiyolit ile giderilmesini farklı deneysel koşullarda incelemişler ve adsorpsiyon deneyleri sonunda farklı tanecik boyutlarına sahip sepiyolit numuneleri (0.5–1.6 mm) ile adsorpsiyon süresinin 60 dak olduğu deneylerde, tüm derişimler için adsorpsiyonun ilk aşamalarda hızlı, sonrasında dengeye ulaşana kadar yavaş olarak gerçekleştiği, çalkalama hızının artmasıyla adsorplanan kurşun miktarının arttığı gözlenmiştir. Tanecik boyutunun küçülmesiyle yüzey alanının artması sonucu adsorplanan kurşun miktarı kısmen artmıştır. Adsorpsiyon sürecinin birinci dereceden tersinir tepkime, hayali birinci dereceden tepkime ve hayali ikinci dereceden tepkime kinetiği ile olan uyumu araştırılmış ve hayali ikinci dereceden tepkime kinetiğinin en uygun model olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, deneysel verilerin Langmuir izoterm modeline uygun olduğu adsorpsiyon kapasitesinin 51.8–185.2 mg/g değiştiği ve adsorpsiyonun endotermik olduğu belirlenmiştir.

Brigatti vd. (2000) magnezyum ile zenginleştirilmiş sepiyolit sabit dolgulu bir kolona koyarak, iki değerlikli ağır metal katyonlarından kobalt, bakır, çinko, kadmiyum ve kurşun ile adsorban arasındaki dinamik etkileşimleri adsorpsiyon kinetiğini ortaya koyacak şekilde incelemişlerdir.

İspanyanın Vallecas bölgesinden alınan sepiyolit kullanıldığı çalışmada, küçük moleküllerin adsorpsiyonunun daha fazla olduğu gözlenmiş ve sepiyolit tarafından adsorplanan ağır metal iyonlarının miktarları (meq/g) $Pb^{+2} < Cd^{+2} < Co^{+2} < Zn^{+2} < Cu^{+2}$ şeklinde sıralanırken, çoklu sistemde $Co^{+2} = Pb^{+2} < Cd^{+2} < Zn^{+2} < Cu^{+2}$ şeklinde sıralanmıştır. Adsorpsiyon deney sonuçlarının Langmuir izoterm modeline uygun olduğu tespit edilmiştir.

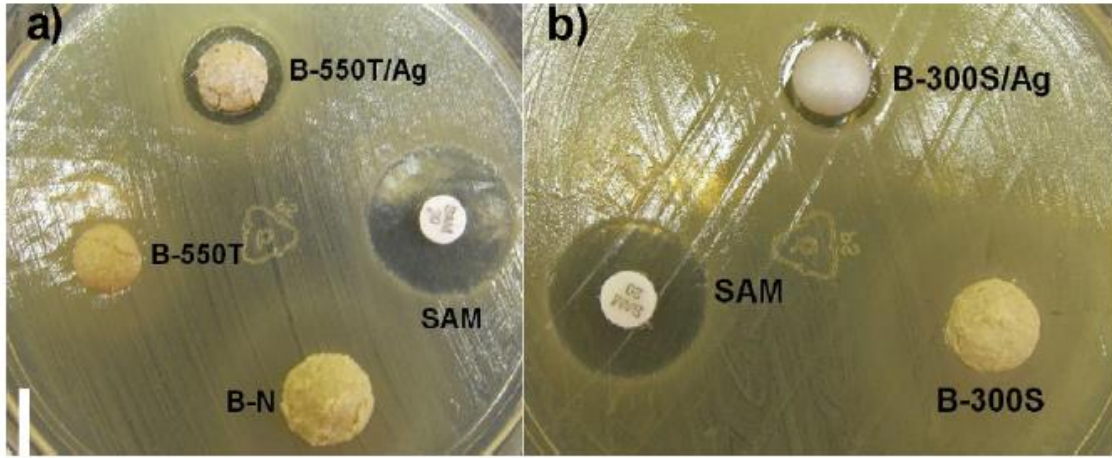
Sheikhhosseini vd. (2013) tarafından yapılan çalışmada Ni, Cu, Cd, Zn iyonlarının palygorskit ve sepiyolit tarafından adsorpsiyonu incelenmiş ve adsorban olarak palygorskit kullanıldığında tüm metal iyonları için başlangıç iyon derişiminin artmasıyla adsorpsiyon artmış ve Langmuir izoterm modelinin en uygun model olduğu belirlenmiştir. Adsorban olarak sepiyolit kullanıldığında ise başlangıç iyon derişimi arttıkça sadece bakır iyonunun adsorpsiyonu artmış, diğerlerinin adsorpsiyonu azalmıştır. Paligorskite göre sepiyolit daha çok bakır iyonu adsorpladığı ve daha kuvvetli tuttuğu belirlenmiştir. Ayrıca, her iki mineral tarafından en çok adsorplanan iyonun bakır olduğu, en az adsorplanan iyonun ise nikel olduğu tespit edilmiştir.

Kara (2004) tezinde sepiyolit atık sulardaki ağır metal iyonlarını (kobalt, kurşun ve nikel) adsorplayabilme yeteneğini araştırmış ve deneysel çalışmaları sonucunda adsorpsiyon izotermi ve pH-pC eğrileri çizilerek, sepiyolit ağır metal iyonlarını adsorpsiyon davranışı belirlenmiştir. Kurşun ve nikelin sepiyolit üzerine adsorpsiyon mekanizması, kobalt/sepiyolit adsorpsiyon mekanizması ile aynı olup, adsorpsiyonun iyon değiştirme mekanizması ile yürüdüğü, sepiyolitteki Mg^{+2} iyonunun Co^{+2} , Pb^{+2} ve Ni^{+2} iyonlarıyla yer değiştirmesi sonucunda, adsorpsiyon verimleri $Pb^{+2} > Co^{+2} > Ni^{+2}$ olarak bulunmuştur. Adsorban olarak doğal zeoliti kullanan Blanchard (1984) ve aktif karbonu kullanan Netzer (1984) çalışmaları ile uyumlu sonuçlar elde edilmiştir.

Lazarević vd. (2007) Sırbistan'ın Andrici bölgesinden alınan doğal sepiyolit ve asit ile aktive edilmiş sepiyolit üzerine Pb^{+2} , Cd^{+2} ve Sr^{+2} iyonlarının adsorpsiyonunu inceledikleri çalışmada, bu katyonların tutunumlarının $Pb^{+2} > Cd^{+2} > Sr^{+2}$ sırasında olduğu belirlenmiştir. Pb^{+2} ve Cd^{+2} iyonlarının adsorpsiyonunda ağırlıklı olarak sepiyolit yapısındaki Mg^{+2} iyonları ile iyon değişiminin adsorpsiyonda etkili olduğu, Sr^{+2} iyonlarının ise sepiyolite sorpsiyonunda, Stern tabakasının dış tarafındaki elektrostatik kuvvetlerin etkili olduğu gözlenmiştir. Asit ile işlem yapılması esnasında, sepiyolit kristallliği biraz azalmış olsa da kristal örgü yapısının bozulmadığı gözlenmiş, işlem sonunda yüzey alanı, toplam gözenek hacmi, mezogözenek hacmi ve ortalama gözenek yarıçapı artış gösterirken, Mg-OH gruplarının azalmasıyla katyonlarla yer değiştirebilen Mg^{+2} iyonu azaldığı gözlenmiştir. İşlem görmemiş sepiyolit, asit işlem görmüş sepiyolite göre Pb^{+2} , Cd^{+2} ve Sr^{+2} iyonlarını adsorplamada daha etkili olduğu belirlenmiştir.

2.1.6 Antibakteriyel Kil Çalışmaları

Gümüşün antimikrobiyel özellikleri uzun süredir bilinmektedir. Bir antibakteriyel ajan olarak gümüş kullanımı, gıda ve sularını gümüş tencere içinde kullanılan eski Yunanlılara kadar uzanmaktadır. Gümüş, gram-pozitif ve gram-negatif bakteriler, spor oluşturan bakteri ve virüsler de dahil olmak üzere mikroorganizmaların yaklaşık 650 türleri üzerinde toksik etkisi belirlenmiştir. Magana vd. (2007), gümüş ile modifiye edilmiş MMT'lerin antibakteriyel etkisi hem disk difüzyon testleri ve hem de minimum inhibisyon konsantrasyonu testleri ile incelenerek, *E.Coli*'ye karşı başarılı bir antibakteriyellik elde etmişler (Şekil 2), bakteri ile temas halinde olan iyonik gümüşün antibakteriyel özelliğe sahip olduğunu göstermişlerdir.



Şekil 2. Disk difüzyon testine göre gümüş iyonunun etkisinin antibiyotik disk (SAM, Ampicilin/Sulbactam) ile karşılaştırılması: a) 550°C' de kalsine kil (B-550T), b) tüvenan kil (B-300S) (Magana vd. 2007)

Malachová vd. (2011), Ag-MMT, Cu-MMT ve Zn-MMT in antibakteriyel ve antifungal aktivitesi araştırılmış, bakteri olarak *E.Coli* için etki sıralaması Ag-MMT>Cu-MMT≈Zn-MMT şeklinde olmuş. *Pycnoporus cinnabarinus* türünün büyüme inhibisyonu ise sırasıyla Zn-MMT≥Cu-MMTN>Ag-MMT olacak şekilde azalmış, bu sıralama *Pleurotus ostreatus* için ise Cu-MMTN>Zn-MMTN>Ag-MMT şeklinde olmuş. Hu ve Xia (2005), çeşitli saf Ca ve Na-MMT ile aktive MMT örneklerinin *Escherichia coli* K88 suşuna göre antibakteriyel aktivitesi üzerinde çalışılmış, asit-aktive edilmiş MMT (AAM), Na-MMT ve Ca-MMT ile bakterileri sırasıyla %37.4, %13.4 ve %14.2 oranında azaldığı görülürken; Cu(II) ilaveli çalışmalarda ise %98.6, %97.5 ve %95.6 kadar yükselmektedir.

Esteban-Cubillo vd. (2006) ise tek tip dağılıma sahip Cu nanoparçacıklar (2-5 nm) submikron seviyedeki sepiyolit parçacıkları içine gömülmüş ve uygun işlemler sonucu biyolojik

uygulamalara hazır hale getirilmiştir. Cu/Sepiyolit parçacıkların Triclosan isimli bakteri öldürücü ilaca yakın bir etkisi olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca bu parçacıkların *Staphylococcus aureus* ve *E. coli* türlerinin başlangıç mikroorganizma konsantrasyonları %99.9 oranında azalttığını gözlemlemişlerdir.

Parolo vd. (2010) çalışmasında Ca ve Na içeren MMT' nin tıpta kullanılmak üzere antimikrobiyal aktivitesi değerlendirilmiş, tetrasiklin ve monosiklin grubu antibiyotiklerinin adsorpsiyonu çalışılmıştır. Düşük pH' larda yüksek olan adsorpsiyon, pH arttıkça azalmıştır.

Basri vd. (2011) $AgNO_3$ kullanarak ultrafiltrasyon PSU membranı üretmişlerdir. Gümüş, membran matriksi içerisine homojen şekilde dağılmış ve membranların stabilitesine katkıda bulunmuştur. 24 saatlik inkübasyon ile membran yüzeyinde *E.Coli* büyümesi gözlemlenmiş, bakteri uzaklaştırma ve dezenfeksiyon açısından gümüşün membranlarda kullanılmasının büyük potansiyele sahip olduğu ortaya konulmuştur.

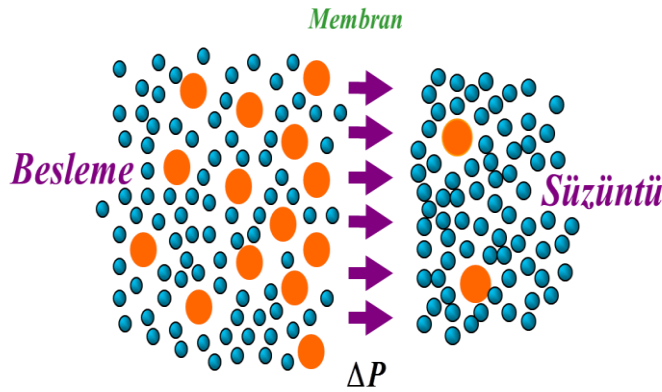
Shao-zao vd. (2007), $Na_2La_2Ti_3O_{10}$ ile $AgNO_3$ çözeltisi arasındaki iyon değişimi sonucu elde edilen yeni katmanlı pervoskite minerali bileşiği $Ag_xNa_{2-x}La_2Ti_3O_{10}$ ($x= 0.2, 0.3$ ve 0.5) EDX, XRD, SEM ve XPS cihazları ile karakterize edilmiş, antibakteriyel aktivite, ışık sürekliliği (light permanency) ve su direnci test edilmiş, $Na_2La_2Ti_3O_{10}$ kristal yapısının gümüş değişmediğini göstermişler, $Ag_{0.3}Na_{1.7}La_2Ti_3O_{10}$ 'nin *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* türlerine karşı 180 mg/L ve 240 mg/L değerlerde minimum inhibisyon konsantrasyonu gösterdiğini, yüksek antibakteriyel aktivitesinin olduğunu, iyi ışık sürekliliği ve su direnci verdiğini bulmuşlardır.

Özdemir vd. (2010) Cu^{+2} , Zn^{+2} , Ag^+ , Ag^0 ve setilpiridinyum (CP) sorpsiyonu sonrası MMT' ler, hastanelerde ciddi hastalıklara sebep olan *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853 ve *Staphylococcus aureus* ATCC 29213 türleri üzerindeki antibakteriyel etkisine bakılmış, disk difüzyon yöntemi kullanılarak yapılan testlerde, Cu^{+2} , Ag^+ ve Ag^0 nin her iki türe karşı, Zn^{+2} *S.aureus*' a karşı iyi bir antibakteriyellik gösterirken, CP-değiştirilmiş MMT' ler de ise bir etkinlik gözlemlenmemiştir. Ayrıca Zn^{+2} -MMT' lerin *S. Aureus*' a karşı geliştirilen gümüş uygulamaları için daha düşük maliyet vermesi açısından potansiyel taşıdığını söylemişlerdir.

Meng vd. (2008), PDMS/montmorillonit–klorheksidin asetat (chlorhexidine acetate) (PDMS/OMMT) nanokompozit filmleri üretilmiş, NaMMT ile klorheksidin asetat (CA) arasındaki iyon değişimi sonucu elde edilen organo-montmorillonitlere (OMMT) antibakteriyel aktivite kazandırılmıştır. Nanokompozit filmlerin TEM ve XRD ile karakterizasyonu yapılmış, OMMT' nin nanokompozite kazandırmış olduğu mekanik özellikler ve termal stabiliteye bakılmış, kütle içeriği % 0.5' den daha az olduğunda nanokompozitin mükemmel mekaniksel özellikler kazandığı ve PDMS/OMMT nanokompozit filmlerin bakteri büyümesini oldukça engellediği görülmüştür.

2.2 Membran Tanımı ve Polisülfon (PSU) İnce Film Membranlar

Membranlar, seçici bir şekilde ayırmanın ve taşınımın gerçekleştirildiği engeller olarak tanımlanabilir (Şekil 3). Genel anlamı ile membranlar iki faz arasındaki yığın hareketine karşı bariyer gibi davranan, bir veya daha fazla türün kısıtlı ya da düzenli geçişine izin veren faz olarak adlandırılabilirler (Ersöz vd. 2010). Ayırma işlemi membranın hem kimyasal, hem de fiziksel yapısıyla belirlenmekte olup, itici kuvvet olarak basınç farkı, derişim (kimyasal potansiyel) farkı, elektriksel potansiyel farkı ve sıcaklık farkından biri veya çoklu kombinasyonlarından yararlanarak gerçekleşmektedir. Ayırma işlemini gözenekli membranlar boyut, şekil ve yük ayırımına göre, gözeneksiz membranlar ise sorpsiyon ve difüzyon modeline göre kontrol ederler.



Şekil 3. Membran ayırma prosesi (Mulder, 1996)

2.2.1 Membranların Yapısal Olarak Sınıflandırılması

Membranlar için pek çok sınıflandırma bulunmaktadır. Bunlardan biri de, membran malzemesinin yapısına göre olan sınıflandırma olup, organik ve inorganik membranlar olarak ikiye ayrılırlar. Hem sepiyolit kil ve hem de PSU polimeri içeren projemizde organik ve inorganik yapılar bir arada kullanıldığından söz konusu sınıflandırmaya sırasıyla yer verilmiştir. Organik membranlar, yaygın olarak atık su arıtımında kullanılan grup olup, esas olarak aromatik poliamid, polisülfon, selüloz asetat ve polipropilen malzemeden üretilmektedir. Bu materyallere ait karşılaştırma Tablo 1.'de verilmiştir.

Tablo 1. Organik membran üretiminde kullanılan malzemeler ve özellikler (Fried, J.R., 2003).

Malzeme	Uygulamalar	Çalışma sıcaklığı (°C)	pH
Selüloz asetat	RO, NF, UF, MF	50	3 – 7
Aromatik poliamid	RO, NF, UF, MF	0 – 80	3 – 11
Florokarbon	RO, NF, UF, MF	130 – 150	1 – 14
Poliimidler	RO, NF, UF	40	2 – 8
Polisülfon	UF, MF	80 – 100	1 – 13
Polivinilidin florit	NF, UF, MF	130 – 150	1 – 13

İnorganik membranlar ise daha çok alumina, borosilikatcam ve seramik, pirolize zirkonya/paslanmaz çelik ve zirkonya/karbon alaşım yapılı membranlar olup, yüksek konsantrasyona sahip atıksuların gideriminde ve ağır metal geri kazanımında kullanılmaktadır. Bu materyallerin pH ve çalışma sıcaklığına göre karşılaştırılması Tablo 2’ de verilmektedir.

Tablo 2. İnorganik membran üretiminde kullanılan malzemeler ve özellikleri (Fried, 2003).

Malzeme	Uygulamalar	Maksimum çalışma sıcaklığı (°C)	pH
Alümina	MF	> 900	0-13
Paslanmaz Çelik	MF	> 400	4-11
Zirkon	UF, MF	400	1-13
Gümüş	MF	370	1-13

Nanokompozitlerin hem organik hem de inorganik yapıların bir arada olduğu düşünülürse, özelliklerinin karşılaştırılması daha önemli olacaktır. Membran üretiminde kullanılan organik ve inorganik malzemelerin ortam koşullarına bağlı olarak dayanıklılık ve maliyetleri gibi özellikleri Tablo 3’ de verilmiştir.

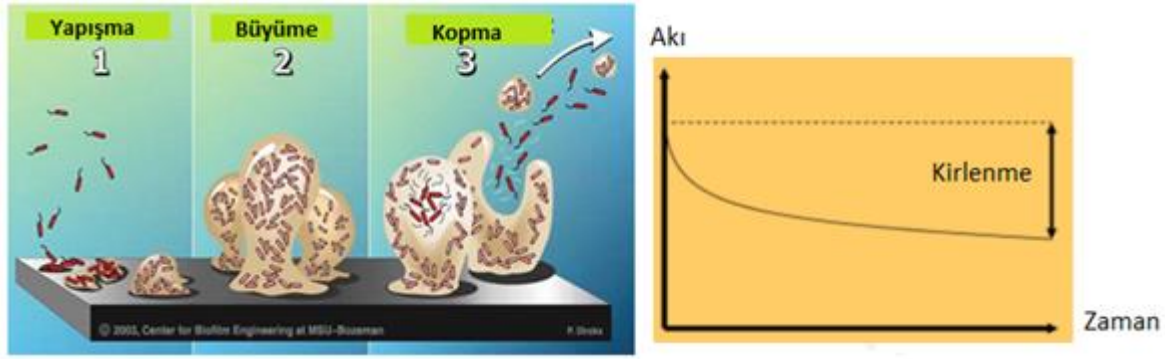
Tablo 3. Organik ve inorganik yapılı membranların karşılaştırılması (Fried, 2003).

Parametre	Organik	İnorganik
Sıcaklığa Dayanım (°C)	0-150	0-900
pH Limitleri	1-12	1-13
Mikrobiyal Dayanım	Dayanıksız	Dayanıksız
Kimyasal Dayanım	Organik solventler içinde stabil değil	Kimyasal stabilitesi iyi
Mekanik Stabilite	Kırılgan değil	Sert ve kolay kırılır
Basınç Dayanımı	Yüksek basınca dayanımı az	Yüksek basınca dayanım iyi
Maliyet	Düşük	Pahalı
Membran Ömrü	Kısa	Uzun
Akı	Yüksek	Yüksek

2.2.2 PSU Membranlar

PSU çeşitli endüstriyel uygulamaları olan amorf yapılı özel bir mühendislik polimeridir. PSU zincir yapısında, sülfon (SO₂) grupları ile eter, izo-propilidin gibi çeşitli aromatik oluşumlar içerir. PSU sahip olduğu iyi ısıl stabilitesi, dayanımı, yüksek çekme gerilimi, basınç dayanımı gibi mekanik özellikleri yanısıra kimyasal stabilitesi sayesinde mühendislik plastiği olarak kullanılmaktadır. Medikal, elektrik-elektronik ve membran gibi pek çok kullanım alanına sahiptir. Çoğunlukla su ve atık su arıtımı membranlarının hazırlanması için tercih edilmektedir. PSU membranlar ayrıca atıksu arıtımında ultrafiltrasyon amacıyla en yaygın olarak kullanılan membranlardır (Park vd. 2006; Richards vd. 2012; Imer vd. 2013).

Çoğu membran polimerlerinde olduğu gibi polisülfonlar da hidrofobik olmaları nedeniyle yüzeylerinde geri dönüşsüz kirliliğe (irreversible fouling) yol açmaktadır. Kirlenme, membranların en önemli dezavantajlarından biri olup geçirimsiliği azaltmakta, membranların tıkanmasına yol açmaktadır. Membran yüzeyindeki kirlilik ve nihayetinde tıkanma üç şekilde olmaktadır (Köseoğlu, 2011); partiküler tıkanma yani küçük partiküllerin askıda katı, kolloidler gibi membran yüzeyinde birikmesi, çözünmüş organik maddelerin membran yüzeyinde ve porların içinde adsorbe olması sonucu oluşan organik maddelerin yol açtığı kirlilik ve son olarak bakterilerin mikroorganizmaların membran yüzeyinde adhezyonları neticesinde büyümeye devam etmeleri ve filtrasyon performansını düşüren bir film tabakası oluşturmaları ise Şekil 4’ de gösterilen biyokirlenmedir (Biofouling).



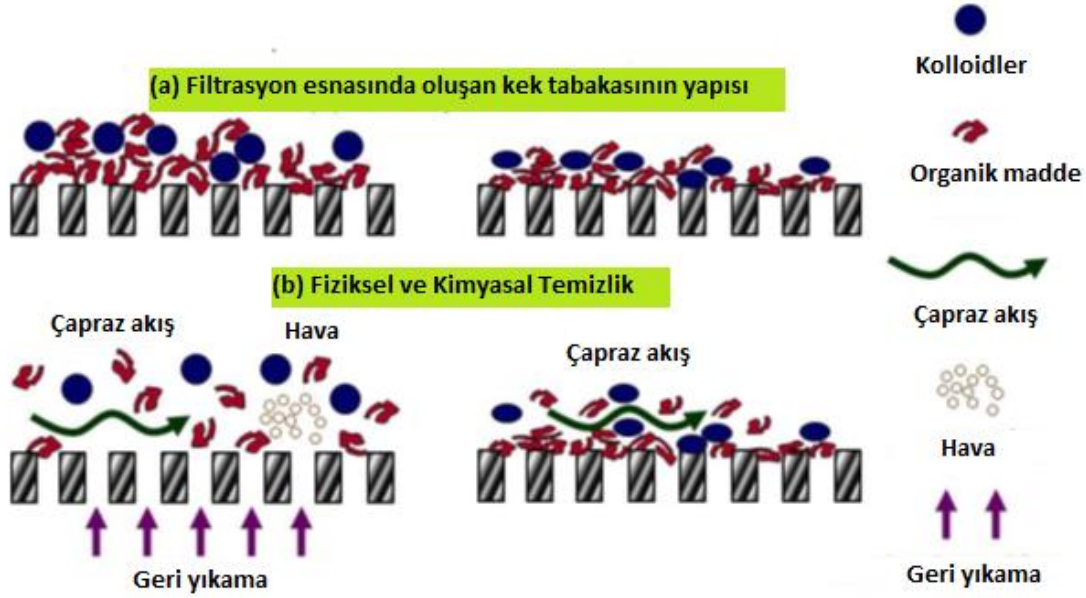
Şekil 4. Membran filtrasyonunun sırasında kirlenme aşamaları ve akının zamanla değişimi

Biyokirlenme sonrası membranların fiziksel ve kimyasal olarak temizlenmesi mümkün olmamakta, membranda bozunmalara yol açmakta (degradation) bunun da maliyet ve zaman kaybına yol açtığı bilinmektedir. Membran yüzeyleri ne kadar hidrofilik olursa kirlenme o kadar az olacaktır (Richards vd., 2012). Hidrofilik membranlar, polaritesi yüksek yüzeyleriyle polar suyu kirlilik yapıcı maddelere göre daha çok çekeceklerdir. Tablo 4’ de çeşitli polimerlere ait temas açısı değerleri görülmektedir.

Tablo 4. Polimerlerin temas açısı değerleri

Polimer	Temas açısı değeri
Ordinary glass	20
Polyvinyl alcohol (PVA)	60
Polystyrene	66
Nylon 6,6	68
Polysulfone (PSU)	70
Nylon	79
PVC	86
PVDF	89
Polyethylene (PE)	96
Polypropylene (PP)	102
PTFE	109

Şekil 5' de gösterildiği gibi membran kirlenmesi sonrası membran yüzeylerinin fiziksel veya kimyasal temizliği ile geri kazanılabilir olsa da bu işlemler maliyetli olduğu için membran ömrünün uzun olması istenmektedir. Bu gibi durumlarda membran malzemesini iyileştirilecek daha uzun ömürlü membranlar hazırlamaya yardımcı katkıların araştırılması önemlidir.



Şekil 5. Membran yüzeylerinde uygulanan fiziksel temizlik

Bu yöntemler arasında, PSU' nun kopolimerlerinin sentezlenmesi veya çeşitli inorganik katkılarla nanokompozitlerinin hazırlanması sayesinde membranın malzeme ömrü uzatılmakta ve hatta membranlara yeni ve eşsiz özellikler kazandırabilir. Bu kapsamda, özellikle biyokirlenme ve antifouling üzerine yapılan araştırmalar incelendiğinde, PSU membranlara en az bir boyutunda 1-100 nm arasında değişen çok sayıda çok çeşitli nanopartikül ilaveli PSU çalışmaları dikkat çekicidir. Bunlar arasında; gümüş nanopartikülleri (Koseoglu vd., 2011; Bao vd., 2011); titanium oxide (Liu vd. 2012), ZnO (Balta vd. 2012), CNT-karbon nanotüp (Uyak vd., 2012) ve fullerens (Zodrow, 2009) sayılabilir.

2.2.3 Nanoparçacık İçeren PSU Membranlar

Günümüze kadar nanoteknolojik çalışmaların artması ve özellikle nanokompozit çalışmalarındaki yoğun gelişmeler sonucunda silika (SiO_2), alumina (Al_2O_3), zirkonyum (ZrO_2) ve titanyum (TiO_2) gibi çeşitli inorganik parçacıklar kullanılarak organik-inorganik hibrit membranlar geliştirilmiştir (Bottino vd. 2001; Shaomin vd. 2003; Yang vd. 2007). Inorganik tuzlarla modifiye edilen polivinildenflorid (PVDF) olduğu gibi elde edilen hibrit membranların da mekanik dirençleri yanı sıra akılarının da inorganik parçacıkların artışına bağlı olarak arttığı tesbit edilmiştir. Son yıllarda TiO_2 nanoparçacıkları da membran teknolojisi ve su arıtımında,

fotokatalitik membran reaktörlerde toksit organik madde gideriminde başarı ile kullanılmıştır. TiO_2/RO membran ile UV ışık altında fotobakterisit özelliğın biyokirlenme üzerine olan etkisi (Lui vd. 2012), aktif çamur filtrasyonunda immobilize TiO_2/UF membranların kirlenmeye etkisi (Bae ve Tak, 2005) incelenmiştir.

Alümina parçacıkların selüloz asetat membranın mikroyapısı üzerine etkileri (Wara vd. 1995), $\text{SiO}_2/\text{selüloz}$ asetat hibrit membran sentezi ve nanoparçacık ilaveli hibrit membranlarda SiO_2 içeriğı arttıkça membranın kirlenme direncinin de arttığını tesbit etmişlerdir (Arthanareeswara vd. 2008).

PVDF içerisine farklı miktarlarda ZrO_2 parçacıkları ilave etmişler, ilave ile birlikte akıda artış oldupı gözlenmiştir (Bottino vd. 2002), polisülfon ve ZrO_2 kompozit membranı hazırlamışlar ve ZrO_2 miktarının artması ile hem süzüntü akısında bir artış meydana geldiğı ve hem de dextran akışında bir azalmanın meydana geldiğı rapor edilmiştir (Genne vd. 1996). Doyen vd. (1996) ise PSU/polivinilpirolidin ile zirkonyum/PSU hibrit membranlarının özelliklerini karşılaştırmışlar ve organo-mineral kompozit membranların performansları iyileştirdiğini göstermişlerdir.

Selenyum (SE) nanoparçacıkları ve polietersülfon (PES) membran çalışmasında, konsantrasyonun 0.02 Se/PES' den 0.05 Se/PES' e artırıldığında, membranların akılarının 2 kat arttığı ve Se nanoparçacıkların membran oluşumu sırasında gözeneklere girerek membran gözenek boyutunu azalttığı, düşük miktarda Se nanoparçacıkları içeren membranların daha geç kirlendiğı ve membran kirlenmesinde etkin bir rol oyandığı sonucuna varılmıştır (Atak, 2012).

2.3 Langmuir-Blodgett İnce Film Tekniğı

Langmuir-Blodgett tekniğı tek tabaka kalınlığında film üretimi sağlayan, transfer edilen yüzey üzerine filmin homojen şekilde dağılımını, farklı yapılarda ve değişik molekülleri içeren tabakalar olusturularak tabaka tabaka film üretimi sağlayabilen ve bu filmi değişik yüzeylere kolayca daldırmalı kaplama tekniğıyla transfer edilebilmesinden (dip-coating) dolayı pek çok avantaja sahip bir tekniktir. Ayrıca organik malzemelerin kolay sentezlenebilmesi, birçok şekilde grupların eklenip çıkarabilmesi ve maliyetlerinin çok düşük olması diğer tekniklerle (termal buharlaştırma, püskürtme, elektrodepolama, moleküler demet epitaksi (MBE), solusyondan adsorblama) karşılaştırıldığında çok büyük üstünlükler sağlamaktadır. Bugün, LB tekniğı ile ultra ince organik filmlerin üretimi yapılmaktadır ve birçok alanda olası pratik uygulamaları bulunmaktadır (Uzunoğlu, 2008).

1838' de elektroliz yöntemi ile elde edilmiş ilk ince filmler, daha sonra ince tek katlı tabakalar halinde veya birkaç nanometre kalınlığında tek veya çok katlı ince filmler şeklinde, yirminci yüzyılın başlarında Irving Langmuir ve Katherine Blodgett tarafından üretilmeye başlanmıştır.

Langmuir-Blodgett (LB) ince filmleri Şekil 3' de gösterildiği gibi, su yüzeyinde organize olan amfifilik moleküllerden, hidrofilik ve hidrofobik (suyu sevmeyen) kuyruk grubuna sahip yapıları kullanır. LB filmi oluşturulacak olan organik veya inorganik moleküllerin uçucu çözücüdeki çözeltisi yüzeye yayıldıktan sonra gözlenen tek tabaka gaz fazında olduğu gibi serbest (belli bir yönelimde olmayan) bir dizilim gösterir. Bu düzensiz yapı düzgün bir yönelim gösterene kadar bariyerler tarafından sıkıştırılır. Bu yöntemle tek tabakalı LB filmin oluşumu sağlanmaktadır. Ardından, dip-coating ile su yüzeyinde yüzen bir tabakalı filmin kontrollü olarak, katı bir yüzeye transfer edilmesi prensibine dayanmaktadır. Bu sayede, çok tabakalı filmlerle, inorganik madde kaplı filmlerin üretimi de mümkündür (Evyapan, 2012). Bu sayede; LB ince film tekniğinin;

- İnce filmlerin nanometre kalınlığındaki monomoleküler kalınlığının dahi yüzey basıncı sensörü sayesinde rahatça kontrol edilebilmesi,
- Organik moleküllerin moleküler yapısının kontrol edilebilmesi,
- Farklı uygulamalar için simetrik ve simetrik olmayan yapıların üretilebilmesi (Şekil 6),
- Üretimlerinin basit ve maliyetinin düşük olması,
- Fizik, kimya, biyoloji, güneş pilleri, moleküler elektronik gibi alanlarda birçok uygulama alanının olması avantajları arasında sayılabilir.

İdeal bir iki boyutlu gaz fazı için moleküllerin boyutları arafaz alanı ile kıyaslandığında ihmal edilebilir. Böylece bu durumdaki tek-tabaka iki boyutlu ideal gaz denklemini sağlar.

$$\Pi.A = k.T \quad (1)$$

burada Π ; yüzey basıncı, A; molekül başına alan, k; Boltzman sabiti ve T ise mutlak sıcaklıktır (Schwartz, 1997). Bariyerlerin sıkıştırılması esnasında tek tabaka karakteristikleri LB film oluşturmada önemli rol oynamaktadır. Bu karakteristiklerin belirlenmesinde yüzey geriliminde meydana gelen değişiklik en önemli parametredir.

Moleküllerin tek tabaka karakteristiklerini belirlemede, yüzey basıncının molekül başına düşen alanın grafiğinden yararlanılır. Bu grafiklere yüzey basıncı–alan (Π -A) izotermi adı verilir (Şekil 7) ve sabit sıcaklık altında çizildiğinden izoterm eğrileri olarak ifade edilirler. Π -A eğrilerinden, tek tabakaların kararlı halde yüzeye tutulması için gereken basınç değeri saptanmaktadır. Katı faz basıncı tespit edilen molekülün Π -A izoterm eğrisi sıfır basınç değerine (x eksen) ekstrapole edilerek molekül başına düşen alan (A_0) parametresi bulunur. Tek tabakalar katı fazda düzgün ve sıkı bir istiflenme gösterdiği için, bariyerlerin sınırladığı alanda birim alan başına bir tane tek tabakanın varlığından söz edebiliriz. Hesaplanacak olan A_0 alanı sıfır basınçta yoğunlaştırılmış fazda bir molekül tarafından kaplanan alan olup alan değeri;

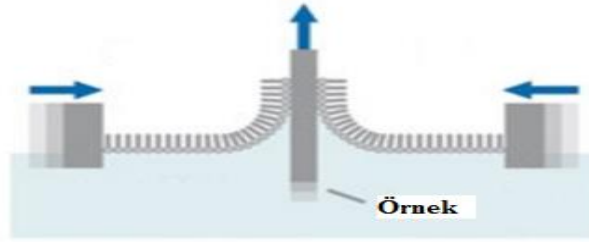
$$A_0 = \frac{A(M_A)}{C \cdot N_A \cdot V} \quad (2)$$

ile verilir. Burada A bariyerlerin sınırladığı alan, M_A kullanılan maddenin molekül ağırlığı, C yayma çözeltisinin konsantrasyonu, N_A Avagadro sayısı ve V ise yayılan çözeltinin hacmidir.

Langmuir Film



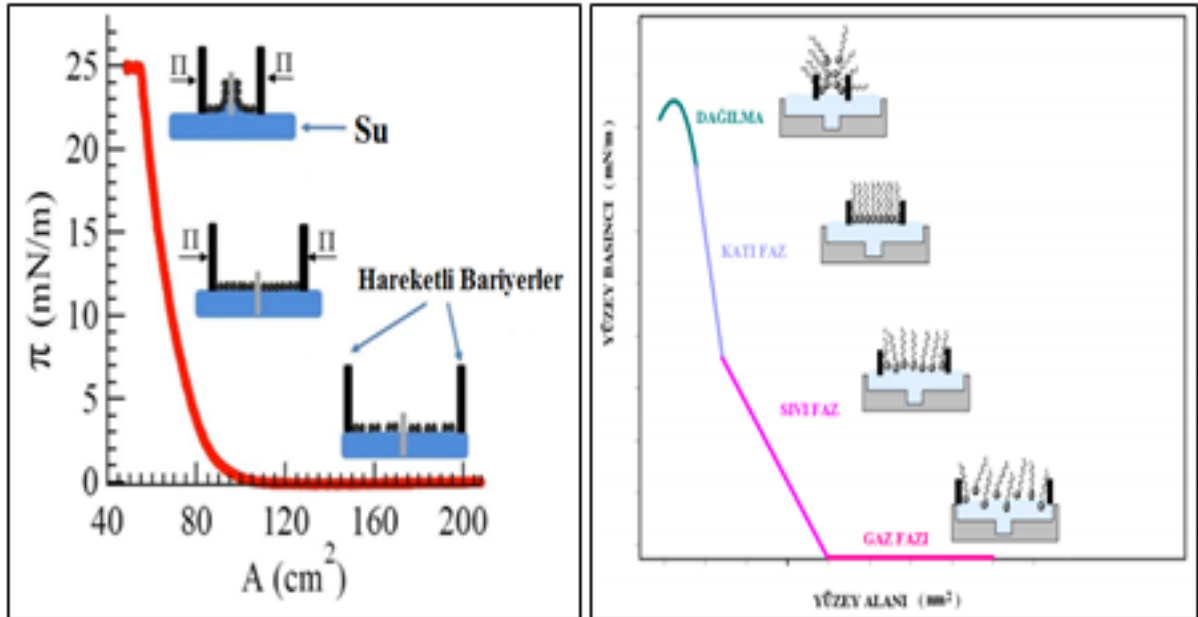
Langmuir-Blodgett Kaplama



Çok Tabakalı Kaplama



Şekil 6. Langmuir Film, Langmuir-Blodgett tek ve çok tabakalı kaplamalar



Şekil 7. Yüzey basıncı-yüzey alanı izotermi ve faz geçişleri

LB ince filmlerin düzenli olup olmadığı ise transfer oranının ölçülmesiyle takip edilir. Transfer oranı (τ), LB filmin kaplanma oranını gösteren bir parametredir (Schwartz, 1997). İnce film üretimi sırasında hareketli bariyerin sınırladığı alandaki azalmanın, katı yüzeyinin alanına oranı olarak tanımlanmaktadır.

$$\tau = \frac{A_A}{A_K} \quad (3)$$

Transfer oranı $0 \leq \tau \leq 1$ aralığında değerler alır. Transfer işleminin olmadığı durumda $\tau = 0$ ve molekülün katı yüzeye %100 transfer olduğu durumda ise $\tau = 1$ olmaktadır. LB filmleri için iyi bir transfer işlemi $0.9 \leq \tau \leq 1$ arasında kabul edilmektedir (Özbek, 2007). Öte yandan, Langmuir-Blodgett film üretim tekniği yarıiletken nanoparçacıkların tabakalar arasında oluşturulmasında öncülük etmiştir. LB tabakaları arasında II-VI yarıiletkenlerden ZnS nanoparçacıklarının oluşturulması, yüksek saflıkta MMT (highly purified natural montmorillonite) kullanan ve karakterizasyonuna yönelik çalışmalar ise oldukça sınırlıdır (Umemura vd. 2003; Parhizkar vd. 2005; Zhu vd. 2005; Uzunoğlu, 2008; Morimoto vd. 2012). Jones vd. (1998), LB metodu ile biriktirme yapılarak silisyum ve alüminyum karışımı çok katmanlı yüzeyler hazırlamışlardır. Bu yüzeyler, ultraviyole ozon (UVO) maruz bırakılarak alüminasilikat yüzeyler hazırlanmış, FTIR ve XPS ile karakterize edilmiştir. Ayrıca, siklik polisiloksanlarla karboksilik asitin yan grupları ve oktadesiltrimetoksisilan incelenmiştir.

Silva vd. (2001) çalışmalarında bakır ve nikelin ligand komplekslerini sentezlemiş ve onların çözeltideki elektronik, yapısal ve redoks özelliklerini incelemişlerdir. Daha önceki çalışmalarında, siyanür klorüre karbon yüzeydeki hidroksi grubu aracılığıyla karbonlara kovalent olarak bağlanabileceğini, bu çalışmalarında ise nikel Schiff bazı hidroksil gruplarıyla (N,N'-etilen-bis-(4-hidroksisalisiliminat)nikel-(II)) işlevsellik kazandırılarak sentezlenmiş, bağlama aracı olarak siyanür klorür, azot ve hava karışımı kullanılarak aktif bir karbon yüzey üzerine immobilize edilmiştir. Bu çalışmalarında zeolitler ve karbon maddeleri gibi maddeler üzerine metal komplekslerinin immobilizasyonu sayesinde fiziksel-kimyasal özellikleri ve katalitik davranışları üzerindeki etkisinden, nikel kompleksinin aktif karbon üzerine bağlanarak kompleksin hidroksil grupları ile siyanür klorürün klor atomları arasında eter bağı oluşturduğunu sonucuna varmışlardır.

Tsai vd. (2006), LB metodu ile silika parçacıklarının hidrofobik cam yüzey üzerine biriktirimi konusunda çalışmaları olup, alkil silanlarla kendiliğinden toplanan tek tabaka (SAM) oluşumunda sırasıyla, yüzey pürüzlülüğü ve düşük yüzey enerjisi ilişkisi araştırılmıştır. Yüzey aktif moleküllerin adsorpsiyon yoluyla silis parçacık yüzeyinde hekzagonala yakın diziler oluşan tek tabaka birikimi sayesinde, 5 tabakalı LB filmler silika parçacıklarla hazırlanmış ve pürüzlülük derecesi 1.9 ve temas açısı 150° den 110° ye azaldığı bulunmuştur.

Açıkbaş vd. (2007), s-Triazinlerin bakır ve çinko metalleri ile birleşmiş üç oksijenle bağlı ftalosiyanın LB ince filmlerinin hazırlanması ve karakterizasyonu ile buhar algılama özellikleri incelenmiştir. Cu ve Zn ile hazırlanan bileşiklerin II-A izotermi oda sıcaklığında her iki malzemeninde hava-su arayüzünde tek tabaka oluşturduğu, ince film biriktirme süreci UV spektro ve kuvars kristal mikrodenge (QCM) ölçüm sistemleri ile izlenmiştir. Sonuçlar, yüksek kaliteli ve düzgün LB filmlerinin 0.95 üzerinden transfer oranı ile hazırlanabileceğini ve LB filmlerinin tepkisi büyük, hızlı ve geri dönüşümlü olduğu, diğer buharlardan çok kloroforma karşı daha duyarlı olduğu, algılama malzemelerinin oda sıcaklığında kloroform buharı için uçucu organik buhar algılama cihazları gelişiminde umut verici olduğu ortaya konmuştur.

3. GEREÇ ve YÖNTEM

3.1 Kullanılan Malzemeler

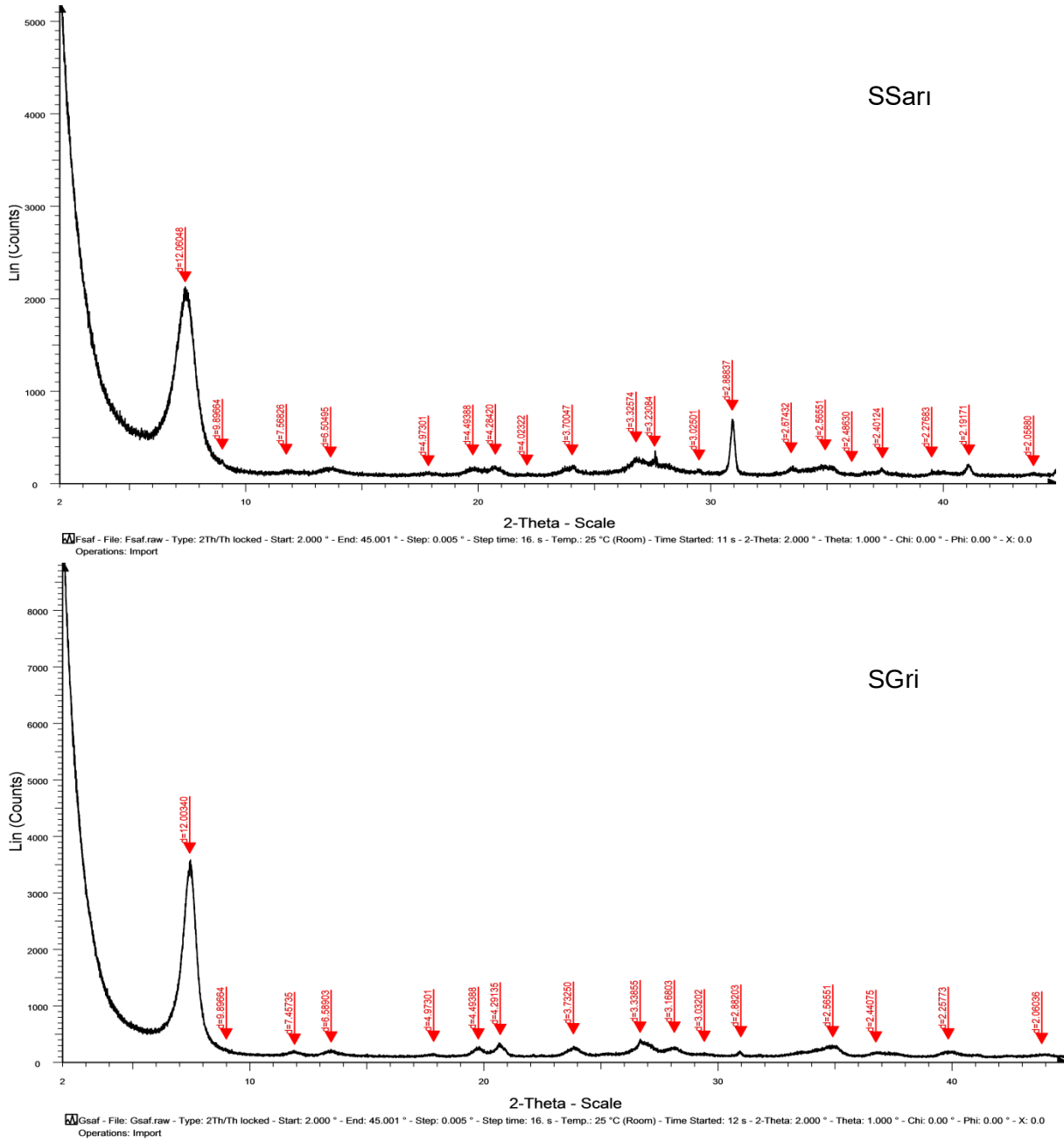
Projede inorganik nanolif kaynağı olarak kullanılan sepiyolit örnekleri, Eskişehir'in Sivrihisar ilçesi yakınlarında faaliyet gösteren Tolsa Turkey Madencilik Sanayi ve Ticaret A.Ş. firması tarafından Türk Taciri Bölgesinden gri renkli sepiyolit (SG) ile yine aynı firmadan daha önce temin edilmiş olan laboratuvarımızda mevcut açık sarı renkli sepiyolit (SS) örnekleri kullanılmıştır. Tamamı 6 mm altına indirilen sepiyolit örneklerinin X-ray difraksiyon patternleri Şekil 8' de, minerallerin patterne ait pikleri ve ICP (Inductively Coupled Plasma Spectrometer) ile yapılan kimyasal analiz sonuçlarına (Tablo 5) göre mineralojik analiz sonuçları Tablo 6' da verilmiştir. Sepiyolitlerin mineralojik analizleri D8 ADVANCE BRUKER marka X-Işını Difraksiyon (XRD) spektrokopisi kullanılarak 3KeV-30KeV enerji çalışma aralığında yapılmıştır. Her iki sepiyolit de nanolif üretimine uygun yüksek kaliteli sepiyolitler olarak dikkati çekmektedir. SG örneğinin ise dolomit içeriği SS göre çok daha düşük olduğu XRD sonuçlarından görülmektedir.

Tablo 5. Deneylerde kullanılan SG ve SS sepiyolitlerinin kimyasal analizi

Numune Adı	SS	SG
SiO ₂ (%)	49.85	51.84
Al ₂ O ₃ (%)	2.38	0.72
Fe ₂ O ₃ (%)	0.87	0.86
MgO (%)	20.15	21.76
CaO (%)	2.65	0.45
Na ₂ O (%)	0.10	0.04
K ₂ O (%)	0.36	0.09
TiO ₂ (%)	0.13	0.02
A.Z. (%)	23.51	24.22

Tablo 6. Sepiyolit örneklerine ait mineralojik analiz sonuçları

Numune adı	Mineral adı	Formülü
SS/SG	Sepiyolit	Mg ₄ Si ₆ O ₁₅ (OH) ₂ × 6H ₂ O
	Dolomit	CaMg (CO ₃) ₂
	Albit	(Na, Ca) Al (Si, Al) ₃ O ₈
	Minrecordit	CaZn (CO ₃) ₂
	Kuvars	SiO ₂
	Kalsit	CaCO ₃
	Montmorillonit	Na _{0.3} (Al, Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ .4H ₂ O



Şekil 8. Çalışmada kullanılan sepiyolit örneklerinin XRD analizleri

3.1.1 Organosepiyolit ve Monomer Sentezinde Kullanılan Malzemeler

Sepiyolit liflerinin organik bir ortam içinde dağıtılması sayesinde elde edilen organosepiyolit hazırlanması kapsamında kullanılan çözücüler olan etanol, izopropil alkol, aseton, toluen ve kloroform Merck firmasından (Merck, Almanya) temin edilen, analitik saflıkta kimyasallar kullanılmıştır. Ayrıca, MgO, TiO₂, poliakrilik asit, etilen glkol, sülfürik asit (%95-98), nitrik asit (%65), Riedel-de Haen marka asetik asit (%100), diiyodometan, N,N- dimetilasetamid, formamid, ethylenglycol, Merck marka kullanılmıştır.

PSU polimeri, monomeri Bisfenol A (1,1-(4-hidroksifenil)propan)' dan başlayarak sentezlenmiş, son olarak sepiyolit katılarak nanokompozit sentez aşamasında başlayarak hazırlanmıştır. Monomer sentezi esnasında kullanılan fenol, aseton, sikloheksan ve iki farklı molekül ağırlığında sentezlenen PSU polimeri (PSU A-200 ve PSU A-4000) ve sepiyolit ilaveli sentezlenen nanokompozit çalışmalarında kullanılan kimyasallar olan Bisfenol A, bis (p-klorofenil sülfon), potasyum karbonat, DMAC (dimetilasetamid) ve toluen Merck marka olup, analitik saflıktadır.

3.1.2 Membran Çalışmalarında Kullanılan Malzemeler

Membran hazırlanmasına ait çalışmalarda, polisülfon BASF firmasından, çözücü olarak kullanılan dimetilasetamid (DMAC, $\text{CH}_3\text{CN}(\text{CH}_3)_2$), polivinilpirolidon (PVP, 10kDa) Tekkim firmasından temin edilmiştir. Kullanılan kimyasallar herhangi bir işlemde geçirilmeden olduğu gibi kullanılmıştır.

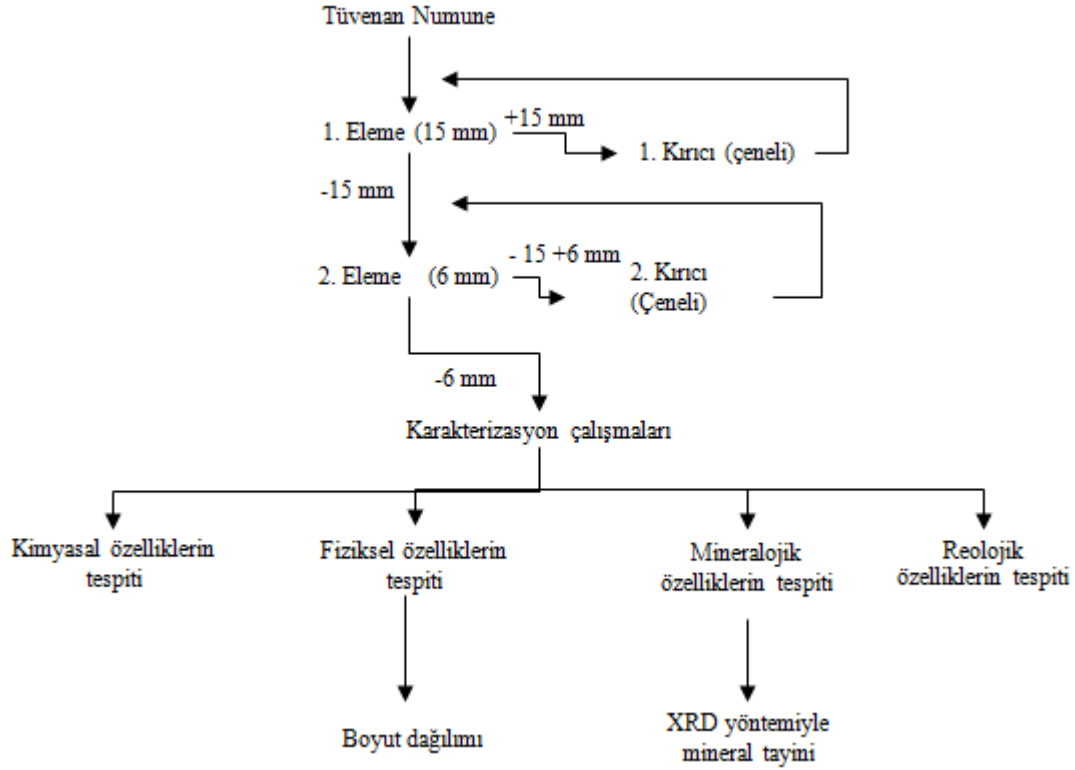
3.2 Yöntem

Proje kapsamında yapılan tüm çalışmalara ait yöntemler; tüvenan sepiyolitten başlayarak nanolif üretimi amacıyla yapılan lifleri dağıtma işlemleri, organik asitlerle kimyasal zenginleştirme ve havalı akışkan yataklı sistemde zenginleştirme çalışmalarıyla antibakteriyel nanolif üretimi, ardından monomer sentezinden başlayarak, polisülfon kompozit sentezi ve son olarak membran hazırlanması ve son olarak LB ince film kaplama çalışmaları olarak sıralanmaktadır.

3.2.1 Tüvenan Sepiyolit Örneklerinin Hazırlanması

Sepiyolit örneklerinin hazırlanması ve karakterizasyon çalışmalarının planlanan toplu akım şeması Şekil 9' da gösterilmiştir. Maksimum tane boyutu 25cm olan 25kg civarındaki tüvenan sepiyolit örneği, öncelikle konileme-dörtleme yöntemi ile temsili olarak bölünmüş, 1/2'lik kısım şahit olarak ayrılmış, geriye kalan kısım üzerinde boyut küçültme işlemleri iki kademedede gerçekleştirilmiştir. Birinci kademedede, malzemelerin tamamı, I. çeneli kırıcı ile 15mm altına kırılmış ve ardından ikincil kırma öncesinde ince boyutlardaki yığılmanın engellenmesi amacıyla 6mm' den elenmiştir. İkinci kademedede ise -15+6mm boyut fraksiyonu II. çeneli kırıcı ile 6mm altına indirilmiş ve I. çeneli kırıcı çıkışlı -6mm boyutlu malzemeler ile birleştirilerek deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere konileme-dörtleme yoluyla homojen parçalara ayrılarak torbalanarak etiketlenmiştir. Sepiyolitin karakterizasyon çalışmaları kapsamında, kimyasal özelliklerin tespitinde tamamı 6mm altına indirilen sepiyolit numunesinden homojen bir şekilde alınan örnekler bilyalı değirmende öğütülerek, analiz işlemlerine tabi tutulur.

Örneklerin boyut dağılımı Malvern marka lazer okumalı boyut ölçer ile yaşı olarak yapılmıştır. Boyut ölçümlerine tabi tutulacak olan örnekler, yaklaşık 0.1 gram tartılarak 19 mL su içeren 50 mL' lik bir beher içerisine konulmuş ve bir süre manyetik karıştırıcı ile dağıtmaya tabi tutulan örneklerde tane boyutu tesbit edilmiştir.



Şekil 9. Tüvenan sepiyolitinin hazırlanması ve karakterizasyon çalışmalarının akım şeması

3.2.2 Sepiyolit Liflerinin Dağıtılması ve Reolojik Özelliklerin Belirlenmesi

Sepiyolit dispersiyonları, 30g katı/L değerinde, % 3 kütle katı oranında 1500 mL' lik cam kaplarda hazırlanmıştır. Sepiyolit liflerinin dağıtılmasında önceki deneyimlerden ve literatürden yararlanarak (Çınar, 2005) yüksek hızlı karıştırıcı kullanılarak mekanik dağıtmanın yeterli olduğu bilinmektedir. Sepiyolit yapısını teşkil eden lif kümeleri, yüksek hızlı (maksimum 21000 Dev/dak) laboratuvar ölçekli mekanik karıştırıcıda 3 dak süre ile karıştırılarak dağıtılmıştır. Dispersiyonların akma davranışı olan reolojik özelliklerinin belirlenmesi çalışmaları endüstride yaygın olarak kullanılan programlanabilir reometrede (Brookfield R/S Plus model, Soft-Solid-Tester, Brookfield Engineering Laboratories Inc.) gerçekleştirilmiştir. Ölçülen verilerin toplanması ve değerlendirilmesinde Rheo V 2.8 bilgisayar programından yararlanılmıştır. Ölçümlerde, CC458 nolu spindle kullanılarak sepiyolit numunelerinin reolojik özellikleri kayma gerilmesi-kayma hızı grafikleri üzerinden tesbit edilmiştir. Çalışmalarda,

örneklerin akış davranışlarındaki farklılıkların belirlenmesinde, görünür viskozite değerinin sulu dispersiyonlarda 5 rpm ve çözücü içeren dispersiyonlarda ise 5, 10 ve 20 rpm hızlarına karşılık gelen değerleri okunarak karşılaştırmalı grafikler çizilmiştir.

3.2.3 Gravite Zenginleştirme Çalışmaları

Mozley sarsıntılı masa yaygın olarak ince taneli minerallerin zenginleştirilmesi öncesi endikasyon amaçlı olarak kullanılsa da hızlı ve küçük miktarlarda çalışma olanağı sağlaması sayesinde umud vaad ederek, özellikle küçük ölçekli nanoteknolojik çalışmalarda, alternatif bir zenginleştirme yöntemi olarak projede denenmiştir. Sallantılı masa deneylerinde İstanbul Teknik Üniversitesi, Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölümü Pilot Tesis bünyesinde bulunan Mozley laboratuvar tipi eşiksiz sallantılı masa kullanılmıştır. Masada etkin bir ayırma gerçekleştirebilmek için dar boyut gruplarında malzeme beslenmiştir Her bir boyut grubundaki malzeme beslemeden önce en az 15 dak suda bekletilmiş bu sayede masa yüzeyinde su ile temas ettiğinde daha fazla ufalanmasını önlemek amaçlanmıştır.

5mm' den daha küçük olan sepiyolit örnekleri bir çok kez Mozley masasına beslenmiş, ve son masaya gönderilen kısım ile 3 farklı son ürün elde edilmiştir. Bunlar sırasıyla Ağır (C), Ara (M) ve Atık (T) olarak isimlendirilmiştir. Daha sonra bu örnekler fırında kurutulmuş, kurutulan ürünler tekrar Mozley masasına beslenmiş, sırasıyla C2, M2 ve T2 ürünleri elde edilmiştir. Çalışmanın ikinci kısmında, ürünlerin yerçekimsel ayırma verimliliğine parçacık boyutunun etkisi incelenmiştir. Öncelikle, 5mm den küçük parça boyutuna sahip olan örnekler kuru-elek ile 3 farklı boyut grubuna ayrılmıştır. Bu seriler sırası ile A serisi (+3.36 – 5 mm), B serisi (+1– 3.36 mm), C serisi (< 1 mm den küçük) şeklinde gruplandırılmış, daha sonra bu 3 seri bir çok kez Mozley masasından geçirilmiş ve yoğunluklarına göre ayrılmıştır.

3.2.4 Havalı Akışkan Yatak Sisteminde Zenginleştirme

Havalı akışkan yatak sisteminde zenginleştirme çalışmaları Şekil 10' da gösterilen özel tasarım kolonda yapılmıştır. Kolon pleksiglas' dan, 5cm çapında ve 160cm uzunluğunda, 110cm uzunluğunda havalı çalışma ortamına sahiptir. Zenginleşen ürünün dışarı alınabilmesi için her 10cm' de bir çalışma haznesine toplam 10 adet musluk takılmıştır. Deney süresince belirli zaman aralıklarıyla kolon boyunca her 20cm' de bir toplam 5 adet deney numunesi alınmıştır. Kolona gelen hava bir su separatöründen geçirilerek kompresör korunmasına dikkat edilmiştir. Havanın homojen olarak kolon boyunca yayılabilmesi için poroz taş kullanılmıştır.

Kolona verilecek numune önce 1 dak yüksek hızlı karıştırıcıda karıştırılmış, ardından uzun süre manyetik karıştırıcıda karıştırılarak ayrıışan lifler kolona üstten elle beslenmiştir. Kolon zenginleştirme çalışmalarında numuneler sırasıyla 30 dak, 1 saat ve 6 saat olmak üzere hem

SS ve hem de SG sepiyolit örnekleri için pH, iletkenlik, ORP ve çökme testleri ardından AFM görüntü analizleri üzerinden nanoliflerin boyutları ve XRD ile mineralojik karakterizasyonları yapılmıştır. Deney esnasında kolonun çalışmasını gösteren video, proje raporuna eklenmiştir. Hava hızı sepiyolitın kıvamına bağlı olarak değiştirilmiş, bu sayede kolon boyunca liflerin akışkan yatakta çökmeden kalması sağlanmıştır.



Şekil 10. Havalı akışkan yatak sistemi

3.2.5 Sepiyolitın Asit İşlem ile Kimyasal Zenginleştirme Çalışmaları

Sepiyolitın ön saflaştırma ve empürite uzaklaştırması kapsamında, çok sayıda mineral ve organik asitler üzerinde deneyler yapılmıştır. Sülfürik asit (SF), asetik asit (AS), sitrik asit (SA), nitrik asitle (Nİ) ile 0.1- 0.5 M, salisilik asit, tartarik asit, okzalik asit ve askorbik asitler, asitlerin konsantrasyonu 0,5 M- 1 M daha yüksek tutulabilmektedir.

Ardından 100 mL lik çözeltilere % 3 kütle katı oranında olacak şekilde 3 g sepiyolit ilave edilerek 250 mL' lik beherlerde oda sıcaklığında 1 saat boyunca manyetik karıştırmaya tabi tutulan sepiyolit dispersiyonları nötr pH değerine kadar distile su ile çok sayıda 8-10 defa yıkamaya tabi tutularak pH değerleri 7-8 arasına getirilmiştir. Sonrasında katı-sıvı ayırımında 4500rpm hızla çalışan santrifüj cihazından yararlanılmıştır. Santrifüj cihazından alınan berrak

çözeltide Ca, Fe ve Mg analizleri, Atomik Adsorpsiyon cihazında yapılmıştır. Katı ise kurutularak, elde havada ince boyuta getirilip, %3 katı içeren sulu dispersiyonları Bölüm 3.2.2' deki yöntemle hazırlanarak, viskozite ölçümleri alınmıştır. Filtrasyon özelliklerinden hareketle fiberlerin fiziksel yapısının incelenebileceği düşünülmüş ve Darcy yasasından hareketle filtrasyon eşitliği yardımıyla herbir sepiyolit dispersiyonu için filtre keki dirençleri hesaplanmıştır. Ölçümler, altı hücreli filtre press (Filter Press API, Fann, Inc) yardımıyla yapılmış, %3 katı içeren dispersiyonlardan alınan 25 mL' lik kısımlar filtreden geçirilmiş ve zamana bağlı süzüntü miktarları gözlemlenmiştir. Son olarak asitle muamele edilen sepiyolit süspansiyonlarına %1 oranında MgO ilave edilerek viskozite ölçümleri alınmıştır.

3.2.6. Metal Oksit Nanopartikül İlaveli Sepiyolit Liflerinin Hazırlanması

Magnezyum Oksit (MgO, 100 nm), titanyum oksit-TiO₂ (TiNP, 10-30 nm) modifiyeli sepiyolit lifleri şöyle hazırlanmıştır. 200mL saf suya 2g sepiyolit eklenip. 1dak maksimum devirde yüksek hızlı karıştırıcıda karıştırılmıştır. Ardından kısma 0.01g MgO daha önce hazırlanan 50mL sepiyolit dispersiyonu ilave edilerek toplam dispersiyon ve toplamda 100mL 'yi oluşturacak şekilde su eklenmiştir. Benzer olarak 0.01gr TiO₂ nanopartikülü ilaveli sepiyolit dispersiyonu hazırlanmıştır. Daha sonra numuneler ısıya dayanıklı cam petri kaplarına alınıp etüvde kurutulmuştur. Kurutulan numune havada elle öğütülerek ince boyuta getirilmiştir.

Elde edilen numuneler; 1 SEP, 1 SEP+MgO ve 1 SEP+TiO₂ olarak adlandırılmıştır.

3.2.7 Sepiyolitın Organik Ortam İçerisinde Dağıtması

Nanokompozit membran çalışmalarında, polimerler için çözücü ortamlar kullanıldığından, sepiyolitın bu ortamlardaki davranımı ayrıca incelenmiştir. Organosepiyolit üretimi yöntemlerinde solvent bazlı ortamlar pek çok uygulamada önemli olduğundan literatür taramaları doğrultusunda, su ortamında lif kümelerinin dağıtılmasına alternatif olarak bir başka ortamda dağıtmanın yapılmasının nihai işlem kurutmayı da kolaylaştıracağı düşünülmüş ve proje kapsamına alınmıştır. Bu maksatla çalışmanın bu kısmında farklı polariteye yani polarite indeksi (PI) sahip çözücüler olan etanol (PI 5.2), izopropil alkol (PI 3.9), aseton (PI 5.2), toluen (PI 2.4) ve kloroform (PI 4.1) kullanılarak %3 katı oranında sepiyolit dispersiyonları Bölüm 3.2.2' deki yöntem takip edilerek (oda sıcaklığında, yüksek hızlı karıştırıcıda 21000 Dev/dak, 3 dak süre) hazırlanır, ardından oda sıcaklığında kurutularak, 150 mikronluk elekten geçirilir.

3.2.8 Sepiyolitın Ag⁺ ve Cu⁺² Adsorpsiyon Çalışmaları ile Antimikrobiyal Duyarlılık Testi

Sepiyolit üzerine Ag⁺ ve Cu⁺² adsorpsiyon izotermi çıkarılmasını hedefleyen adsorpsiyon deneyleri 50mL' lik plastik tüplerde yapılmıştır. Deneylerde 0.4 gr SS sepiyolit örneği, 10 ppm Ag⁺ veya Cu⁺² iyonu içeren 40 mL sulu gümüş nitrat veya bakır sülfat çözeltisi içerisine katılarak, sallantılı çalkalayıcıda 1, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 120, 240 ve 360 dak süresince

toplamda 10 seri hazırlanmıştır. Sürelerin sonunda alınan tüpler 7000rpm’ de santrifüj edilmiş, santrifüj sonrası elde edilen berrak çözeltilerin Ag^+/Cu^{+2} ve Mg^{+2} iyonu içeriği Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresinde okunmuştur. Sepiyolit tarafından adsorbe edilen iyon miktarı aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır.

$$q_t = (C_0 - C_t) V / W \quad (4)$$

Burada, q_t , t dakika olarak temas süresinde mg/g olarak adsorbe olan miktar; C_0 mg/L cinsinden başlangıç çözeltisinin konsantrasyonu; C_t , t süresindeki metal çözeltisinin denge konsantrasyonu; V, L cinsinden çözeltinin hacmi; W, g olarak çözeltide kullanılan sepiyolit miktarı. Adsorpsiyon modellerinin oluşturularak, adsorpsiyon mekanizması incelenmiştir.

Antimikrobiyal duyarlılık testlerinde iki ayrı metod kullanılmıştır. Bunlar; disk difüzyon testi ve Minimum İnhibisyon Konsantrasyonu testidir. Deneylere başlanmadan önce kullanılacak tüm cam, ısıya dayanıklı plastik eşyalar, bakterilerin büyümesi için gerekli olan besi yerleri mikrobiyolojik sterilizasyon koşuluna göre 121°C ve 1.5 atm koşullarında otoklav’ da 15 dak boyunca steril edilmişlerdir. Sterilizasyon, kontaminasyonun önlenmesi ve sağlıklı sonuç alınması açısından dikkatle yapılmıştır. Bu deneylerde antibakteriyel etki, Gram-negatif bakteri olan *Escherichia coli* ve Gram-pozitif olan *Staphylococcus aureus* türleri üzerinde ölçülmüştür.

Antibakteriyellik deneylerinde hızlı ve çıplak gözle görülür sonuç verdiği için, ilk olarak Disk Difüzyon (Kirby-Bauer) yöntemi kullanılmıştır. Kullanılacak bakteri suşu Luria Bertani (LB) sıvı besi yeri içinde 37°C ve 24 saat kültüre edilerek, ertesi gün McFarland standardı No 0.5 yoğunluğundaki bakteri kültüründen 100µL’lik alınan örnekler agar içeren katı haldeki LB petrilere yayma plak yöntemine göre yayılmıştır. Bu yöntemle göre, katı besi yeri kuruduktan sonra, toz halindeki mineraller deney için basınçlı pistonda 10mm’ lik diskler halinde basılmış ve katı besi yerleri yerleştirilmişlerdir. 37°C’ de 24 saat boyunca bakterilerin büyümesi sonucunda, petriye yerleştirilmiş disklerin etrafında bakterilerin üremediği şeffaf bir inhibisyon zonu oluşur. Eğer disk halindeki maddenin hiçbir antibakteriyel etkisi yoksa bu şeffaf zon oluşumu gözlenmez. Antimikrobiyal etkisi olan peletlerin çevresinde verdikleri şeffaf zonun mm olarak ölçümü ile, etkinin kuvvetine karar verilir.

Diğer test olan “Minimum İnhibisyon Konsantrasyonu” testi agar dilüsyon yöntemine dayanır. Kullanılacak mineraller 50°C’ de 2 saat kurutulup, ardından sterilizasyon için 30 dak UV’ ye maruz bırakılmışlardır. Bu işlemten sonra, tozlar sırasıyla 50°C’ de farklı oranlarda seyreltik agar süspansiyonlarının içine karıştırılır ve agarların jelleşmesi beklenir. Jelleşen agarlar daha sonra, 0.5 McFarland yoğunluğundaki 50µL bakteri/maya kültürü ile inoküle edilir ve 37°C’ de 24 saat inkübasyona bırakılır. Gözle görülecek şekilde koloni oluşturan birimler (CFU) sayılır ve buna göre inhibisyon veren minimum konsantrasyon seçilir.

3.2.9 Monomer Bisfenol A (1,1-(4-hidroksifenil)propan) Sentezi

9.4g fenol ve 3.1 mL aseton dan oluşan karışım dıştan soğutularak, karışıma 5.4 mL derişik H_2SO_4 azar azar ilave edilir. İki saat sonra karışım bol su içine dökülür, çöken kristaller süzülür. Daha sonra kristaller önce sikloheksan daha sonra su içinde birkaç kere yıkanır. Tekrar sudan kristalendirilir.

3.2.10 Monomerden Hareketle Bisfenol A Polisülfon Sentezi

Sentezlenen monomerden hareketle, PSU polimeri iki farklı molekül ağırlığında (PSU A-2000 ve PSU A-4000) olacak şekilde sentezlenmiştir. Sentezlenen PSU daha sonraki nanokompozit çalışmalarında kullanılmıştır. Bisfenol A (40g, 175mmol), bis (p-klorofenil sülfon) (40g, 87,6 mmol), potasyum karbonat (25,39g, 83,6 mmol), 400 mL DMAC (dimetilasetamid) ve 50 mL toluen 2000 mL'lik iki boyunlu balon içine ilave edilir. Balonun boyunlarının birinde Dean Stark tuzağı bulunmaktadır ve diğer boyundan ortama azot gazı ilave edilir. İçinde manyetik karıştırıcı da bulunan sistem $150^{\circ}C$ ' de 4 saat boyunca karıştırılır. Reaksiyon 4 saat sonrasında 2 saat boyunca oda sıcaklığına gelmesi için bekletilir. Oda sıcaklığına gelen karışım içindeki tuzların ve safsızlıkların giderilmesi için karışım süzülür. Süzülen karışım metanol ve su karışımının (4:1) içine boşaltılır. Elde edilen polimer metanol ile birkaç kere yıkandıktan sonra, $60^{\circ}C$ ' de vakum etüvünde 12 saat kurutulur. Benzer şekilde monomer oranları 2:1 yerine, 6:5 alındığında PSU A- 4000 elde edilir.

3.2.11 Organik Ortam İçerisinde Sentezlenen Polisülfon-Sepiyolit Kompozitinin Hazırlanması

PSU-sepiyolit kompozitinden membran üretiminin hedeflendiği projemizde, polimer malzeme, uygun bir çözücü ile çözelti haline getirildikten sonra membran filmleri çekileceğinden membranın özellikleri çözelti derişimi, çözücü cinsi, gibi birçok parametreye bağlı olarak değiştiğinden, en iyi özelliklere sahip membranı üretebilmek amacıyla uygun derişim ve uygun çözücü belirlemek adına çok sayıda ön deneysel çalışmalar yapılmıştır.

Literatür bilgileri ve daha önceki deneysel çalışmalar ışığında nihayetinde, üç çeşit çözücü ile alınan sonuçlara bu kapsamda yer verilmiştir. Bu çözücüler, PSU sentezinde de kullanılan Dimetilasetamid (DMAC), toluen ve bir diğeri de alternatif olarak düşünülen kloroformdur. İlk olarak çözeltideki uygun katı derişimi belirlenmiştir. Bunun için farklı katı derişimlerinde PSU ve sepiyolit içeren DMAC çözeltileriyle hazırlanmıştır. Bütün bu çalışmalarda kullanılan PSU ve sepiyolit karışımı, PSU' nun ağırlıkça %1' i oranında sepiyolit içerecek şekilde karıştırılmıştır. Bir sonraki aşamada uygun çözücü karışımının belirlenmesi için, katı oranı daha önce belirlendiği gibi alınarak, üç farklı solventin farklı oranlardaki karışımları ile çözünmeleri sağlanmıştır. Katı ve solvent içerik bir araya getirilerek, öncelikle 10 dak boyunca ultrasonik karıştırıcıda bekletilmiş, ardından manyetik karıştırıcıya alınmış ve orada 12 saat

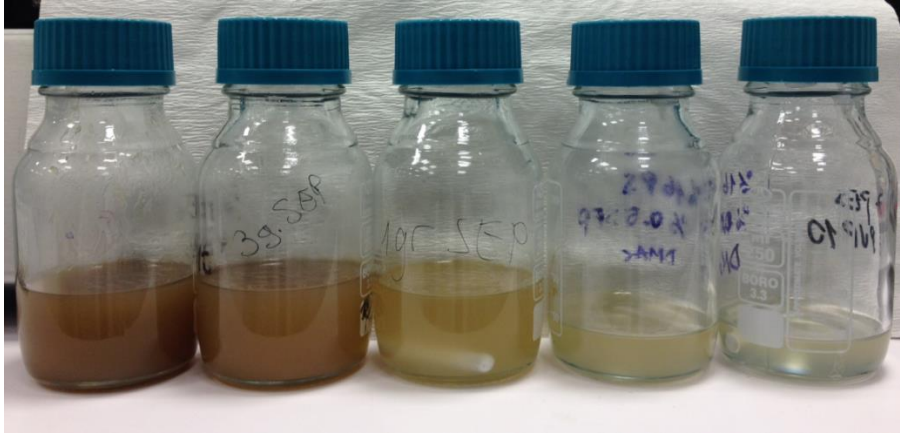
boyunca karışmaya bırakılmıştır. Sonra hazırlanan bu çözeltilerin çözünürlükleri görsel olarak incelenmiştir.

3.2.12 In-situ Polimerizasyon Çalışması: Sentez Aşamasında Ortalama Katılan Sepiyolit İlaveli PSU Kompozitinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Sentez aşamasında 2000 mL'lik iki boyunlu balon içine istenilen miktarda sepiyolit örneği sentezlenen monomere katılarak, PSU-Sep nanokompozitleri hazırlanmış, ardından polimerizasyon aşamaları tekrar edilerek, karakterizasyon çalışmalarına geçilmiştir. Yapısal analizlerde, FT-IR spektra, Perkin-Elmer Spectrum one FT-IR (ATR sampling accessory) model spektrofotometre kullanılarak, sentezin başarısı ¹H -NMR spektroskopik analiz, Varian (500 MHz, Germany) CDCl₃ solvent ve TMS referans yardımıyla incelenmiştir. Termal karakterizasyonlarda DSC (Perkin-Elmer DSC-6 instrument model) yardımıyla, 10°C/min nitrogen altında, termo gravimetrik analiz ise Perkin Elmer Diamond TG/DTA instrument model nitrogen altında 20°C/min ve 550°C sıcaklık aralığında yapılmıştır.

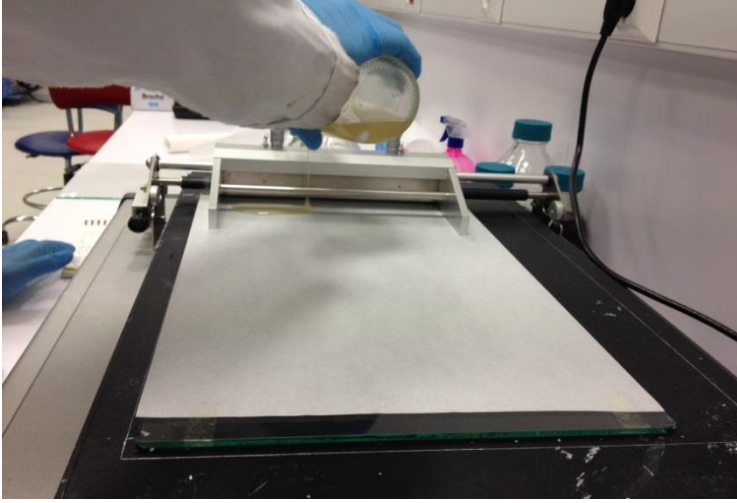
3.2.13 PSU Membran Hazırlanması ve Karakterizasyon Çalışmaları

Membranlar, ağırlıkça %18' lik PSU (BASF, 55 kDa molekül ağırlığında), çözücü olarak dimetilasetamid (DMAC), polivinilpirolidon (PVP) %2 ve değişen miktarlarda 0.1, 0.5, 1, 3 ve 5g sepiyolit örneğinden kompozit solüsyonları mekanik karıştırıcı yardımıyla uzun süre karıştırılarak hazırlanmıştır. PSU-Sep kompozitleri Şekil 11' de gösterilmektedir.

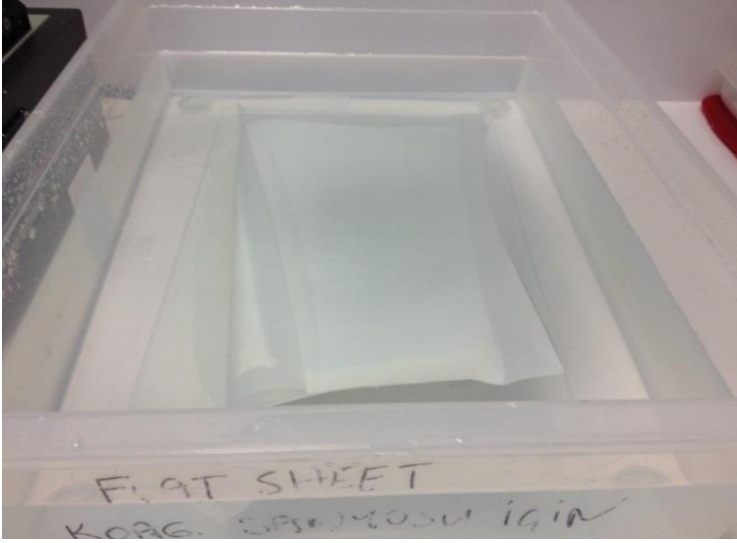


Şekil 11. Sepiyolit ilaveli PSU membran çözeltileri

Destek tabakasız ve nonwoven destek tabakası üzerine çekilen Şekil 12' deki gibi hazırlanan membranların çöktürme ortamı olarak saf su kullanılmıştır (Şekil 13 ve Şekil 14)



Şekil 12. Membran hazırlanması.



Şekil 13. Koagülasyon Banyosu (Çöktürme ortamı)



Şekil 14. Su banyosunda saklanan hazırlanmış membranlar

3.2.14 Asit ve Metal Oksit Modifiye Edilmiş Sepiyolit Katkılı Polisülfon Membranlar

Polisülfon (PSU) polimeri ile yapılan çalışmada ağırlıkça %18' lik PS (BASF, 55 kDa molekül ağırlığında) ve çözücü olarak dimetilasetamid (DMAC) ile polisülfon çözeltileri hazırlanmıştır. DMAC solventi 50 °C dereceye ulaşıncaya kadar ısıtılmıştır. 18/82 (%ağırlıkça) oranında PSU, solventin içine yavaş yavaş eklenerek, manyetik karıştırıcının yardımıyla, karıştırılmış ve PSU çözeltisi elde edilmiştir. Ardından sepiyolit, asit aktive sepiyolit ve nanopartikül ilaveli sepiyolit %1 katı oranında ilave edilerek karıştırmaya devam edilmiştir. Hazırlanan kompozitler şöyledir;

- | | |
|---------------------------------|---------------------------------|
| • 1 SEP + SF | • 1 SEP + AS |
| • 1 SEP + SF + MgO | • 1 SEP + AS + MgO |
| • 1 SEP + SF + TiO ₂ | • 1 SEP + AS + TiO ₂ |
| • 1 SEP + Ni | • 1 SEP |
| • 1 SEP + Ni + MgO | • 1 SEP + MgO |
| • 1 SEP + Ni + TiO ₂ | • 1 SEP + TiO ₂ |

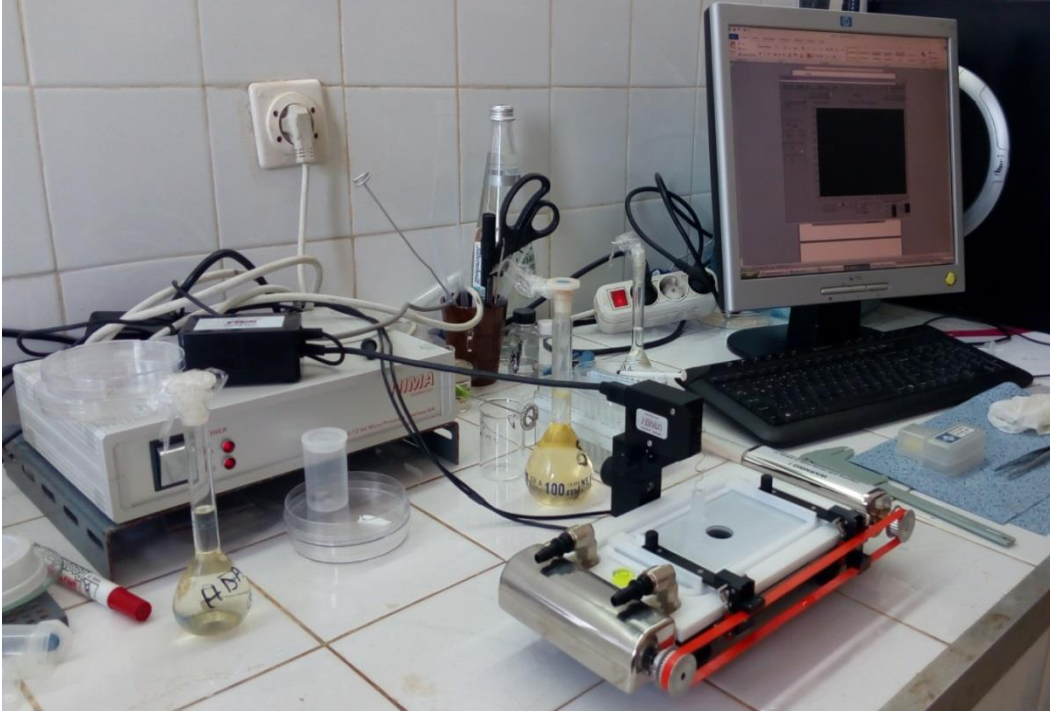
Bu numunelerden 0.015g tartılıp 5mL PSU polimer çözeltisine eklendikten sonra 50°C' de manyetik karıştırıcı ile ve tamamen homojen bir karışım elde etmek için karıştırılmıştır. Daha sonra membran dökme yöntemleri kullanılarak membranlar dökülmüş ve karakterizasyonlarda kullanılacak olanlar kurutulmuştur.

Metal oksit nanopartikül modifiye sepiyolitler, tüm membranlarda %0.005 olacak şekilde ayarlanmıştır. Nanopartikül olarak magnezyum oksit (MgO, 100nm), titanyum oksit-TiO₂ (TiNP, 10-30nm) kullanılmıştır. Membran çözeltilerin hazırlanmasında polimer, nanopartikül miktarları, sepiyolit miktarları ve solvent oranları sabit tutulmuş, sepiyolit katkıları değiştirilmiştir.

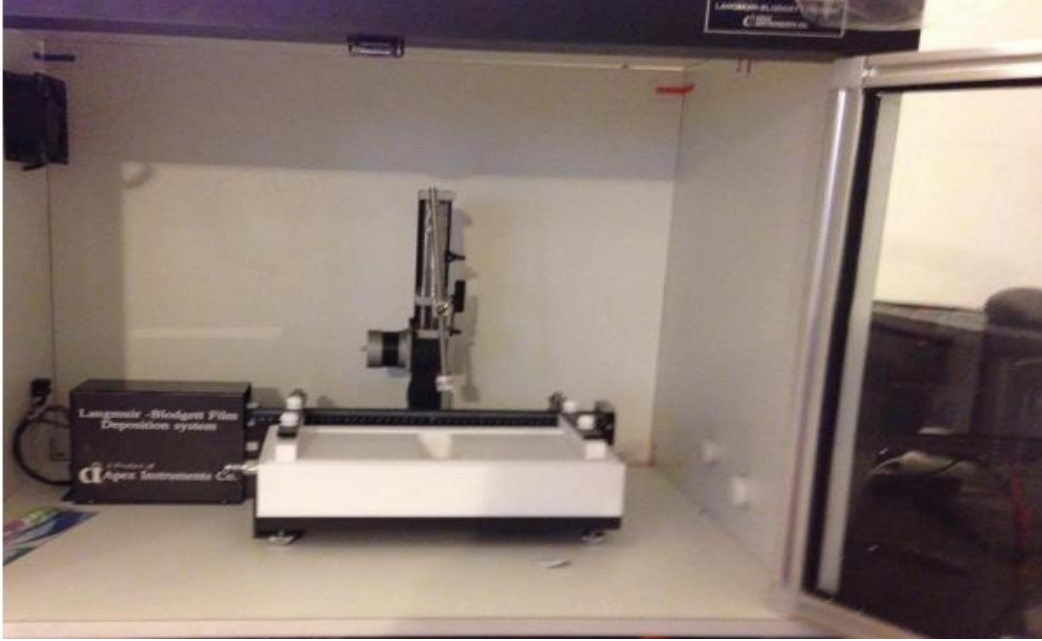
3.2.15 LB İnce Film Hazırlaması ve Membran Yüzeyini Kaplama Çalışmaları

LB ince filmlerin hazırlanmasında NIMA Langmuir Blodgett (Şekil 15) ve hazırlanan filmlerin membran yüzeyinde biriktirilmesinde Şekil 16' da gösterilen APEX Instruments Langmuir Blodgett Film Deposition sistemi kullanılmıştır. Ölçümlerde ilk olarak, ince film üretim teknesi kloroform ve etilalkol ile aşamalı olarak temizlendikten sonra çift distile su ile yıkanmıştır. Yıkama işlemi bittikten sonra tekne tekrar alt faz olan saf su veya farklı derişimlerdeki sepiyolit dispersiyonu ile doldurulmuştur. Faz yüzeyinin temizliği basınç sensörü yardımı ile kontrol edilir. Temizlik kontrolleri basınç sensörü yardımıyla açık, kapalı ve hareketli bariyerlerle yapılır, gerekirse temizlik yenilenir, kesinlikle emin olduktan sonra deneysel çalışmaya geçilir. Yüzey kontrolü sağlandıktan sonra bariyerler yüzeyde maksimum alan sağlayacak şekilde açılarak üst faz su yüzeyine serpilir. Çözücünün buharlaşması için yaklaşık 15 dakika beklenir. Çözücü buharlaştıktan sonra hareketli bariyerler çok yavaş bir şekilde 20 cm²/dak sabit hızla

kapatılır. Bariyerler kapandıkça yüzey alanı azalmasıyla birlikte yüzey basıncı artar. Elde edilen yüzey basıncı-alan değerlerinden, izoterm grafiği .text dosyası olarak kaydedilir.



Şekil 15. NIMA Langmuir Blodgett cihazı



Şekil 16. APEX Instruments Langmuir Blodgett Film Deposition sistemi

Membran yüzeyine hazırlanan LB ince filmin biriktirilmesi daldırma yöntemiyle (dip-coating) olmaktadır. LB ince film üretim teknesinin tam orta kısmında bulunan katı yüzey tutucusuna cam lamel üzerine yapıştırılan membran yerleştirilmiştir. Bu sayede gergin membran yüzeyi nin daldırma küvetinde sabit durması sağlanmıştır. Su yüzeyinin temizliği sağlandıktan sonra bariyerler maksimum konumda açılarak üst faz çözeltisi su veya sepiyolit dispersiyonu yüzeyi üzerine serpilmiştir. 15 dak çözücünün buharlaşması beklenir. Çözücünün buharlaşması sonucu üretimin gerçekleşeceği basınç değerini elde edebilmek için 30 cm²/dak hızla hareketli bariyerler belirlenen basınç değerine ulaşınca kadar sıkıştırılır. Belirlenen basınç değerine ulaşıncaya hareketli bariyerler üretim basınç değerini sabit tutmaya devam ederken, daldırılan membran otomatik olarak 30 cm²/dak hızla yukarı doğru çekilerek transfer işlemi gerçekleştirilir.

3.2.16 Membran Karakterizasyonu

Hazırlanan membranların karakterizasyonunda, membran yüzeylerinin hidrofobikliğinin belirlenmesi amacıyla temas açısı analizleri gerçekleştirilmiştir. Temas açısının ölçülmesinde, yaygın olarak kullanılan Sessile damla yöntemi ile ölçümler gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemde, membran numuneleri sabit oranlarda kesilmiş ve cihazın iğne haznesine doldurulan ultra saf su ile numune yüzeyine damlatılmıştır. Analiz, yüzey ile ultra saf su damlası arasındaki temas açısı, temas çapı ve katı yüzeydeki damlanın yüksekliği bir optik mikroskop tarafından görüntülenen, dijital optik ve şekil tanımlayıcı programlar ile desteklenen bilgisayarlı gonyometre de yapılmıştır. Por çapı analizi Quantachrome Porometer 3G cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan membranların polimer kompozitlerinin bir kısmı viskozite ölçümleri için ayrılmıştır. Viskozite ölçümleri, AND marka Vibro-viscometre SV-10 cihazında gerçekleştirilmiştir. Membranların morfolojik karakterizasyonu FEI Quanta FEG 200 marka elektron mikroskobu ile yapılmıştır. Elektron mikroskobu ile görüntülerine bakılmadan önce, altın-palladyumla numuneler 3-4 nm civarı kaplanmıştır. Kaplama işlemi Quorum SC7620 marka cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Görüntüler yüksek vakum yerine düşük vakum altında alınmıştır. Membran kompozitinin yapısal analizi FTIR spektroskopisi (Perkin Elmer Spectrum 100) ile mekanik dayanımları ise Dinamik Mekanik Analiz Cihazı (DMA, SII Exstar DMS 6100) cihazında incelenmiştir. DMA grafiklerinden gerilme direnci, kopma anında yüzde uzama ve Young's Modülü değerleri hesaplanmıştır.

3.2.17 Membran Geçirimsellik Deneyleri

Filtrasyon deneylerinde Sterlitech marka basınç sürücülü, çapraz akış hızı yaratmak için manyetik balıkla sürekli karıştırmalı filtrasyon hücresi kullanılmıştır (Şekil 17). Ultrasaf distile su sistemden dikey akışlı olarak geçmesine rağmen, membran yüzeyinde karıştırıcı olduğu

için yatay akışlı prensibine uygun olarak çalışmaktadır. Permeabilite ölçümlerinde de kullanılan filtrasyon sisteminin üretici firma tarafından verilen teknik özellikleri:

Membran çapı: 49mm

Aktif membran alanı: 14.6 cm²

Hacim: 300mL

Maksimum basınç: 69 bar

Maksimum sıcaklık: 1210°C

Azot gazı kullanılarak membran hücresine basınç uygulanmaktadır. Azot tüpü üzerinde bulunan basınç ayar vanası, sistem ilk çalıştırıldığında tamamen açık durumda bırakılarak membran hücresindeki basıncın sıfır olması sağlanmaktadır. Sonra vana istenilen basınç ayarına ulaşılan kadar kısılmaktadır. Deneye başlamak için istenilen basınç değerinde sistemin kararlı konuma gelmesi beklenmektedir. Süzüntü akımı dijital terazi üzerine konulan bir beherde toplanmaktadır. Zamana karşı süzüntü miktarı bilgisayarda kaydedilmektedir. Membran yüzey alanı ve zamana karşı süzüntü miktarı dikkate alınarak akı değeri hesaplanmaktadır.



Şekil 17. Filtrasyon sistemi düzeneği.

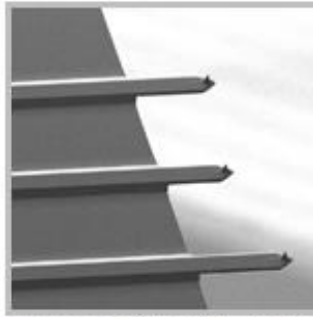
Süzüntü akımının debisini belirlemek için PRECISA 6200D marka 0. 1 gr hassasiyetli dijital terazi kullanılmıştır. Süzüntü akımı terazi üzerine yerleştirilen kaptaki biriken su miktarı, ağırlık cinsinden okunmuştur. Elde edilen bu veriler (J) ile ifade edilmekte, suyun yoğunluğunu 1000 kg/m³ ve membranın efektif alanı 0.0146 m² olarak akı değeri,

$$J = V / (A \cdot T) \quad (5)$$

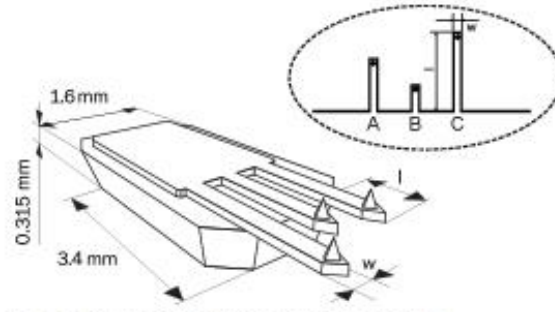
Bu formülden akı (J) ($L/m^2 \cdot \text{saat}$), V toplam süzüntü hacmi, A membranın efektif alanı, T zaman aralığı üzerinden hesaplanmaktadır. Bu şekilde, akıda meydana gelen değişim anlık olarak izlenebilmiş ve membrandaki kararlı hal buna göre tespit edilebilmiştir.

3.2.18 AFM Destekli Karekterizasyon

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM, Park System marka, XE70 model) kullanılarak proje kapsamında sepiyolit liflerinin görüntülenmesi, liflerin tane boyutu tesbiti ve membran yüzeyleri üzerinde kaplamalı ve kaplamasız örnek yüzeylerinin yüzey pürüzlülükleri (roughness) tesbit edilmiştir. AFM görüntüleri temaslı tarama (contact mod-AFM) modunda, NSC36 Cr-Au kaplamalı (MIKROMASCH marka) kantilever (Şekil 18) kullanılarak 0.5 Hz hızda taranarak alınmıştır. Çalışmalarda, konik şekilli tip çapı 10 nm olan 0.6 N/m yay sabitine (spring constant) sahip silikon kantiliverler kullanılmıştır. Görüntüler daha sonra XEI (Park System Inc., version 1.7.1.) görüntü analizi programı yardımıyla işlenmiş, liflerin tane boyutu tesbiti ile yüzeylerin yüzey pürüzlülükleri (roughness) tesbit edilmiştir.



SEM image of 3 cantilevers on chip (NSC35/36 series)



Schematic drawing of 3 cantilevers on chip

Şekil 18. AFM karekterizasyonda kullanılan uç ve kantilever

Sepiyolit liflerinin AFM görüntülerinde, AFM numuneleri hassas bir şekilde hazırlanmıştır. Taze açılmış mika yüzeyine 10 mg sepiyolit/L olacak şekilde ölçümü istenen sepiyolit örneğini içeren dispersiyondan 1 mL damlatılmış ve petri kabında bir gece kurumaya kurutulmuştur. Ardından azot gazı geçirilerek yüzeyin süpürülerek nihai kuruluğu sağlanmıştır. Membran yüzeylerinin yüzey görüntülerinde ise hassas bir şekilde membran tabakasından kesilen örnek, temiz yeni açılmış cam lamel üzerine çift taraflı bir band yardımıyla yapıştırılmıştır. Ölçümler cam lamelin bir metal disk üzerine çift taraflı band yardımıyla yapıştırılmasıyla kullanılabilir hale gelmiştir. Doğrudan yüzey kuvveti ölçümlerinde ise, Şekil 16' daki kantileverlerle temaslı taramalı olarak numune yüzeyinin taranmasının ardından seçilen çok sayıda noktalar için ölçümler alınmıştır. Her bir numune yüzeyinde en az 20 farklı noktada 3' er adet tekrarlar yapılan en az 30 adet kuvvet-mesafe grafiği XEI programında işlenmesi sonucunda adhezyon kuvvetleri ölçülmüştür.

3.2.19 Temas Açısı Ölçümleri ve Serbest Yüzey Enerjisi Hesaplamaları

Membran yüzeylerinin hidrofilik/hidrofobikliğinin belirlenmesi amacıyla temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Temas açısının ölçülmesinde, yaygın olarak kullanılan Sessile damla yöntemi, dijital optik ve şekil tanımlayıcı programlar ile desteklenen bilgisayarlı gonyometre (Data Physics, Inc.) sisteminde SCA70 yazılımında veri analizi yapılarak uygulanmıştır. Bu yöntemde, membran numuneleri hasas bir şekilde sabit oranlarda kesilmiş, cam lameller üzerine yapıştırılmış, ardından ölçümlere geçilmiştir. Ölçümlerde, yüzey ile ultra saf su damlası arasındaki temas açısı ardından farklı yüzey enerjisi bileşenlerine sahip diiodomethane, formamid ve etilenglikol sıvılarının damlalarıyla da serbest yüzey enerjisi hesaplamaları Eşitlik 6-10 yardımıyla yapılmıştır. Tablo 7' de hesaplamalarda kullanılan sıvılara ait yüzey enerjisi bileşenleri verilmektedir.

Lifshitz- van der Waals etkileşimlerini ve van Oss (1994) teorisi temel alınarak;

$$(1 + \cos\theta)\gamma_L = 2 \left(\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+} \right) \quad (6)$$

ve

$$\gamma_S = \gamma_S^{LW} + \gamma_S^{AB} = \gamma_S^{LW} + 2\sqrt{\gamma_S^+ \gamma_S^-} \quad (7)$$

$$\Delta G = \Delta G^{LW} + \Delta G^{AB} \quad (8)$$

$$\Delta G^{LW} = -2 \left(\sqrt{\gamma_S^{LW}} - \sqrt{\gamma_w^{LW}} \right)^2 \quad (9)$$

$$\Delta G^{AB} = -4 \left(\sqrt{\gamma_S^+} - \sqrt{\gamma_w^+} \right) \left(\sqrt{\gamma_S^-} - \sqrt{\gamma_w^-} \right) \quad (10)$$

burada γ_i^{LW} , Lifshitz-van der Waals bileşenin serbest yüzey enerjisi, Lewis asit-baz bileşenleri; γ^+ , elektron acceptor, γ^- , elektron donör parametreleridir. Eşitlik 6-10' da ifade edilen ΔG ise Gibbs serbest enerjisi olup yüzeyler arası etkileşim enerjisidir. Giese vd. (1998)' e göre, yüzeyler arası etkileşim enerjisi değeri pozitif değere sahipse hidrofiliktir ve birbirini iterken, negatif olması ise hidrofobik yüzeylerin birbirini çekmesi nedeniyledir.

Tablo 7. Kullanılan sıvıların serbest yüzey enerjisi bileşenleri

Sıvılar	γ^{LW}	γ^+	γ^-	γ^{AB}
Su	21.8	25.50	25.50	51.00
etilenglikol	29.00	1.92	47.00	19.00
formamid	39.00	39.6	2.28	19.00
diiodometan	50.80	0.00	0.00	0.00

4. BULGULAR

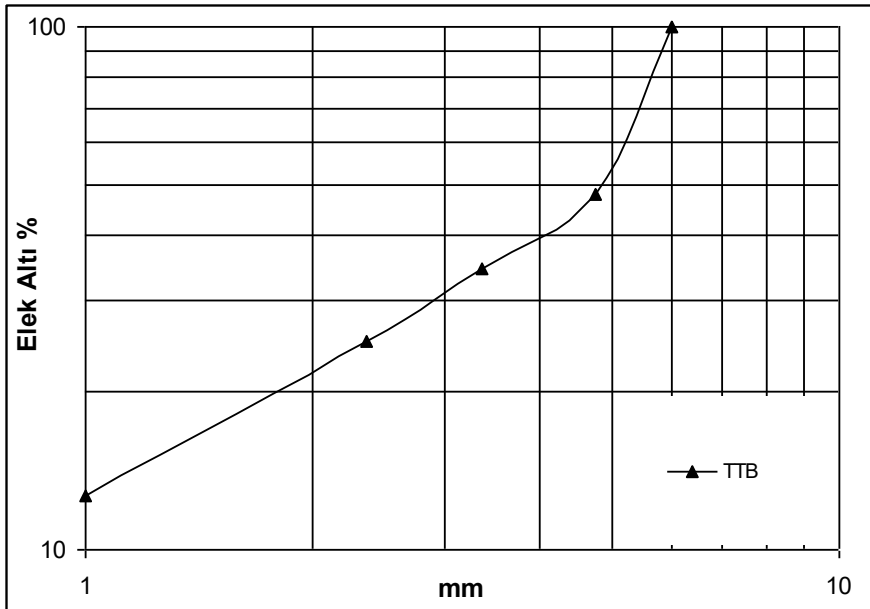
Proje başlıca üç aşamadan meydana gelmektedir. Proje sayesinde, sepiyolit nanolifleri üretilerek, üretilen nanoliflerin kompozit membran üretiminde kullanılması ve son olarak nanoliflerin LB ince filmlerinin membran yüzeyinde biriktirilmesi incelenmiştir.

4.1 Sepiyolit Zenginleştirilmesi, Liflerinin Dağıtılması ve Karakterizasyonu

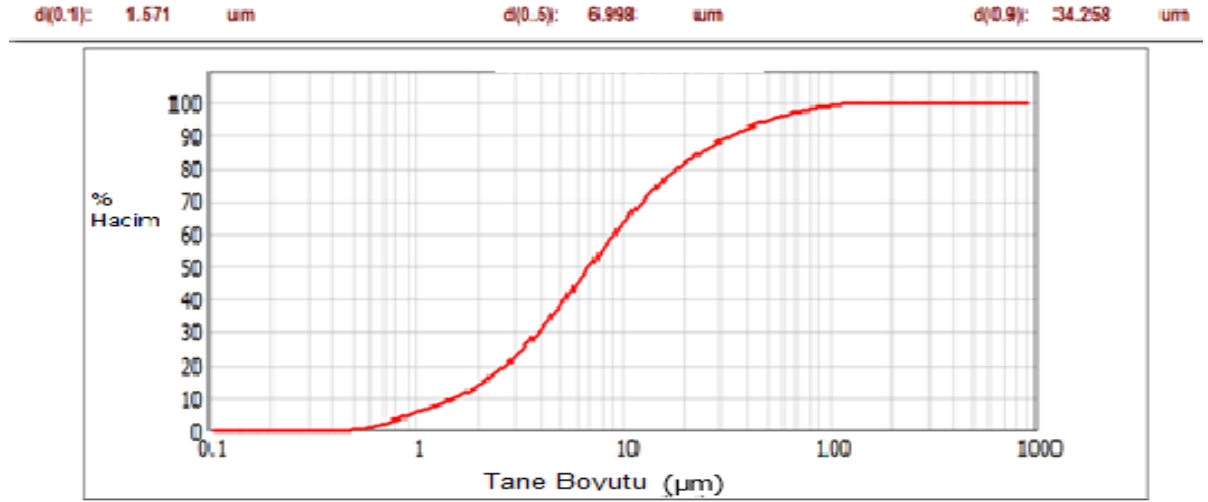
Bu kapsamda projede, tüvenan sepiyolit örneğinin temini, boyut küçültme işlemlerine tabi tutulması ve fiziksel, kimyasal, mineralojik özellikleri ile sepiyolit reolojik özellikleri ile lif boyutu tespitine yönelik karakterizasyon çalışmaları, asit işleme kimyasal zenginleştirme çalışmaları, organik ortamda dağıtma ve havalı kolon çalışmaları yapılmaktadır. Bölüm 3.1 dahilinde Tablo 4' de kimyasal analizi, Tablo 5' de Şekil 8' deki X-ray difraksiyonlarından hareketle mineralojik incelemeleri verilen sepiyolit örneklerine ait bulgular aşağıdadır.

4.1.1 Boyut Dağılımlarının Belirlenmesi

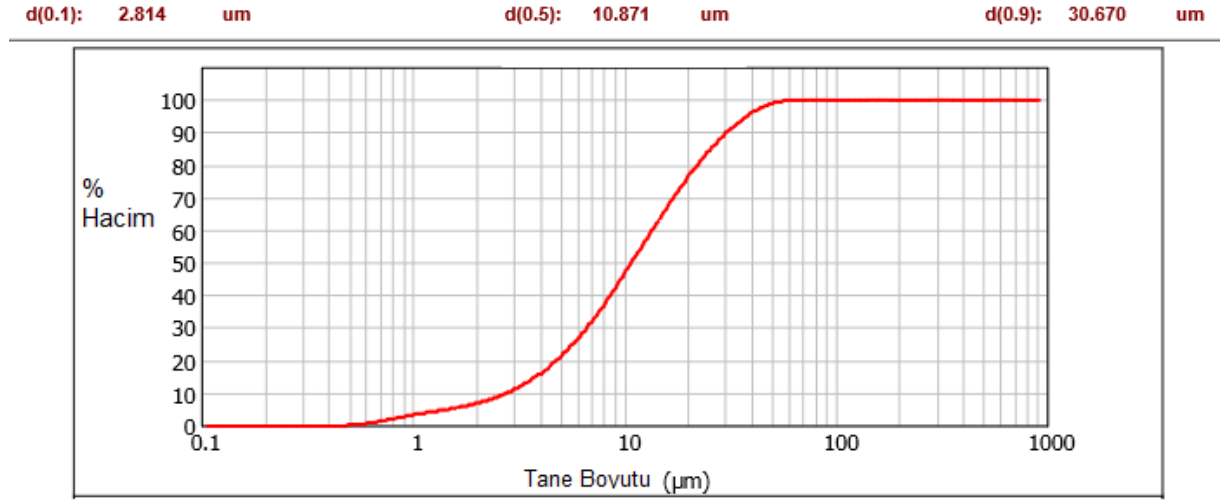
Hazırlık çalışmalarında iki kademeli kırma sonucu tamamı 6 mm altına indirilen tüvenan sepiyolit nihai boyut dağılımları; 4.76, 3.35, 2.36 ve 1.00 mm elek serisi seçilerek kuru yöntemle belirlenmiştir. Elek analizi sonuçları, Şekil 19' da verilmektedir. Yüksek hızlı mekanik karıştırma (maksimum 21000 Dev/dak) ile sulu ortamda dağıtılan %3 katı oranındaki SG sepiyolit tane boyutu Şekil 20' de, % 0.1 katı oranında hazırlanarak dağılmış, bir mezura alındığı halde 6 saat boyunca çökmemiş LB kaplama çalışmasında kullanılan liflerin tane boyutları Şekil 21-22' de verilmektedir. Şekil 23 ticari sepiyolite ait boyut dağılımıdır. Bu boyut ölçümlerinde Malvern marka boyut ölçüm cihazından yararlanılmıştır.



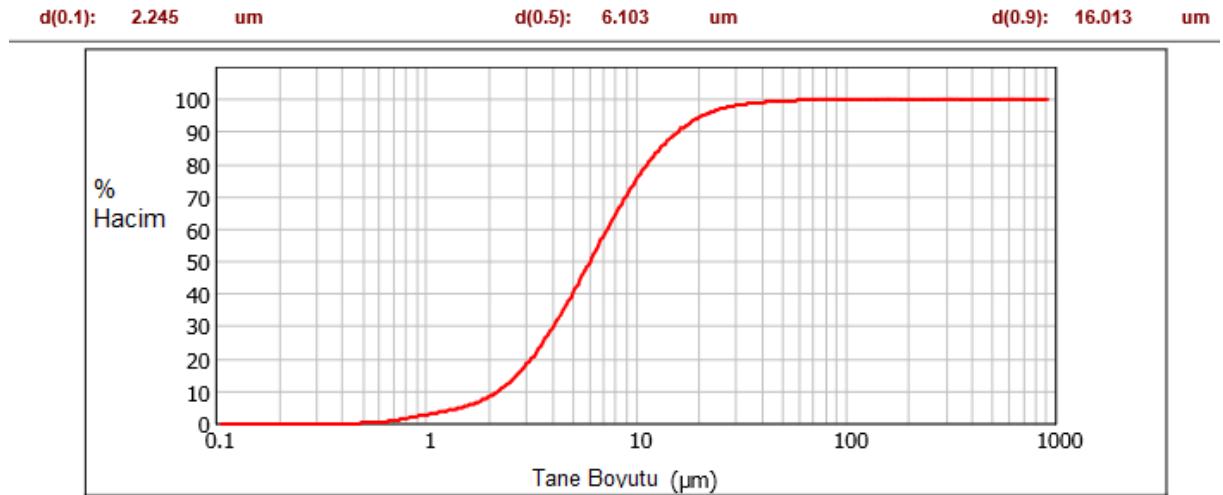
Şekil 19. SS sepiyolit örneğine ait iki kademeli kırma işlemi sonrasındaki boyut dağılımı



Şekil 20. Lif kümeleri dağıtılmış tüvenan SG sepiyolit boyut analizi

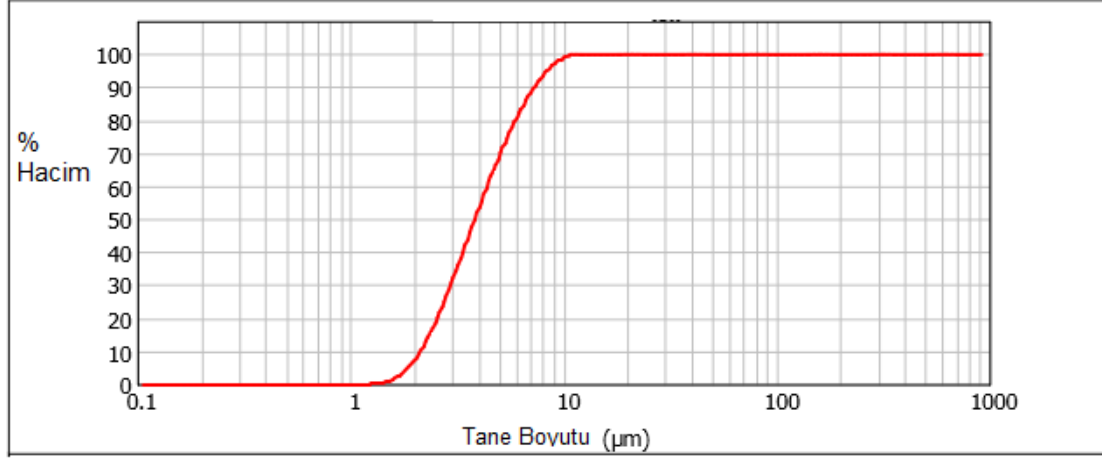


Şekil 21. LB kaplamalarda kullanılan SS sepiyolite ait tane boyutu dağılımı



Şekil 22. LB kaplamalarda kullanılan SG sepiyolite ait tane boyutu dağılımı

d(0.1): 2.134 um d(0.5): 3.845 um d(0.9): 7.310 um

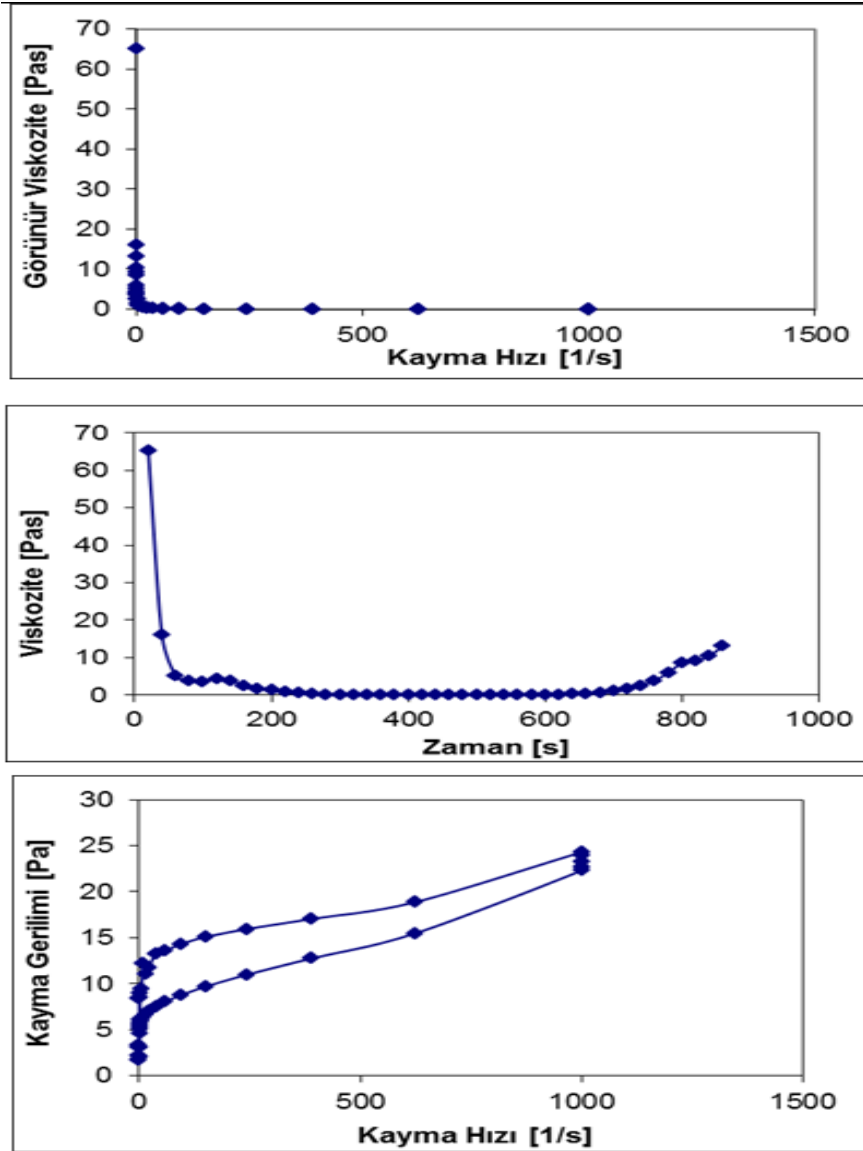


Şekil 23. LB kaplamalarda kullanılan ticari sepiyolite ait tane boyutu dağılımı

4.1.2 Sepiyolit Dispersiyonlarının Akış Davranımının Tesbiti

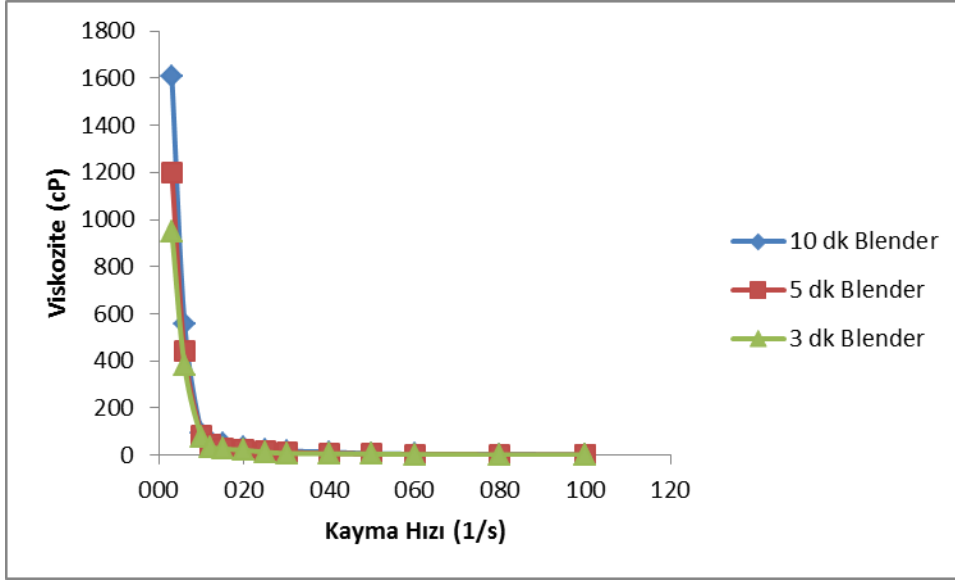
Reolojik ölçümlerin yapıldığı çalışmalar, literatürdeki veriler doğrultusunda 30 g katı/L değerinde hazırlanan süspansiyonlar üzerinde gerçekleştirilmiştir. Süspansiyonların hazırlanması için sepiyolit yapısını teşkil eden lif kümelerinin dağılmasını ve jelleşmesini en iyi şekilde sağlayabilmek amacıyla yüksek devirli (maksimum 21.000 dev/dak) laboratuvar ölçekli mekanik karıştırıcı kullanılmış ve Şekil 24’ de gösterilen kayma hızı-görünür viskozite, görünür viskozite-süre ve kayma hızı-kayma gerilimi değişim grafikleri elde edilmiştir. Görünür viskozite değerleri düşük kayma hızlarında yüksek değerler sergilemekte, kayma hızı arttıkça düşüş göstermekte ve nispeten yüksek kayma hızlarında ise stabil olmaktadır. Görünür viskozite değerlerinin, düşük kayma hızlarında ani düşüşü ve zamanla viskozitede azalmasının sepiyolit süspansiyonlarının tiksotropi özelliğine sahip olduğuna işaret etmektedir. Ayrıca, reogramlarda gidiş ve gelişler arasındaki farkın büyüklüğü sonucu gözlenen alanların büyüklüğü tiksotropi derecesine belirttiğinden, SS sepiyolit nispeten geniş bir alanı vermesi, tiksotropisinin yüksekliğini göstermektedir.

Açık sarı renkli SS sepiyolit örneğinin viskozite davranımı sepiyolit içeriğine ve fiber yapısına bağlı olurken, gri renkli SG sepiyolit örneği gerek görünümü, gerekse hafifliği gibi fiziksel özelliklerinin yanı sıra akış davranımı üzerinden reometrede yapılan viskozite ölçümlerine bakıldığında (Şekil 25), asit ile kimyasal zenginleştirme çalışmalarında farklılıkların daha hızla ortaya konabileceği daha uygun bir sepiyolit örneği olacağı düşünülmüş, bu nedenle çalışmalara, çalışmalara gri örnek ile devam edilmiştir. SG sepiyolitinin viskozite davranımını tesbit edebilmek adına %3 katı-sıvı oranında hazırlanan dispersiyonlar yüksek hızlı karıştırıcı da farklı sürelerde tutularak, jel oluşumları öncelikle incelenmiştir.



Şekil 24. % 3 PKO'da hazırlanan sepiyolit süspansiyonlarının a. Görünür viskozite-kayma hızı değişimi, b. zamana bağlı viskozite değişimi, c. kayma gerilimi-kayma hızı reogramı ve tiksotropiklik derecesi

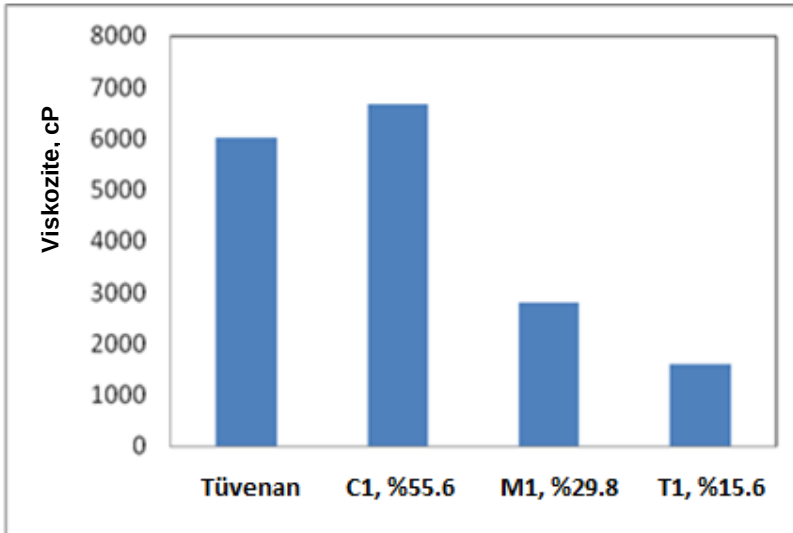
Şekil 25' de gösterildiği karıştırma süresinin jel oluşumu üzerindeki etkileri incelenmiştir. Farklı sürelerde dağıtmaya tabi tutulan sepiyolit fiber yapısının en iyi 10 dak sonrası dağıldığı tespit edilmiştir. Bundan sonraki asitlerle uygulanacak işlemlerde hazırlanan sepiyolit 10 dak mekanik dağılmaya tabi tutulduktan sonra asidik çözeltilere % 3 katı oranında ilave edilmesine karar verilmiştir. Ancak liflerinin görüntüleri AFM altında taranarak incelendiğinde, beklenen aksine SG örneklerinde düzensiz yapıların fazlalığı ve lif uzunluğunun beklenin altında kısa olması, fiberlerin net ortaya konamaması nedenleriyle SS örneği için, asit ile kimyasal zenginleştirme çalışmaları tekrarlanmıştır.



Şekil 25. % 3 katı oranında hazırlanan SG sepiyolit süspansiyonlarının karıştırma süresine göre görünür viskozite-kayma hızı değişimi

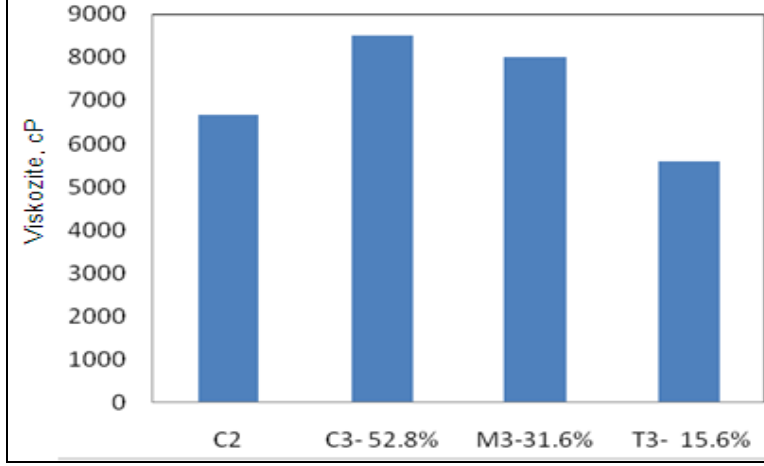
4.1.3 Gravite Zenginleştirme Çalışmalarına Ait Sonuçlar

Cevher hazırlama yöntemlerinden olan eşiksiz Mozley masasının sepiyolit gibi kil minerallerinde kullanımı gravite zenginleştirme çalışmaları kapsamında incelenmiştir. Bu amaçla, 5mm' den daha küçük tane boyutundaki tüvenan SS sepiyolit Mozley masasına beslenmiş ve sırasıyla C1, M1 ve T1 ürünleri elde edilmiş, viskozite ölçümleri ile ürün karakterizasyonu incelenmiştir. Şekil 26' da sepiyolit ile birinci kademe Mozley masası ürünlerinin viskozitelerinin ve ürün fraksiyonlarının dağılım yüzdeleri gösterilmektedir. Sepiyolit viskozitesi 6000 cP iken birinci kademe konsantresinde % 55.6 ağırlık fraksiyonu ile 6667 cP viskozitede sepiyolit elde edilmiştir.



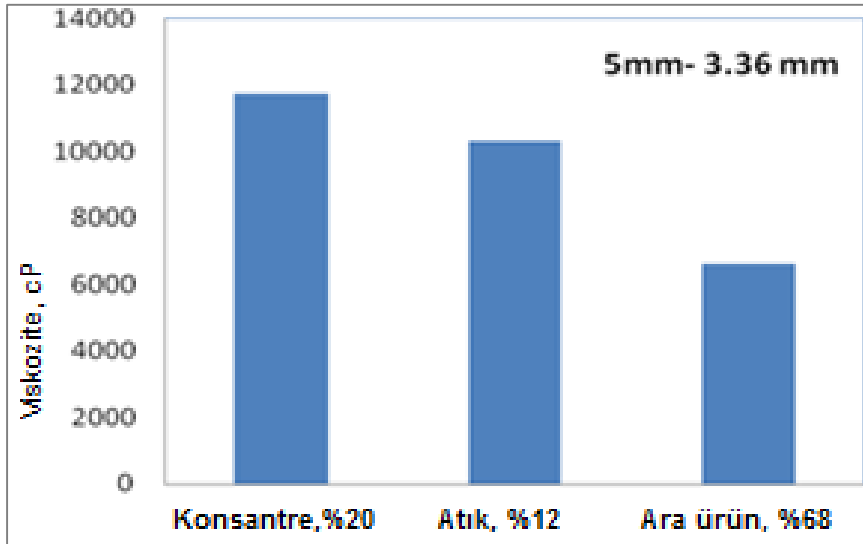
Şekil 26. Mozley masası ayırma ürünlerinin ağırlık fraksiyonları ve viskoziteleri

Sepiyolit liflerinin Mozley masası ile ayırma verimliliğine kurutmanın etkisini incelenmiş, 60°C de kurutulan ürünler tekrar Mozley masasına beslenerek C3, M3 ve T3 ürünleri alınmış, viskozite değerleri Şekil 27’ de gösterilmiştir. Buna göre, iki kademe mozley masası yardımıyla viskozitesi 8000 cP’ den daha yüksek konsantre elde edilebilmiştir.



Şekil 27. Mozley masasına birinci kademe konsantre beslendiğinde elde edilen ikinci kademe ürünlerin viskoziteleri

Mozley masası çalışmalarına, dar tane boyut aralığından beslenen tüvenan sepiyolit ile devam edilmiştir (Şekil 28). Öncelikle tüvenan sepiyolit kuru-eleme ile A serisi (+3.36 – 5 mm), B serisi (+1– 3.36 mm), C serisi (< 1 mm den küçük) şeklinde 3 farklı boyut grubuna ayrılmış, ürünler viskozite ölçümleriyle takip edilmiştir. Mozley masası çalışmalarından, sepiyolit liflerini dar boyut aralığına getirmenin ayırma verimini arttırdığı gözlenmiştir. Beslemenin %20’ si 11700 cP viskoziteli sepiyolit olarak alınırken, ara ürün 6700 cP viskozite ile %68 fraksiyonunda elde edilebilmiştir.

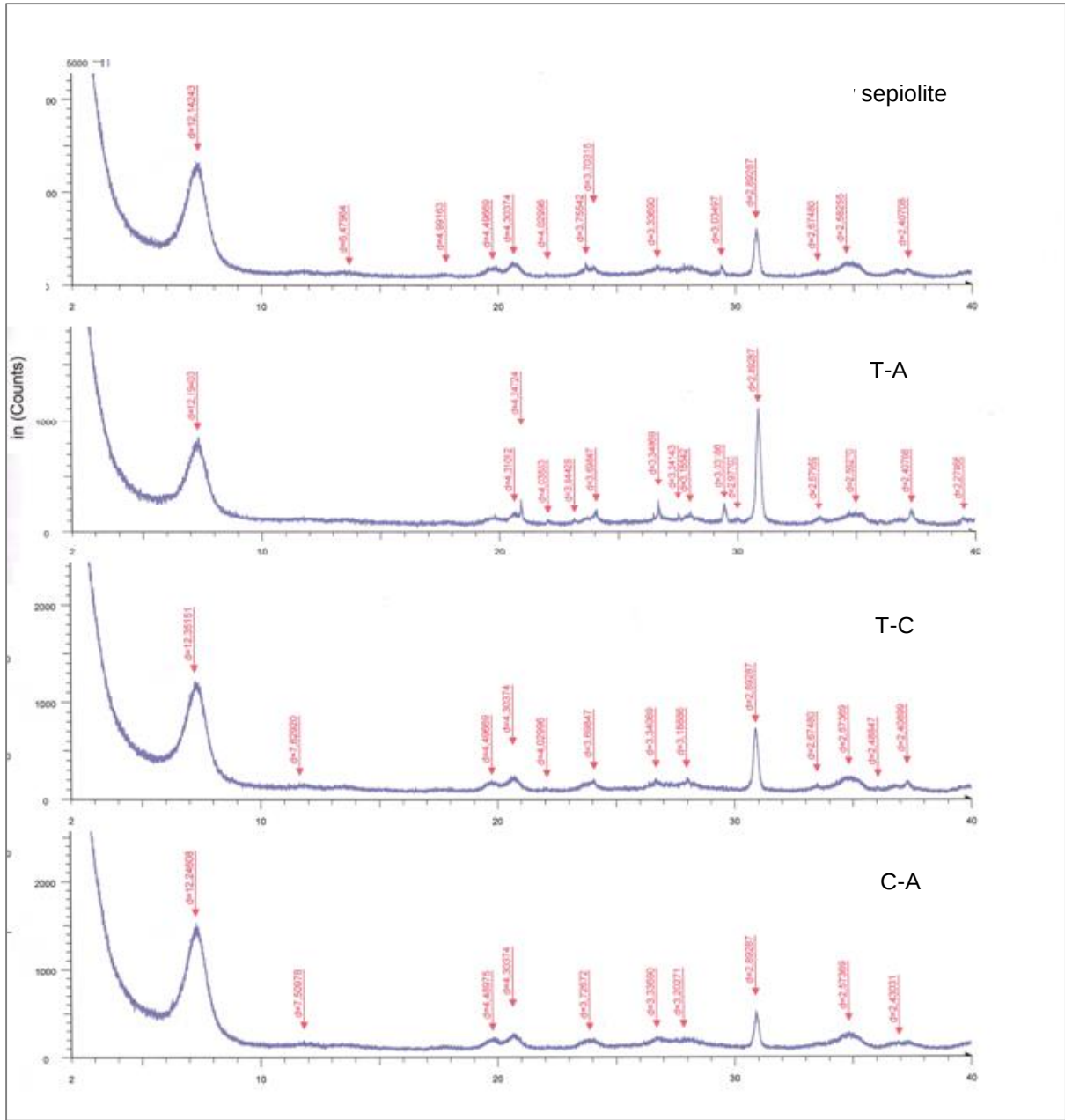


Şekil 28. Mozley masası ürünlerinin dar boyut gruplarındaki viskozite değişimi

Mozley masa ürünlerinin ve masa verimliliği XRD analizleri ile desteklenmiştir. Bu kapsamda alınan XRD difraksiyon paternleri Şekil 29' da gösterilmektedir. XRD paternlerin genel karakteristiğine baktığımızda silika içeriğinin atıkta arttığını buna karşılık konsantride sepiyolit içeriği yükselirken beklendiği gibi silika içeriğinin azaldığı görülmüştür. Bu sonuçlarda da eşiksiz Mozley masasının sepiyolit gibi kil mineralleri için kullanılabilecek hızlı, pratik, ön işlem gerektirmeyen, nano çalışmaları için potansiyel teşkil eden bir zenginleştirme yöntemi olduğu görülmüştür.

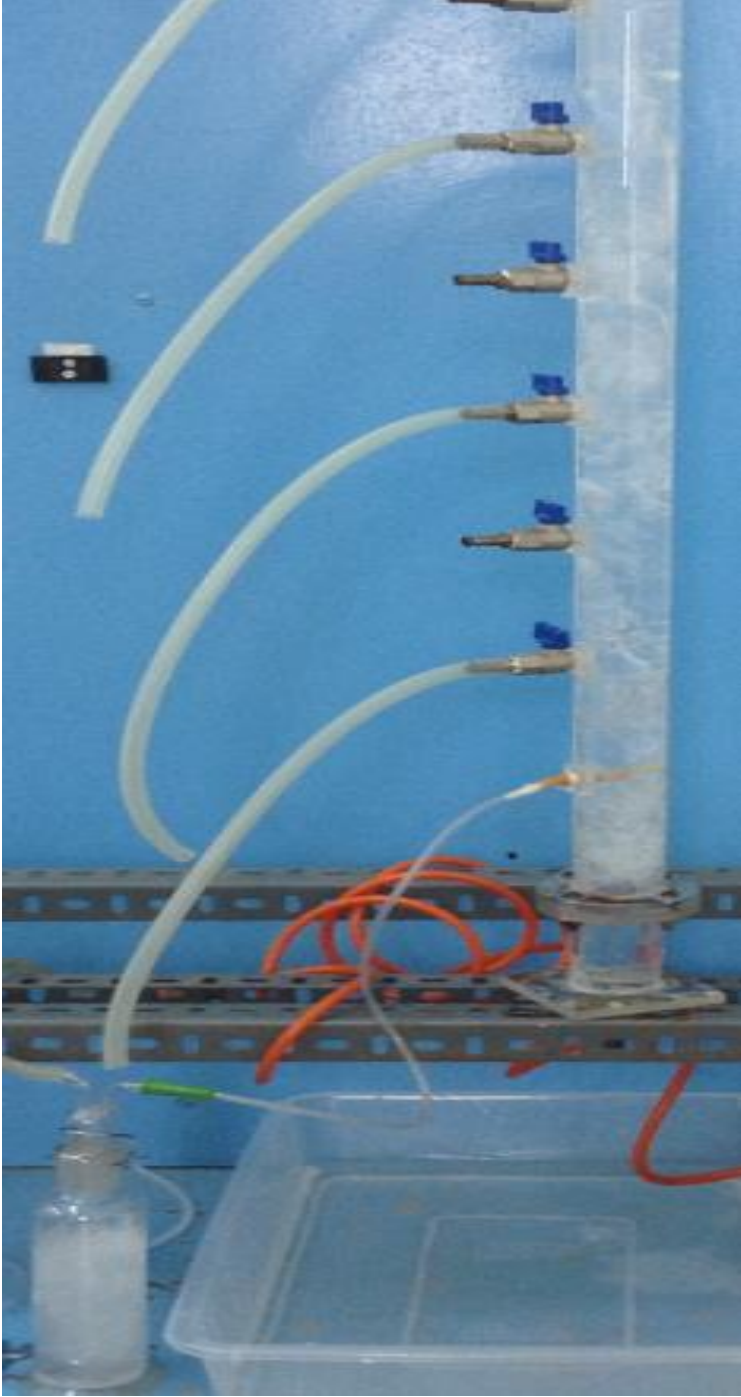
4.1.4 Havalı Akışkan Yatak Ortamında Sepiyolit Liflerini Dağıtma Çalışmaları

Sepiyolit fiber yapılı olması, fiberlerin yüksek karıştırma hızlarında ise üç boyutlu yapılar meydana getirerek dağıtılmasının mümkün olduğu önceki tecrübelerimizden bilinmektedir. Nano boyutta dağıtmanın başarısı doğrudan sepiyolit içeriğinin bir ölçüsü yanı fiberlere zarar vermeden nanoboyuta indirgemek önemli olduğundan, sepiyolit liflerini su ortamında kurutmadan hallaç pamuğu gibi savurabilmek adına ortamdaki hava geçirilmesini hedefleyen havalı akışkan yatak ortamında tanelerin sürekli hareket etmesi, çökmeye müsaade edilmemesi sayesinde ise liflerin alabileceği zarar minimuma indirilmiştir. Şekil 30' da su ortamında kilsiz çalışma ile hava dağılımı ve Şekil 31' de ise sepiyolit örneklerinin çalışma esnasındaki kolon görüntüleri verilmektedir. Kolon çalışmasında açık renkli sepiyolit (SS) ve gri renkli (SG) sepiyolit örneklerinden kolon çalışma süresi boyunca 30 dak, 1 saat ve 6 saat aralıklarla kolonun 5 farklı noktasından örnekler alınmıştır. Kolonun aynı zamanda hidrofob olan malzemenin yukarıya taşınmasına da yardımcı olacağı düşünülmektedir. Hava kolona sabit 6 bar basınçta beslenmiştir. Sepiyolit örnekleri için pH, ORP, iletkenlik ve çökme değerleri incelenerek, elde edilen sonuçlar Tablo 8 ve Tablo 9' da verilmiştir.

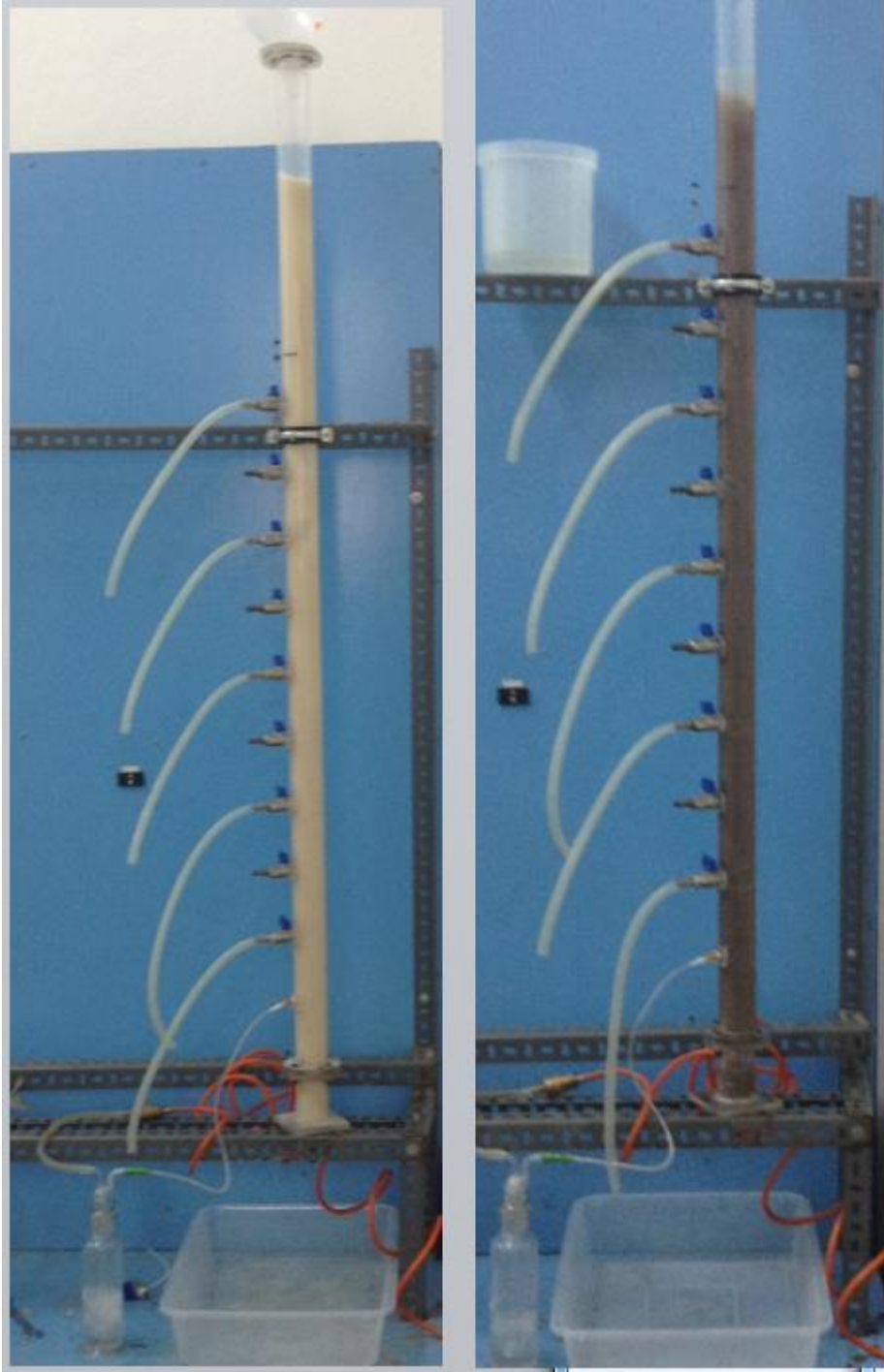


Şekil 29. Seçilmiş Mozley masa ürünlerinin XRD grafikleri

Kolon boyunca malzeme de farklılaşma olduğu tesbit edilmiştir. Bu sonuç, gerek pH ve gerekse çökme deneyleri yanı sıra deney gözlemlerine de dayandırılmıştır. Uzun süre çalışma kararsız koşullara da sebep olmakta, örneğin 45 dak sonra açık renkli örnekte aynı karışmanın temin edilebilmesi hava hızının artırılması gerekmiştir. Örneklerin nanolif potansiyellerinin ortaya konması için atomik kuvvet mikroskobu yardımıyla görüntüleri alınmış, daha sonra görüntüler üzerinden nanoliflerin boyutları tesbit edilmiştir.



Şekil 30. Su dolu kolonda hava kabarcıkları ile sağlanan etkin karıştırma



Şekil 31. SS ve SG sepiyolit liflerinin akışkan yataklı kolonda dağıtılması

Tablo 8. SS sepiyolitın havalı akışkan yatakta zenginleştirme sonuçları

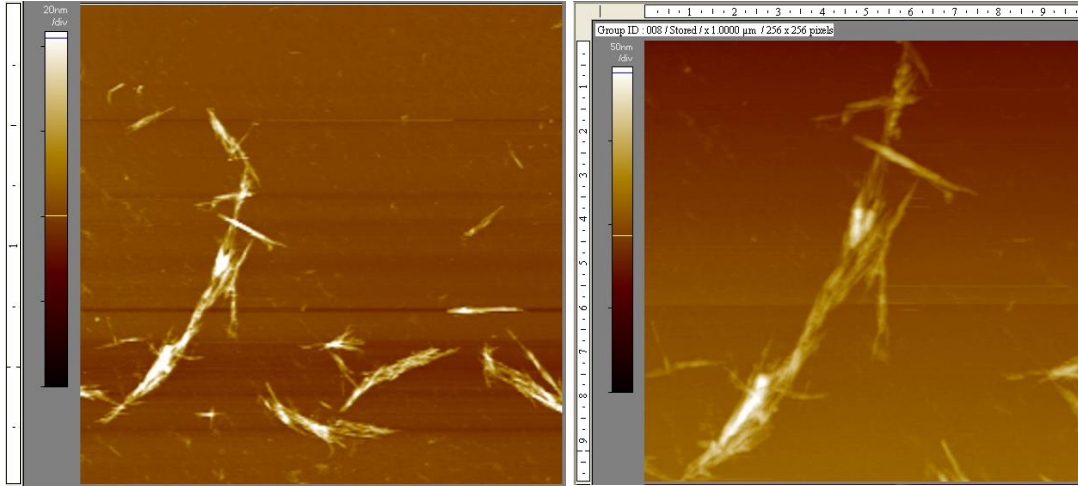
Ad	Karışma	pH	ORP	iletkenlik	çökme, 14h	çökme, 24h	çökme, 48h
SS1	Mikser ve Balık	8,203	219,7	260	0,1	2	4
KOLON SONUÇLARI							
	Karışma süresi, dak	pH	ORP	iletkenlik	çökme, 14h	çökme, 24h	çökme, 48h
SS11	30	8.051	202.1	286	3	8	7
SS12	30	8.18	209.6	283	4	10	10
SS13	30	8.201	218	280	3	9	9
SS14	30	8.224	222.3	269	5	9	8
SS15	30	8.218	221.6	266	3	8	8
SS21	60	8.114	137.8	317	2	6	8
SS22	60	8.043	176.9	267	3	6	9
SS23	60	8.156	174.4	268	3	6	9
SS24	60	8.171	199.5	271	3	6	8
SS25	60	8.23	212.2	268	3	6	8
SS31	120	7.996	169.6	268	4	5	10
SS32	120	8.153	181.6	299	3	7	12
SS33	120	8.191	197.9	269	3	7	10
SS34	120	8.07	209.1	270	3	7	10
SS35	120	8.045	210.1	268	2	7	10

Tablo 9. SG sepiyolitın havalı akışkan yatakta zenginleştirme sonuçları

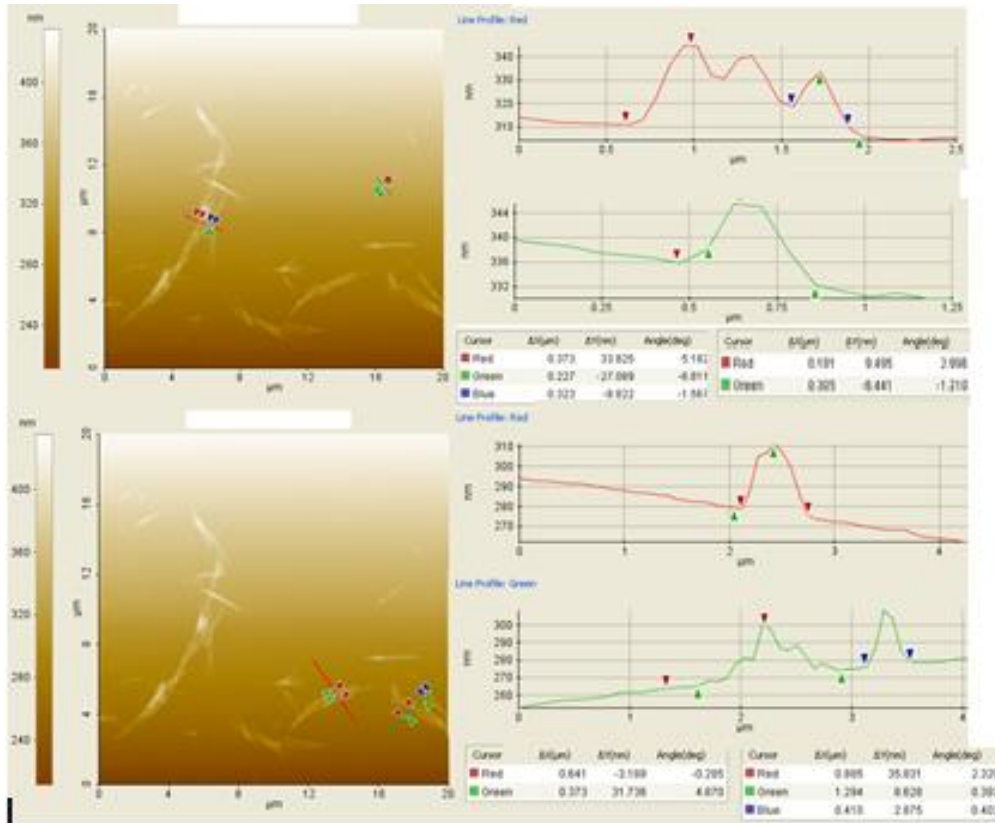
Kod	Karışma şekli	pH	ORP	iletkenlik	çökme, 14h	çökme, 24h	çökme, 48h
SG1	Mikser ve Balık	8.634	150.1	160.2	9	22	28
KOLON SONUÇLARI							
	Karışma süresi, dak	pH	ORP	iletkenlik	çökme, 14h	çökme, 24h	çökme, 48h
SG11	30	7.535	232.1	185	9	11	20
SG12	30	7.864	222.8	196	12	19	20
SG13	30	7.81	217.8	190	14	16	18
SG14	30	7.833	217	184	13	19	18
SG15	30	8.1	218.4	186	12	25	28
SG21	60	7.966	216.7	190	9	22	22
SG22	60	7.906	216.4	188.1	9	18	18
SG23	60	7.95	219	188.7	10	20	22
SG24	60	8.025	220.8	188.3	10	16	20
SG25	60	8.117	217.1	189	10	22	24
SG31	120	7.21	264	194.6	5	24	28
SG32	120	7.512	258.9	190.6	5	22	25
SG33	120	7.831	253.4	193.2	5	30	33
SG34	120	7.995	247.3	192.8	12	23	28
SG35	120	8.032	245.2	194.6	15	27	31

AFM görüntüleri üzerinden nanolif potansiyelinin incelendiği çalışmalar açık sarı renkli (SS) ve gri (SG) olmak üzere iki farklı kil örneği için yapılmıştır.

İlk grup deneyler açık renkli sepiyolit olan SS örneği ile yapılmıştır. Bu ilk grup çalışmalar aynı zamanda besleme dispersiyonu olan sulu ortamda liflerin dağıtılması çalışmalarına ait görüntüleri içermektedir. Kolona beslenen örneğe ait AFM görüntüsü ve bu görüntüden elde edilen nanolif boyutlarının analizi Şekil 32-36' de gösterilmektedir.

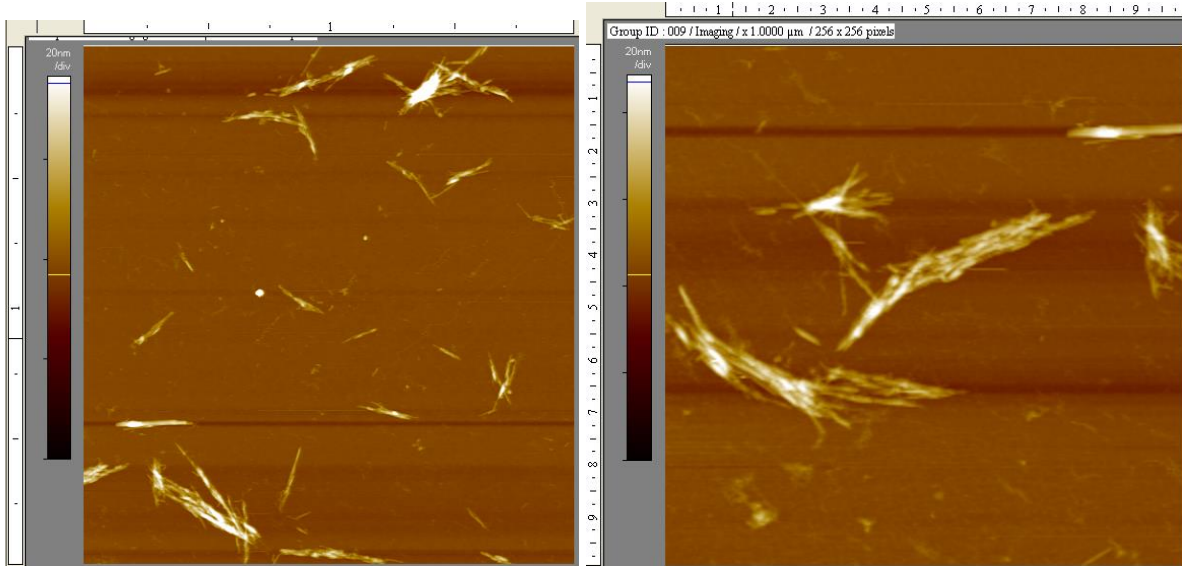


Şekil 32. Yüksek hızla karıştırma sonrası sepiyolit lifleri, 20x20 ve 10x10 μm alan



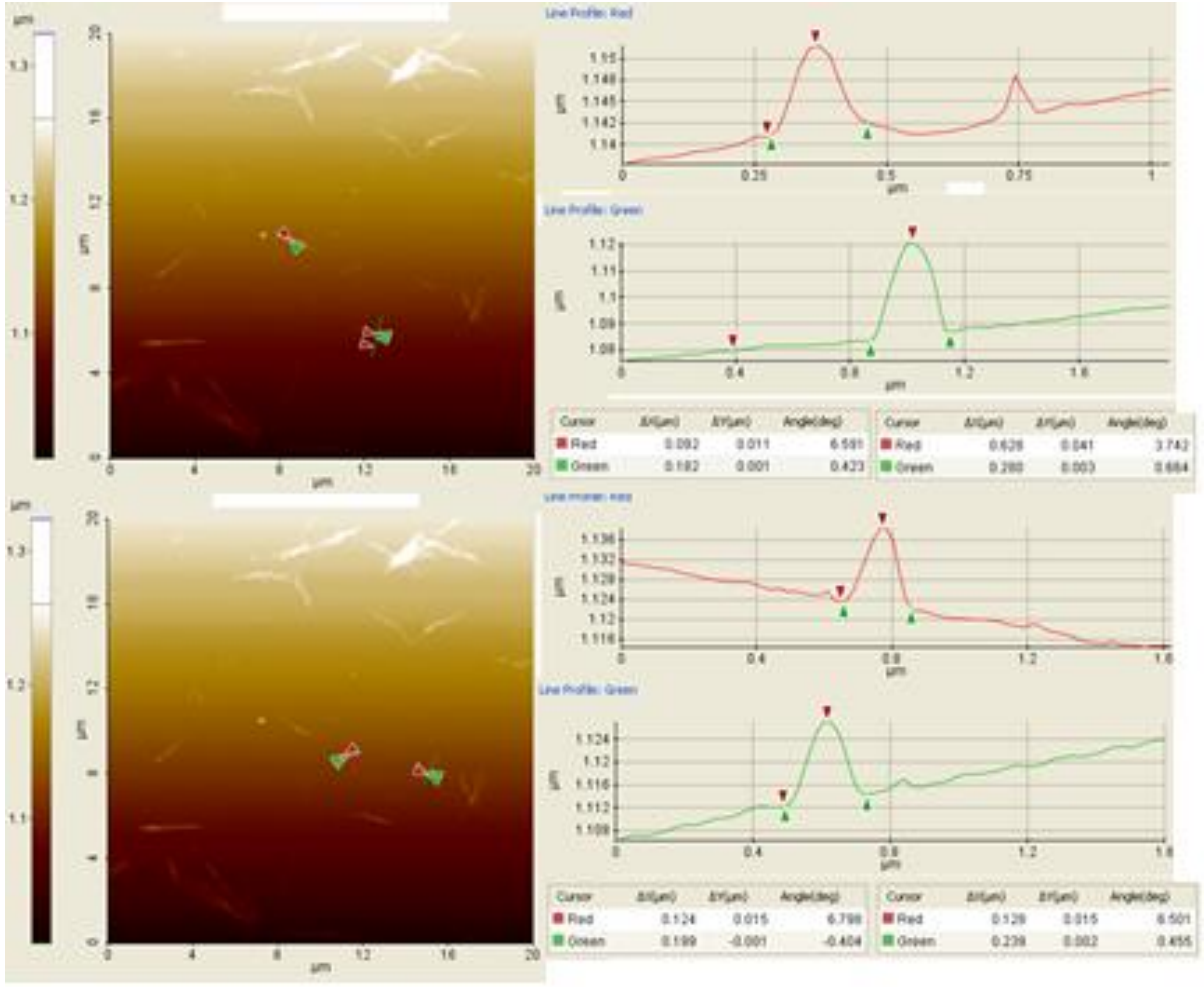
Şekil 33. Yüksek hızla karıştırma sonrası sepiyolit liflerinin boyut dağılımı

10 mikron ve 20 mikron alanlarda tarama sonrası elde edilen görüntülerden sepiyolit liflerinin açıldığı ancak dağıtmanın tam olarak sağlanamadığı, lifsi yapılardan net olarak görülmektedir. Bu koşullardaki sepiyolit liflerinin silindirik olduğu kabul edilirse liflerin enleri ve yükseklikleri eşit olmalıdır ki bu durumda Şekil 33' deki boyutlar üzerinden ilginç bir durum ortaya çıkmaktadır. Şöyle ki, nanoliflerin tam dağılmama durumunda bile boyutların genelde 305-323 nm olduğu, daha irilerin 641 nm veya 1294 nm' lik liflerin çok sayıda demetten meydana geldiği yüzey profillerinden görülmektedir. Silindirik olduğu kabulünün aksine tüm bu nanoliflerin yüksekliklerinin 27-35 nm aralığında değişmesi aslında lifleri birarada tutan kuvvetlerin, dış etkilerle yenilebileceğinin böylece liflerin dağılabileceğini göstermektedir. Bu bulguda havalı akışkan yatakta hava sirkülasyonunun başarılı olabileceğini destekler yöndedir. Şekil 35'de açılmaya başlamış, ancak yeteri kadar dağıtılamamış 1 dak yüksek hızlı karıştırıcı da karıştırılmış, sepiyolit liflerinin 10µmx10µm alanda görünümü verilmektedir. Sepiyolit uzun süreli olarak manyetik balıkla karıştırıldığında dahi Şekil 34-35' de görüldüğü gibi epeyce lifleri dağılmış olsa da yapıda hala demetler mevcuttur. Bu durumda Şekil 35' den nanoliflerin 305-323 nm' den 182-239 nm' ye indiği görülmektedir.

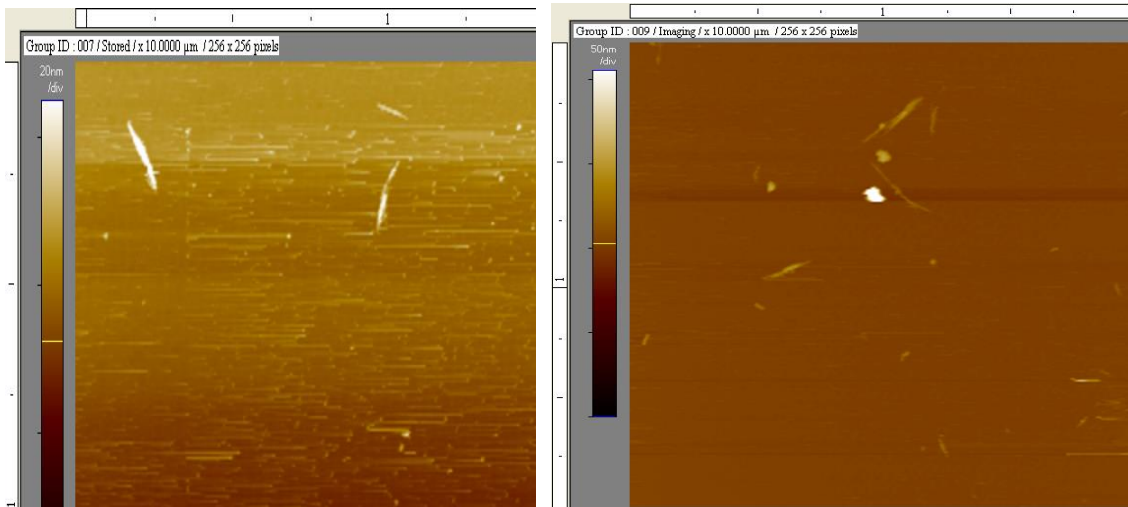


Şekil 34. Açılmaya başlamış, ancak yeteri kadar dağıtılamamış sepiyolit liflerinin 20x20 ve 10 µmx10 µm alanda görünümü

Kolon çalışması sonunda kolonun en üstündeki musluktan alınan en zengin olması beklenen F11 kodlu numuneye ait 20 mikron alandaki AFM görüntüsünden Şekil 36 ve Şekil 37' de görüldüğü üzere oldukça ince saçılımı olarak liflerin yayılması söz konusudur. Liflerin uzunluklarını kaybettiklerini, çok sayıda birbiri üzerine girişim yapan, uç uca tutunan küçük demetlerin bir arada bulunmasından kaynaklandığı görülmüştür.

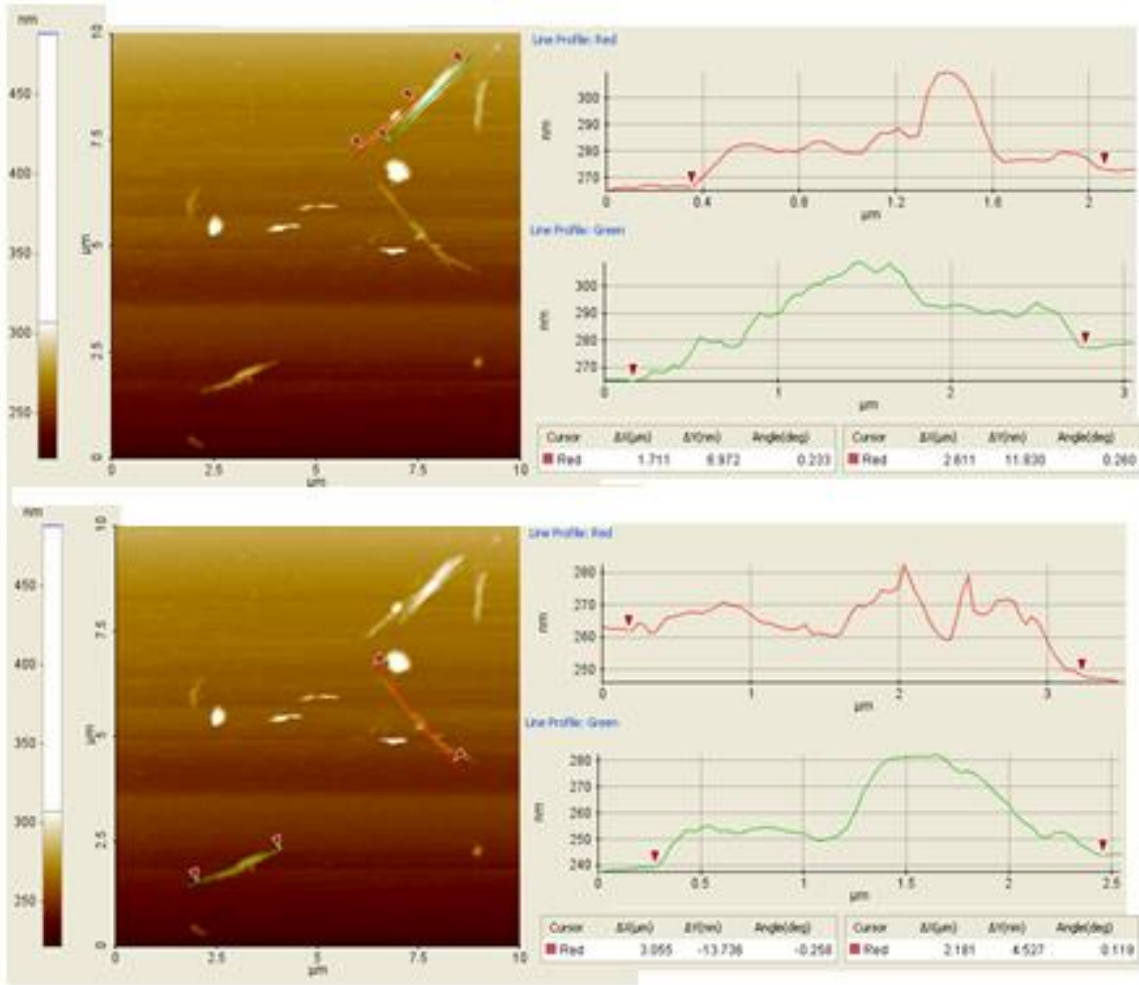


Şekil 35. Uzun süreli karıştırma sonrası işlem görmüş sepiyolite ait farklı nanoliflerin boyutları

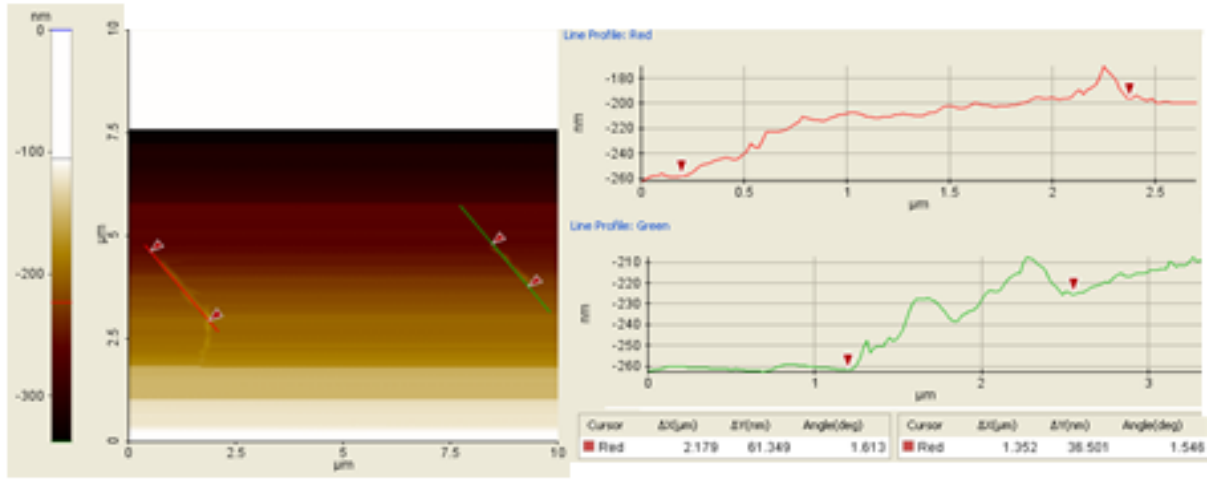


Şekil 36. 30 dak çalışma sonunda kolonun üstünden alınan F11 akımı sepiyolit

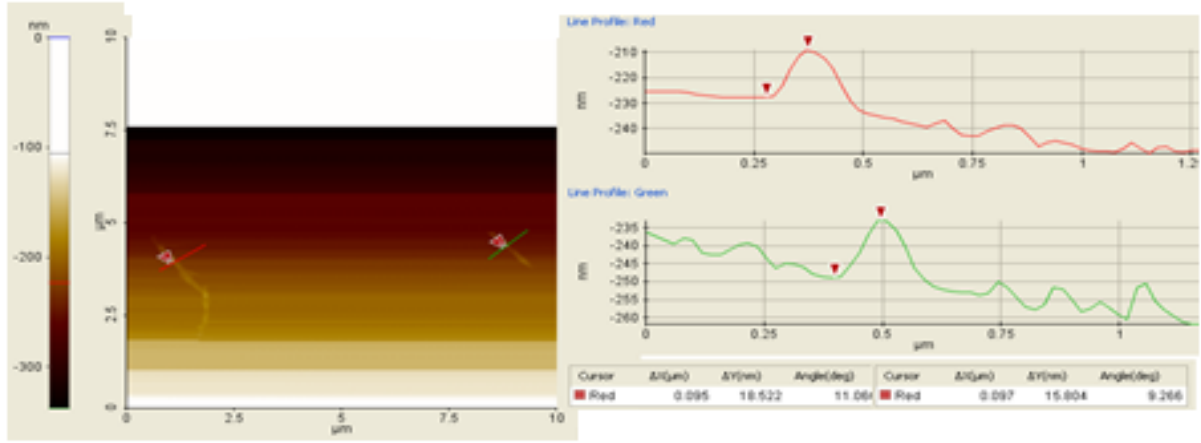
Nanoliflerin boyutları Şekil 37’ de gösterildiği gibi herbir nanolifin profil grafikleri üzerinden analiz edilmektedir. Buna göre çok sayıda liflerin birarada bulunmasıyla hala bütünlüğünü koruyan lifler 1711-3055 mikron uzunluklarında olmalarına rağmen 150 mikron civarında enlerinde olduğu görülmektedir. Kolon dibinden alınan örneğin Şekil 38’ deki gibi F15 ise 1352-2179 mikron uzunluğunda, 171-200 mikron civarındaki enleri ile dağılma tüm kolon boyunca olsa da kolon üstünde daha küçük liflerin toplandığı anlaşılmaktadır. Oysa, süreye bağlı olarak kolon içinde uzun süre tutmanın liflerin üzerinde önemli bir etki olmazken 1 saat süre sonunda, en düzgün nanolifler F21’ den elde edilmiştir (Şekil 37-40).



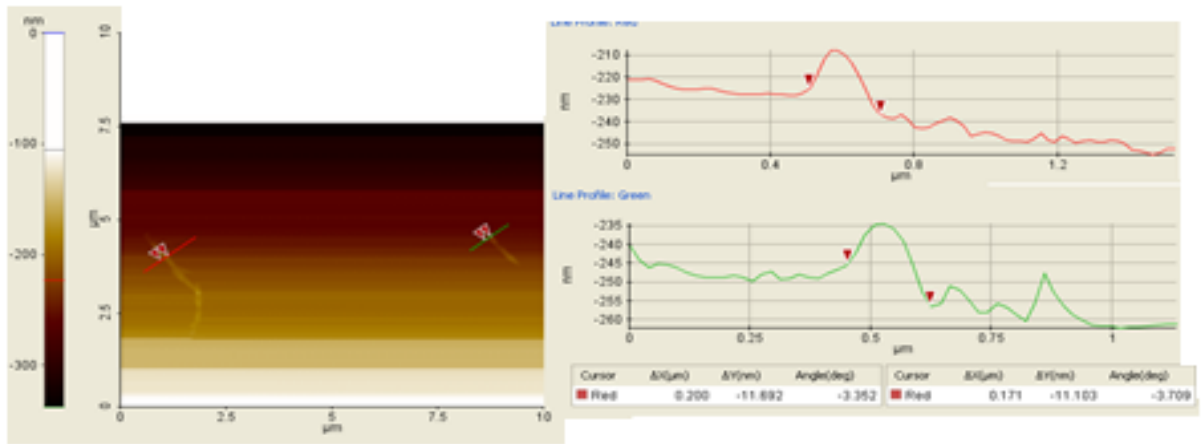
Şekil 37. Havalı akışkan yatakta 60 dak çalışma sonrası zenginleştirilen F21 kodlu sepiyolitin farklı nanoliflerinin boyutları, 20μm²



(a)

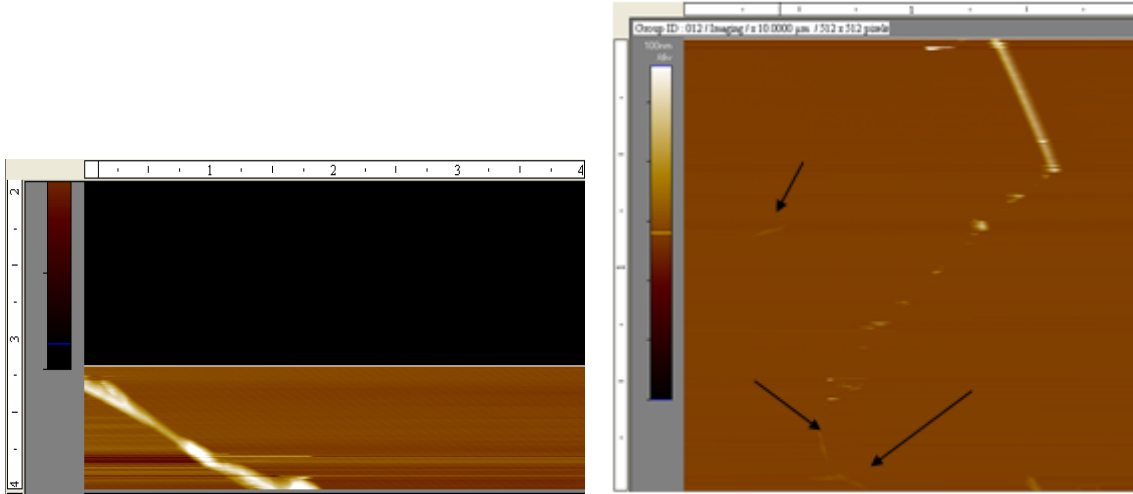


(b)

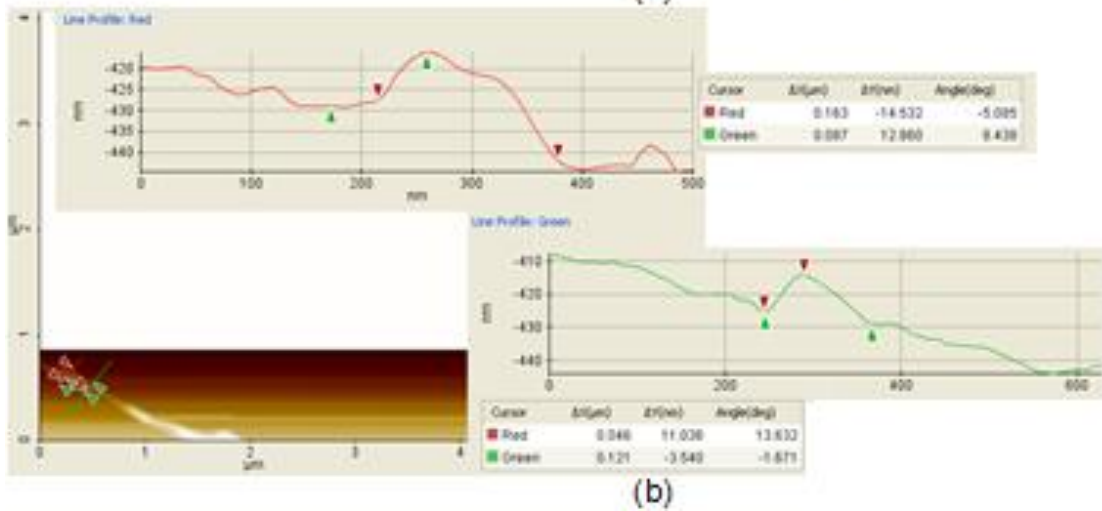
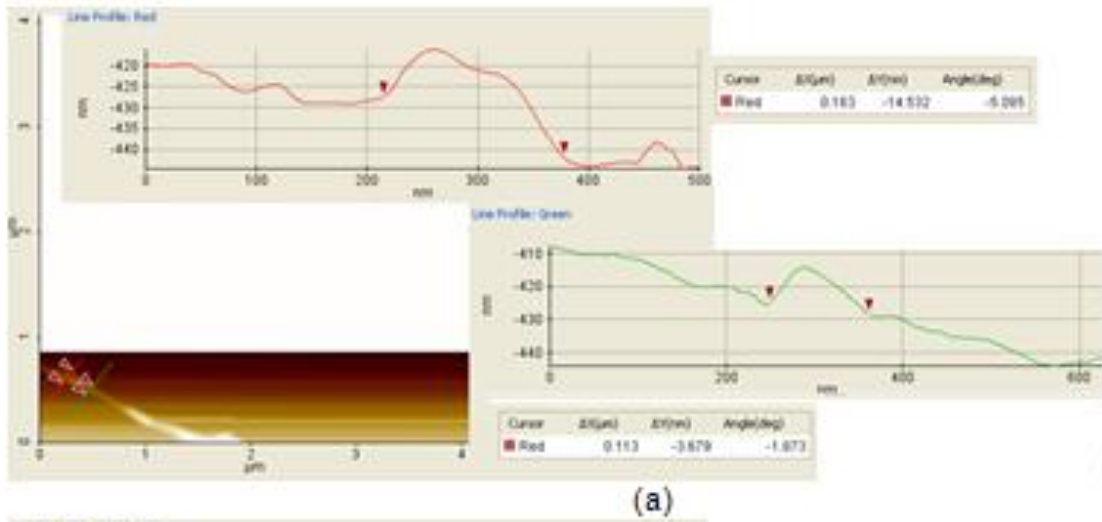


(c)

Şekil 38. F15 kodlu sepiyolit nanoliflerinin boyutları ($10\mu m^2$), a. boy b. yükseklik, c. en

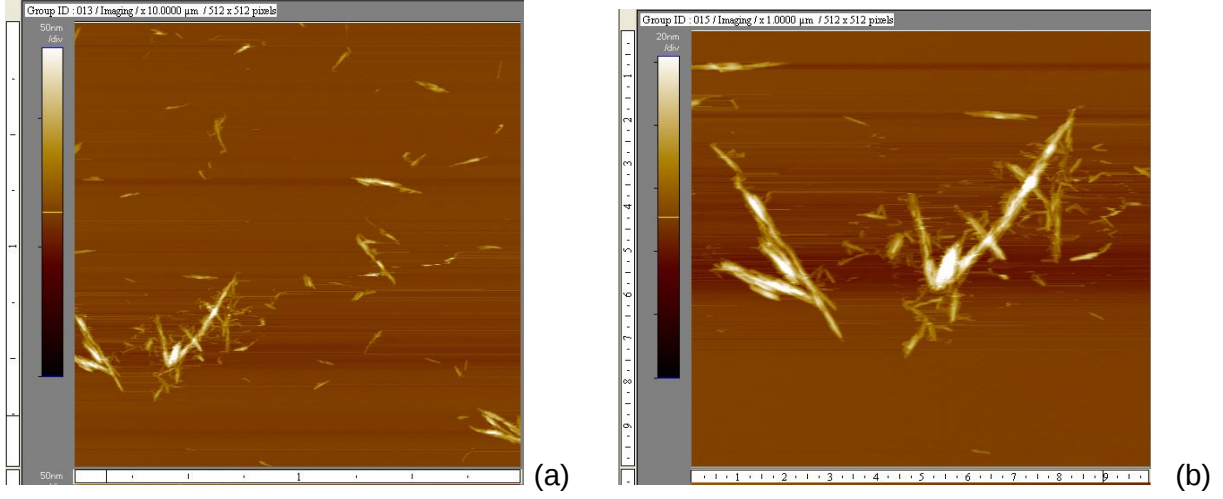


Şekil 39. Havalı akışkan yatakta 120dak çalışma sonrası zenginleştirilen kolonun üst kısmından alınan SS31 kodlu sepiyolit nanolifi, ($10\mu\text{m}^2$)

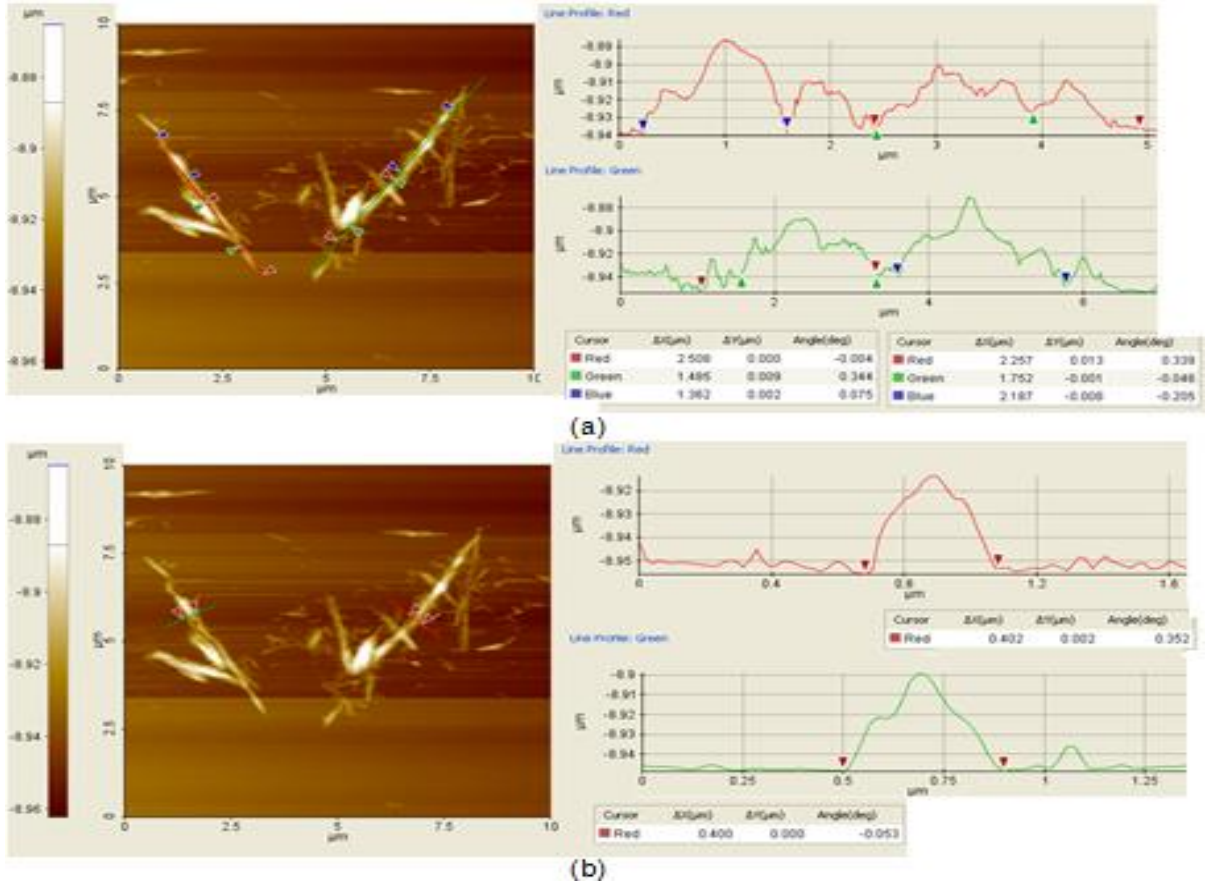


Şekil 40. SS31 kodlu sepiyolit nanolifin boyutları, ($10\mu\text{m}^2$)

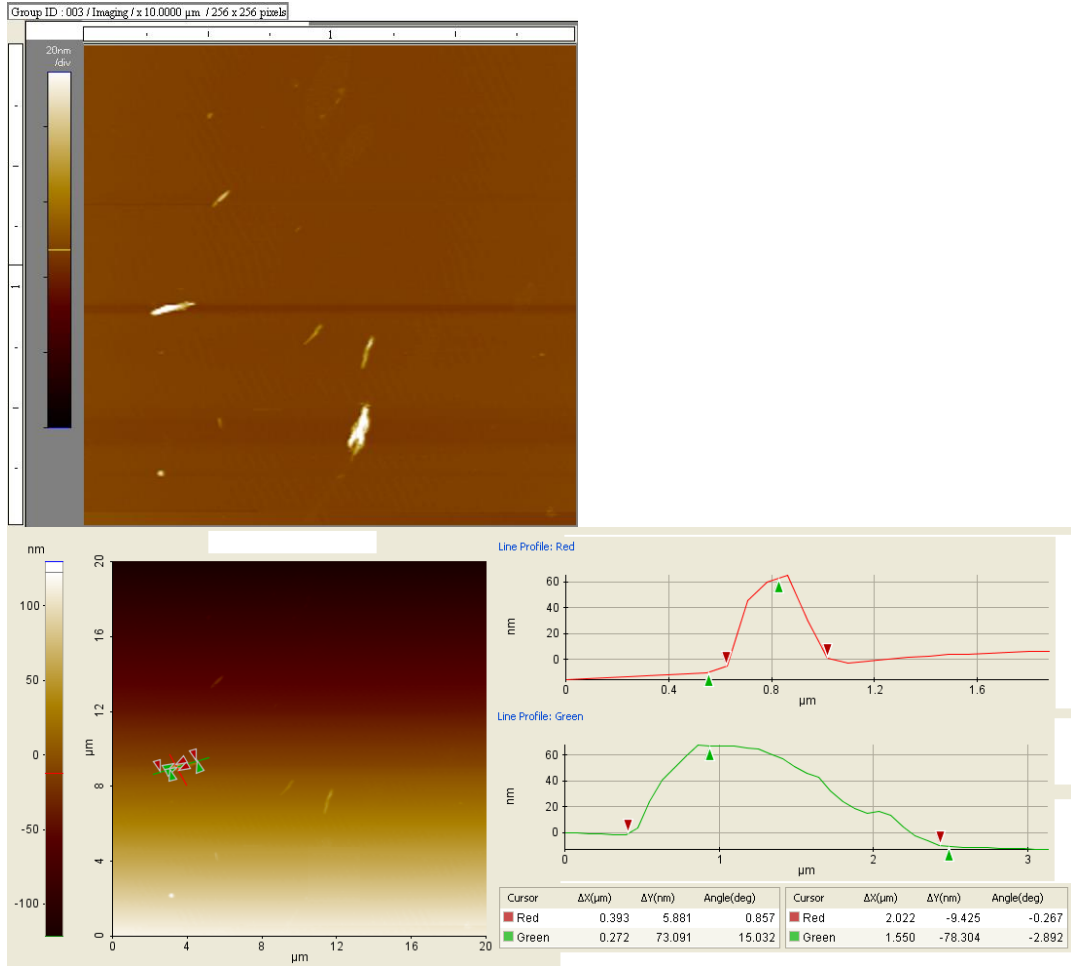
Havalı akışkan yatak çalışması SG sepiyoliti ile tekrar edilmiştir. Şekil 41' de besleme düspersiyonuna ait görüntü, Şekil 42' de ise liflerin tane boyutu AFM görüntüleri üzerinden gösterilmektedir. Şekil 43-45, 30 dak akışkan yatakta karışan SG sepiyolitinin kolonun en üst çıkışından alınan SG11 numunesinin görüntüsü verilmektedir.



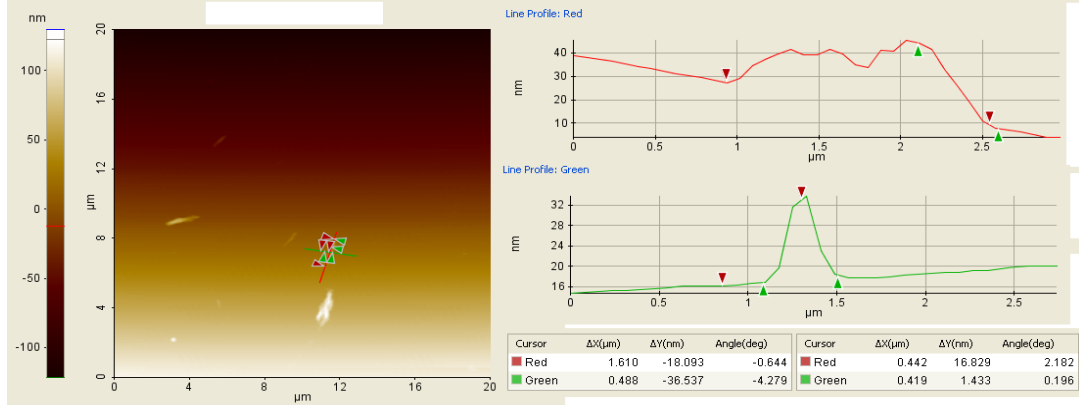
Şekil 41. Uzun süreli karıştırma sonrası işlem görmüş kolona beslenen SG sepiyolit nanolifleri, a. $20 \mu\text{m}^2$ ve b. $10 \mu\text{m}^2$



Şekil 42. Kolona beslenen SG sepiyolit nanoliflerin boyutları, $10 \mu\text{m}^2$

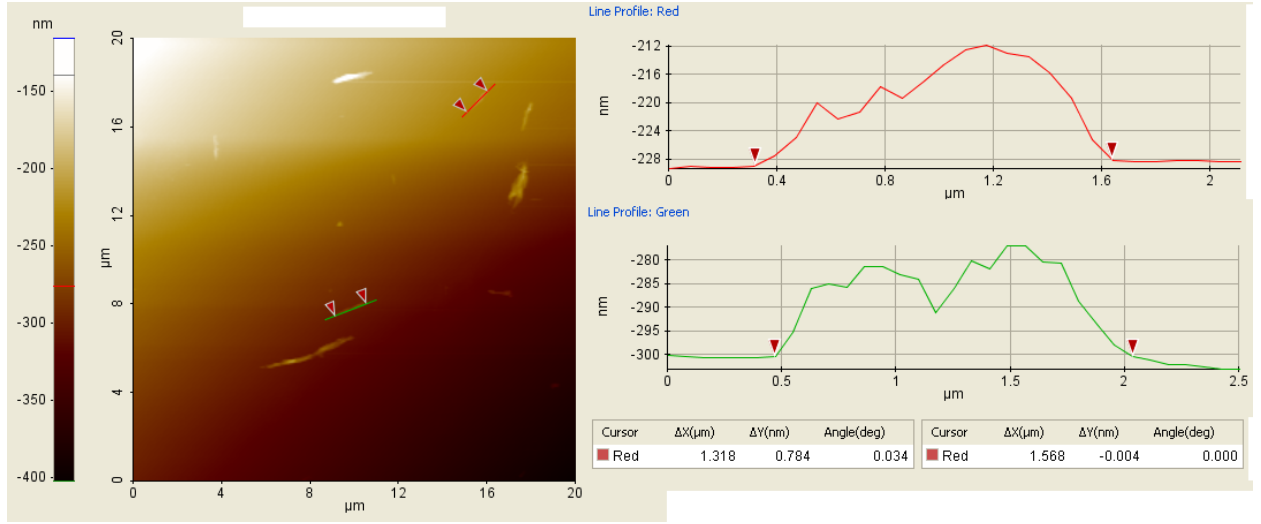


(a)

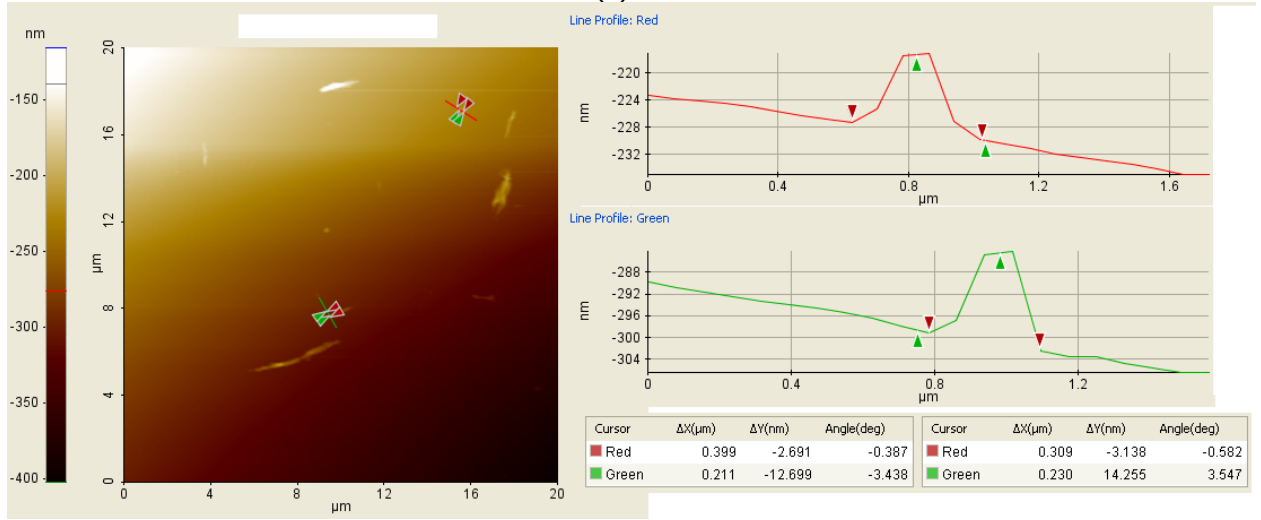


(b)

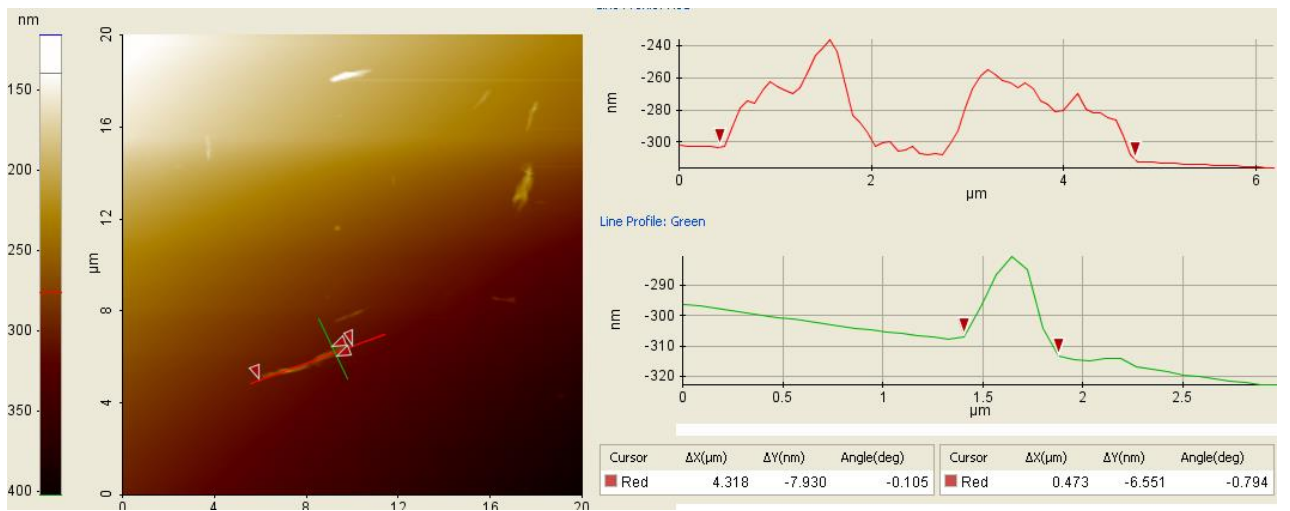
Şekil 43. Havalı akışkan yatakta kolonun üstünden alınan SG11 sepiyolit, 30 dak



(a)



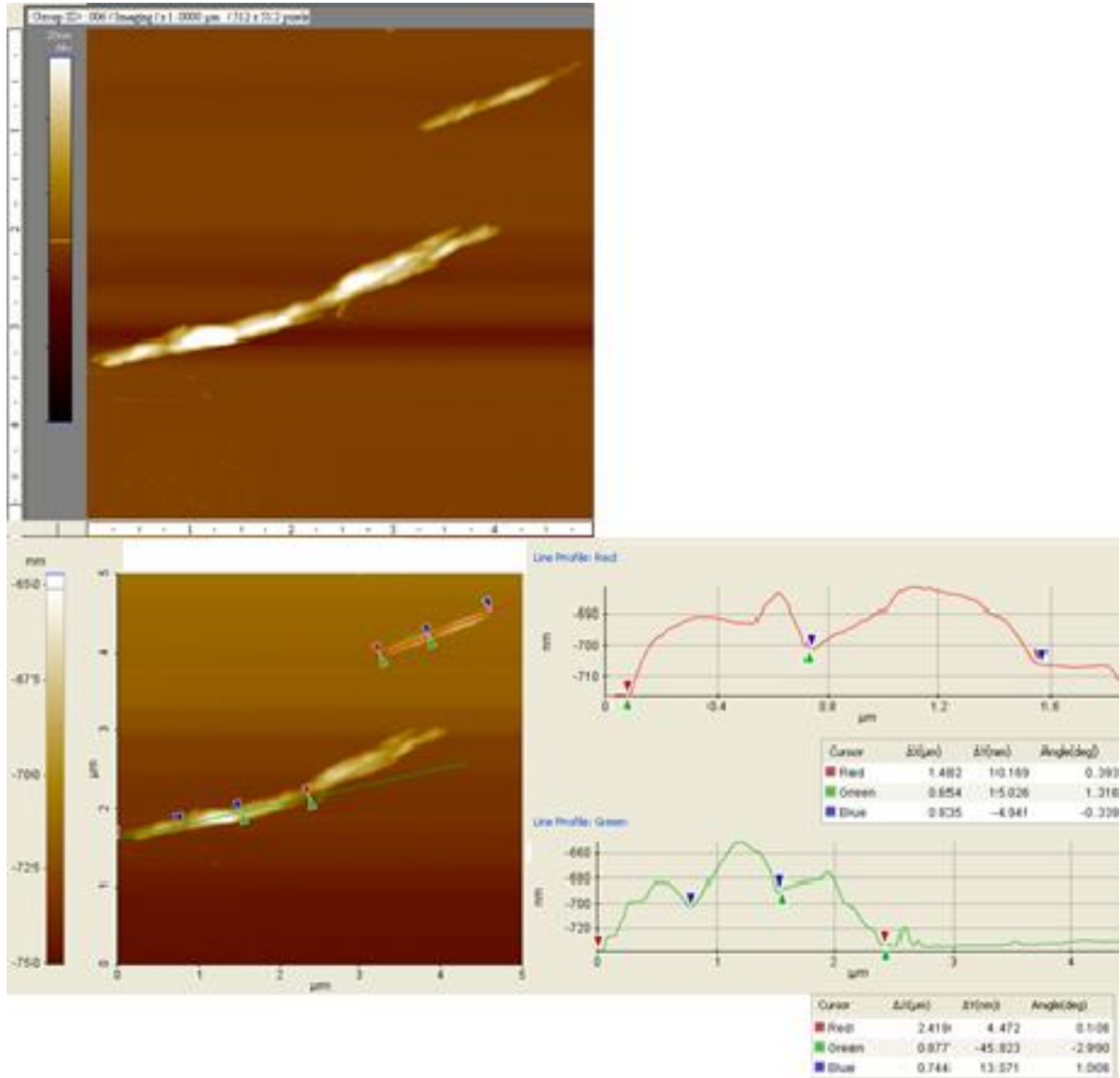
(b)



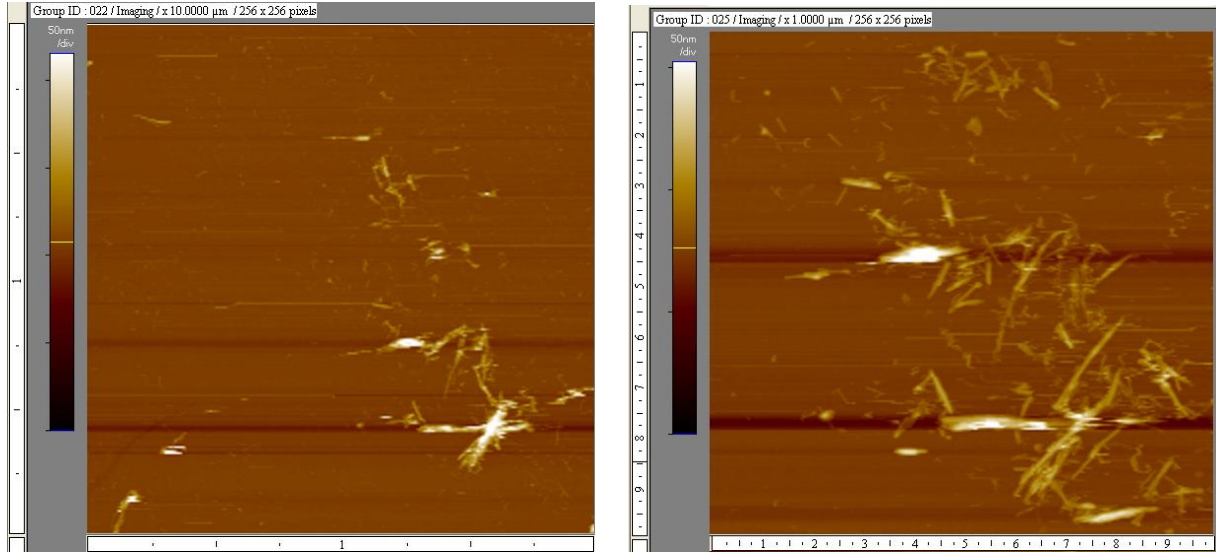
(c)

Şekil 44. SG11 sepiyolit nanoliflerinin boyutları

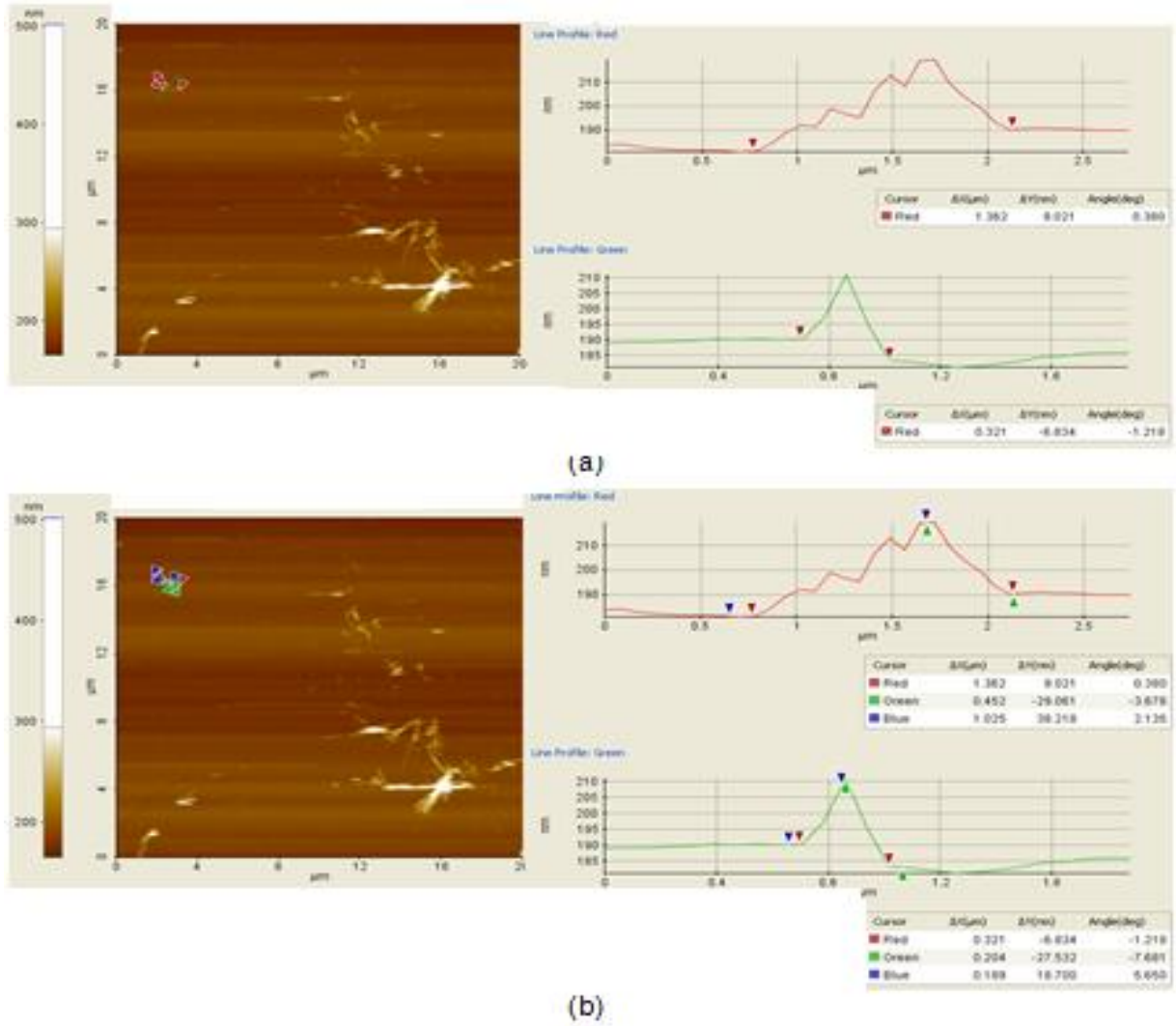
Şekil 45, havalı akışkan yatakta 30 dak zenginleştirilen ve kolonun üstünden alınan G11 sepiyolit nanolifinin 5 mikronluk karenin yakından görüntüsü görülmektedir. Bu görüntü nanoliflerin aslında nasıl bir arada ard arda tutunduğunun önemli bir göstergesidir. Nanolifin boyutları incelendiğinde, ortalama 400 nm’ den 200 nm’ ye inen enlerde nanolifler elde edilmiştir. Şekil 45’ de çizgi profillerden görüldüğü gibi nanolifler uzunlamasına 1.5 mikrondan ortalama 700 nm kadar parçalara ayrılabilirler. Bu sonuçlar ticari sepiyolit (Şekil 46-48) ile karşılaştırıldığında, daha ince taneli olduğu nanoliflerin başarılı bir şekilde elde edildiği sonucuna varılmıştır.



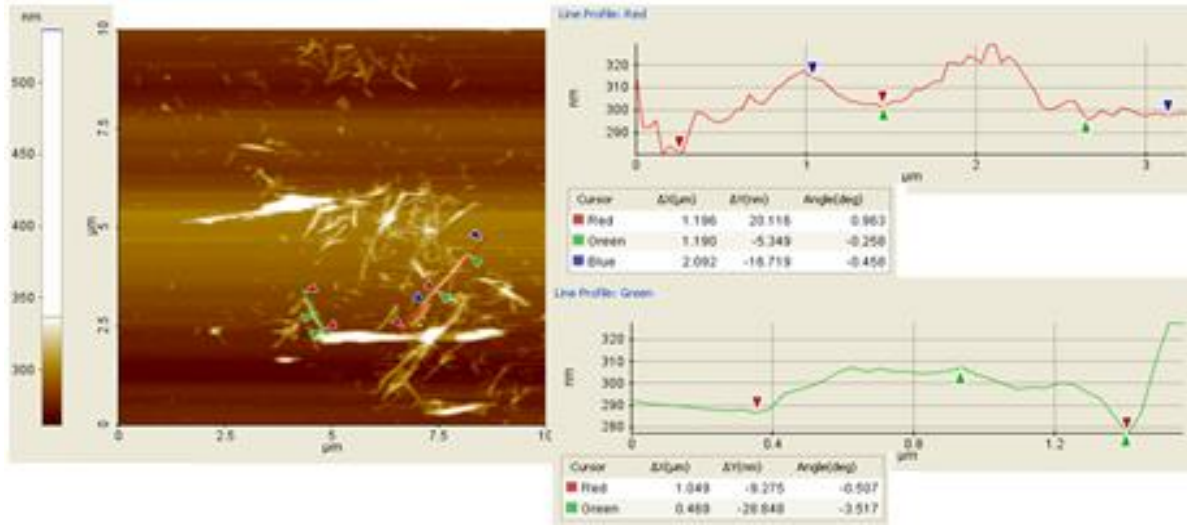
Şekil 45. SG11 sepiyolit nanolifinin 5 mikronluk alanda yakından görüntüsü



Şekil 46. Ticari sepiyolite ait modifiye nanolifler ($20 \mu\text{m}^2$ ve $10 \mu\text{m}^2$ taralı alan)



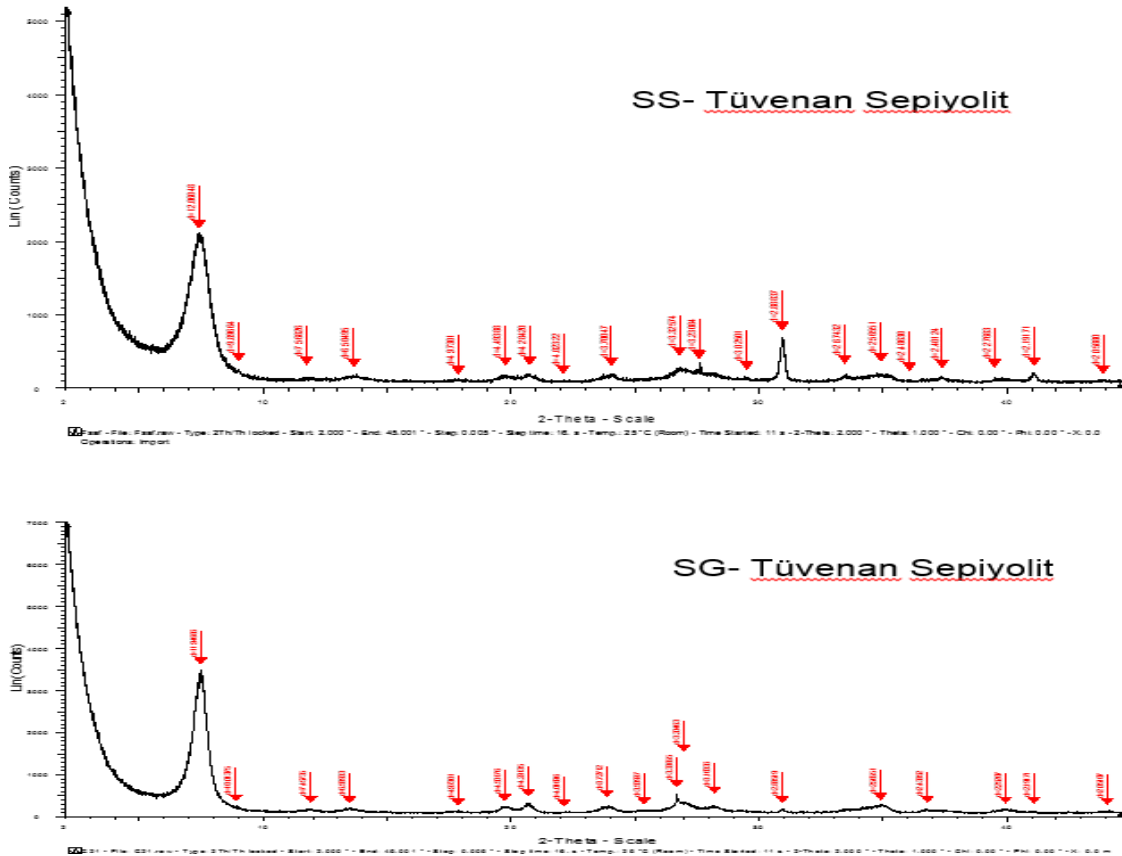
Şekil 47. Ticari sepiyolite ait modifiye nanoliflerin $20 \mu\text{m}$ taralı alandan boyut analizi



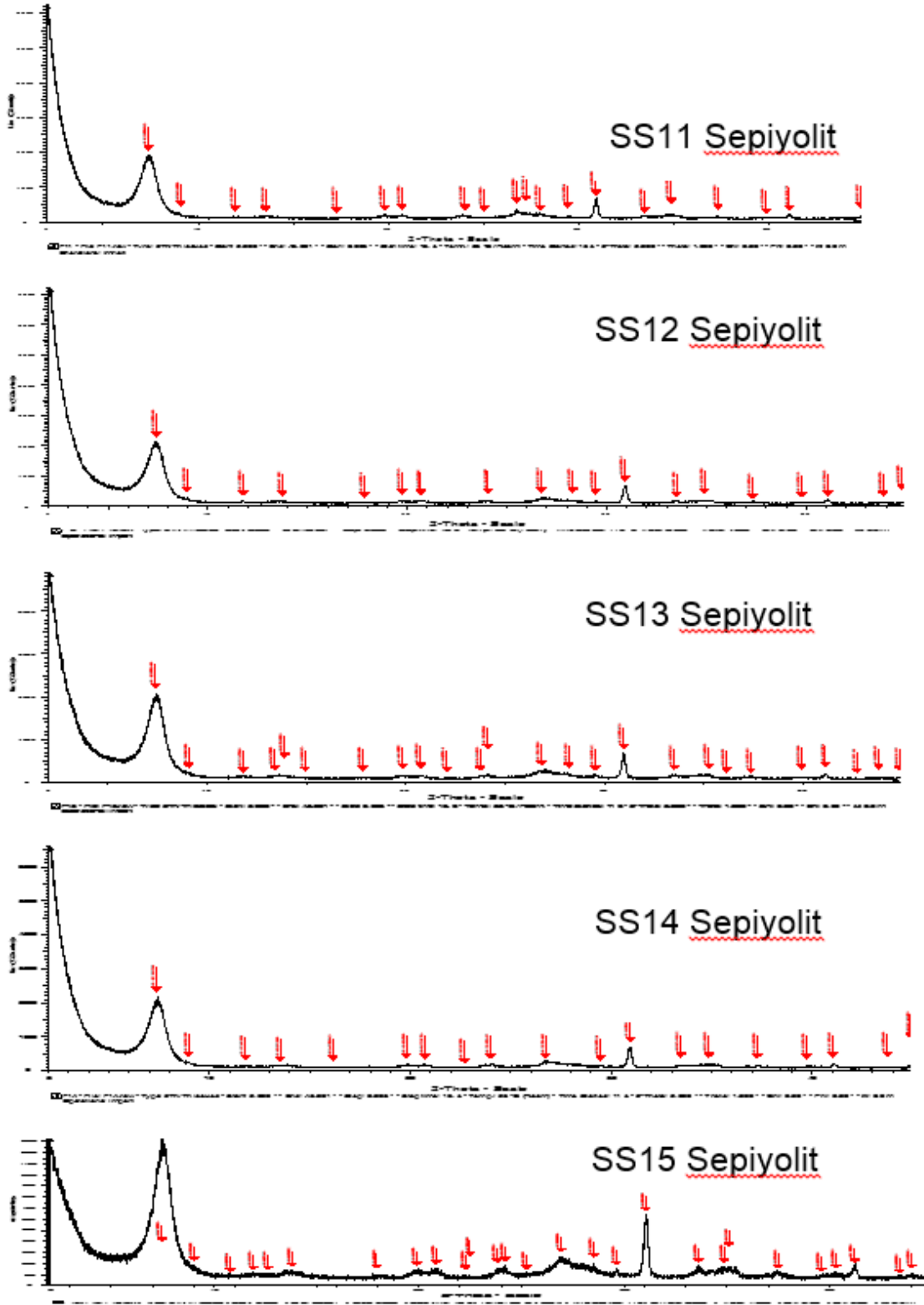
Şekil 48. Ticari sepiolite ait modifiye nanoliflerin 10 µm taralı alandan boyut analizi

4.1.5 XRD Difraksiyon Paternlerinden Nanolif Potansiyelinin İncelenmesi

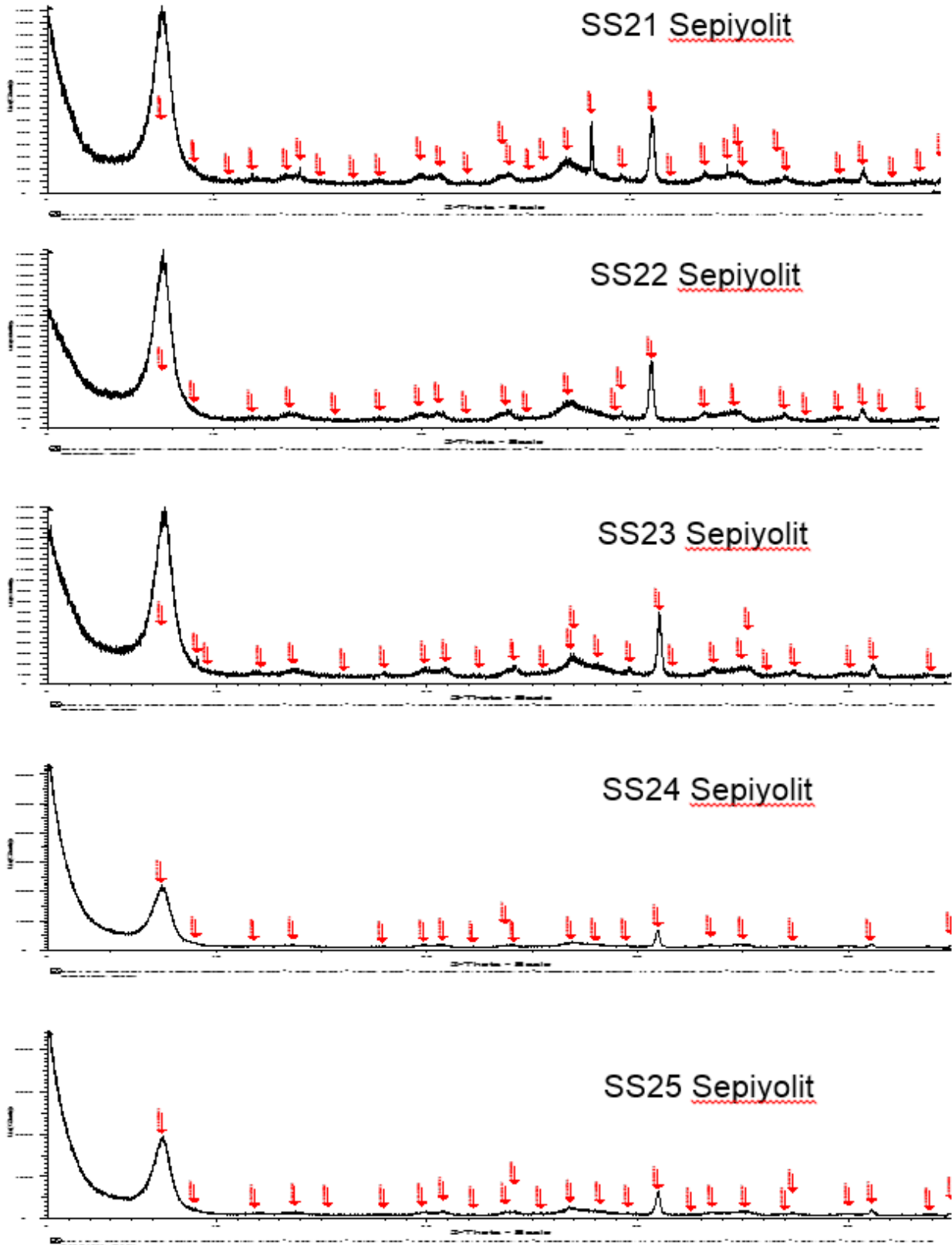
Akışkan yataklı kolonda sepiyolit liflerinin dağıtma çalışmasında, uzun süreli karıştırma işlemine tabi tutulan SS ve SG numuneleri besleme olarak kullanılmıştır. Bu besleme dispersiyonlarından alınan numuneler üzerinde yapılan XRD ölçümleri Şekil 49’ da verilmektedir. Diğer kolon üzerinden alınan tüm numunelerin XRD yapı karakterizasyonu Şekil 50-56’ da sıralanmıştır.



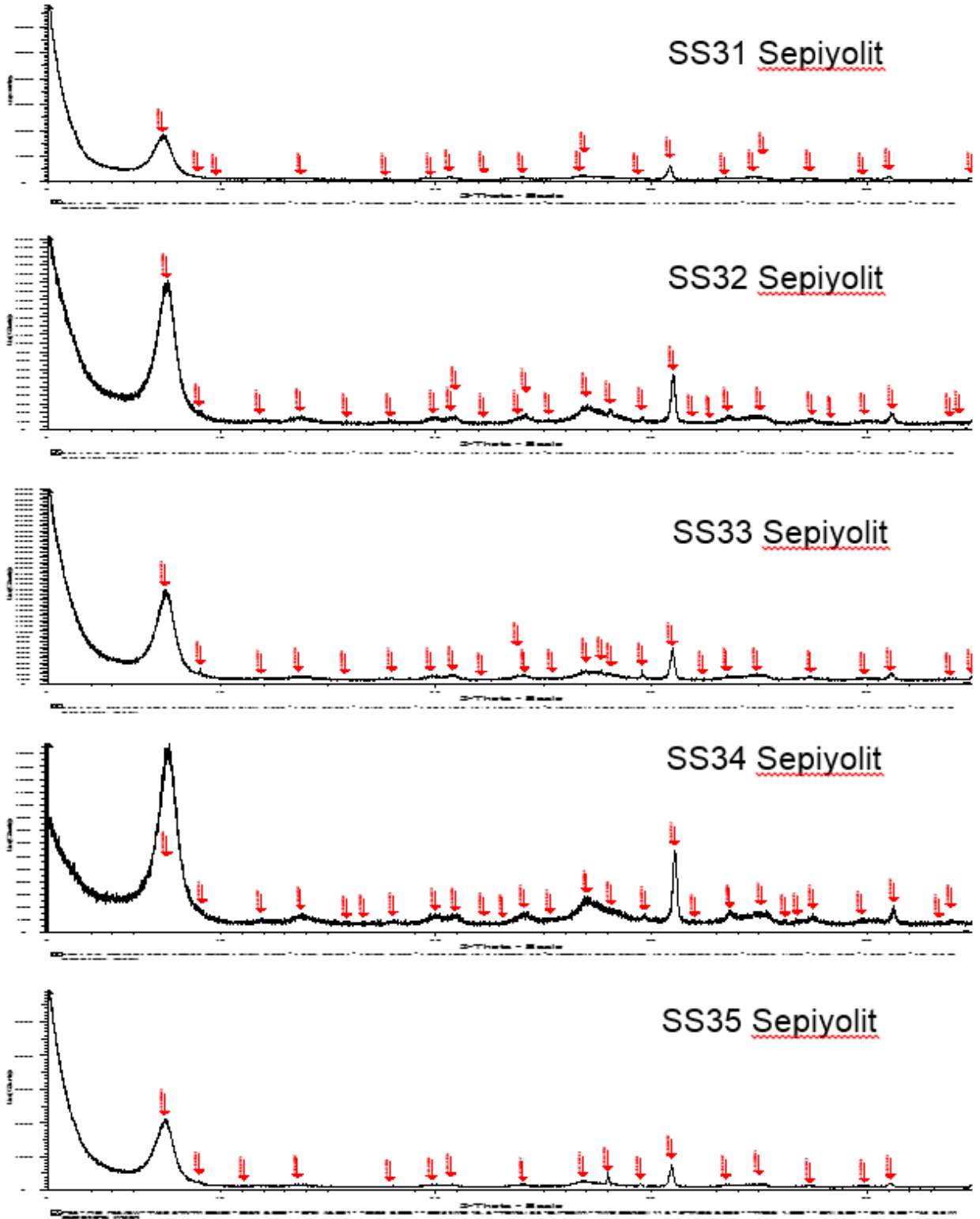
Şekil 49. Akışkan yataklı düzeneğine beslenen sepiyolitlerin XRD difraksiyon paternleri



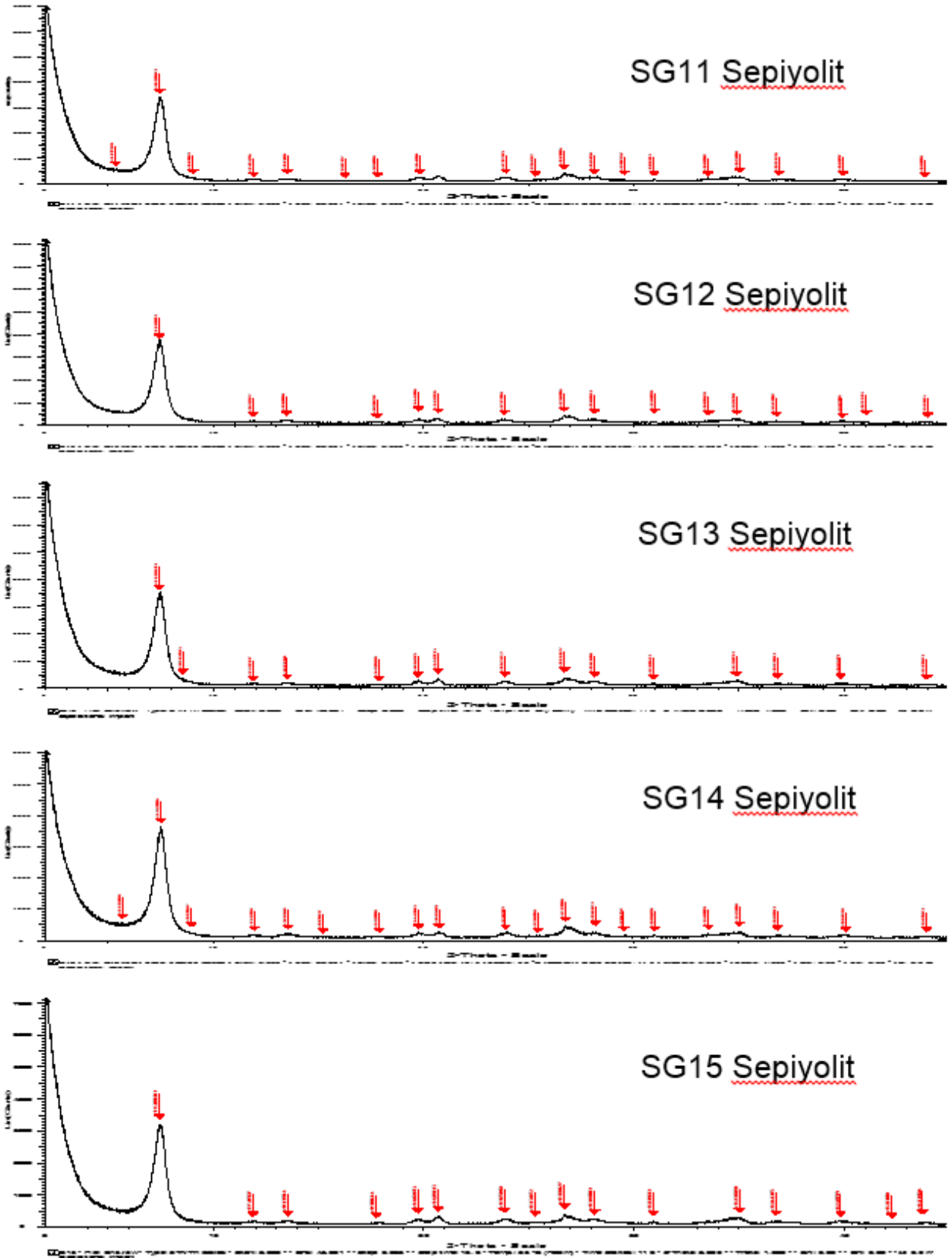
Şekil 50. SS sepiyolitinin 30dak kolon çalışması sonundaki XRD difraksiyon paternleri



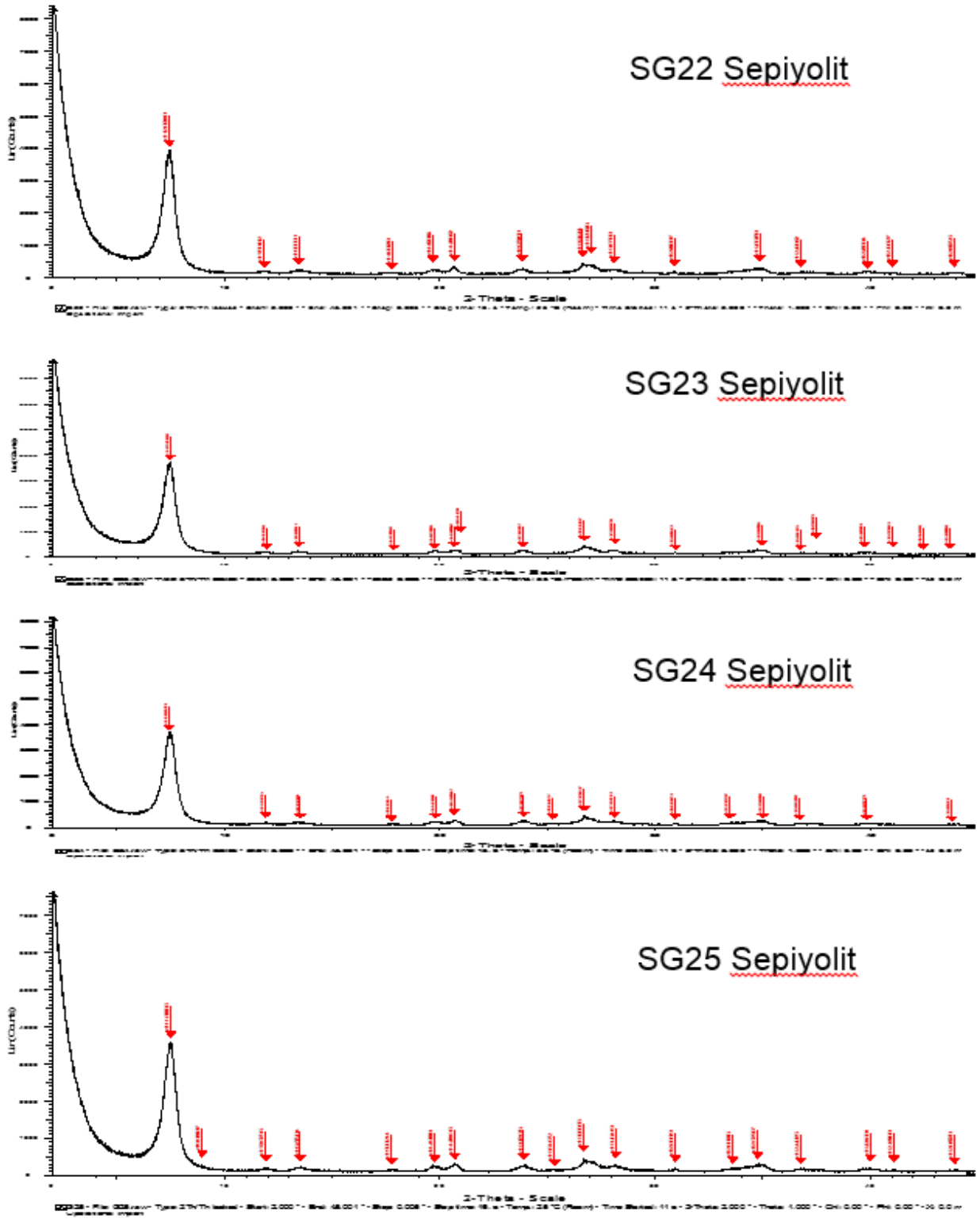
Şekil 51 . SS sepiyolitinin 60dak kolon çalışması sonundaki XRD difraksiyon paternleri



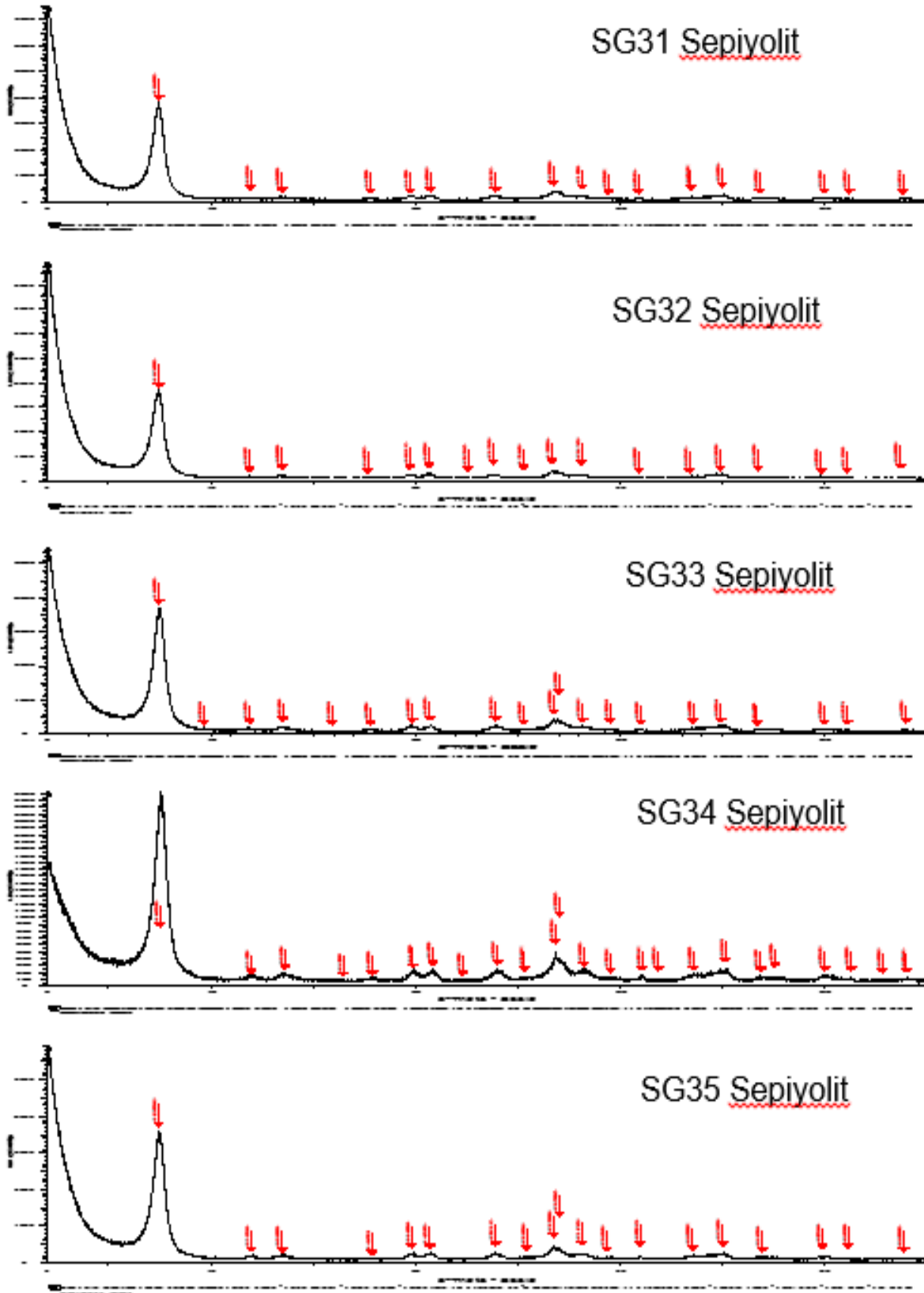
Şekil 52. SS sepiyolitın 120dak kolon çalışması sonundaki XRD difraksiyon paternleri



Şekil 53. SG sepiyolitın 30dak kolon çalışması sonundaki XRD difraksiyon paternleri



Şekil 54. SG sepiyolitinin 60dak kolon çalışması sonundaki XRD difraksiyon paternleri



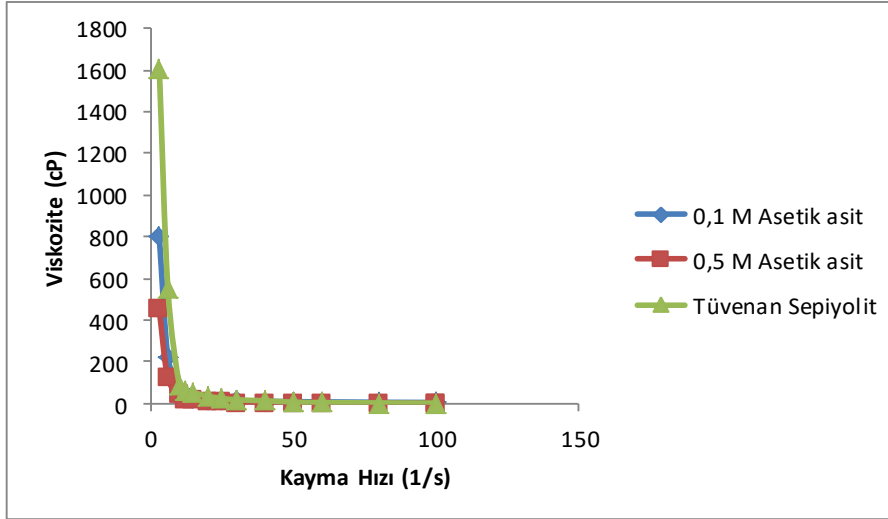
Şekil 55. SG sepiyolitinin 120dak kolon çalışması sonundaki XRD difraksiyon paternleri

4.2 Asit Aktivasyon ile Kimyasal Zenginleştirme Çalışmaları

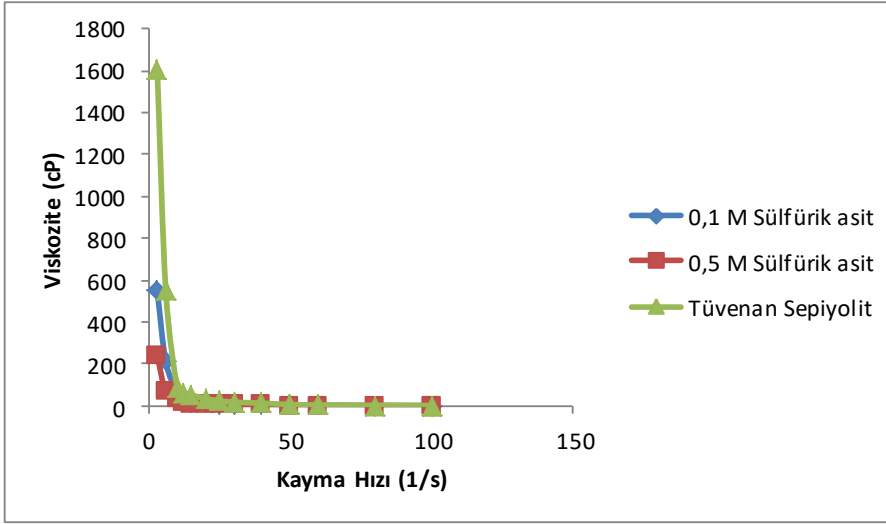
Projenin bu kısmında amacımız; sepiyolitın liflerine zarar vermeden hassas bir şekilde ön işlemlere tabi tutularak (Şekil 57-20) iri tane boyuta getirilen örneklerin, bünyelerindeki en önemli empürite olan dolomitin uzaklaştırılması için çeşitli asitlerle kimyasal zenginleştirmenin uygulanması ve asitlerin fiberlerin üzerinde yaratacağı etkilerin viskozite ölçümleriyle akış davranımından başlayarak XRD ve AFM destekli incelenmesidir. Bu sayede fiberlere verilecek zararların en aza indirilmesi sağlanarak, sepiyolitten yüksek kaliteli nanolif üretimi hedeflenmektedir. Bu amaç doğrultusunda oda sıcaklığında, asetik asit, sülfürik asit, nitrik asit, sitrik asit, askorbik asit, tartarik asit, okzalik asit ve salisilik asitle 0,1 M , 0,5 M ve 1 M' lik çözeltiler hazırlanıp sepiyolitla muamele edilmiş, asitle muamele sonrası viskozite özelliğini kaybeden fiberlerin Mg ilavesi ile ağ yapısını yeniden kazanıp kazanmadıkları ayrıca incelenmiştir.

4.2.1 Asit Aktivasyon Sonrası Sepiyolitlerin Akış Davranımı

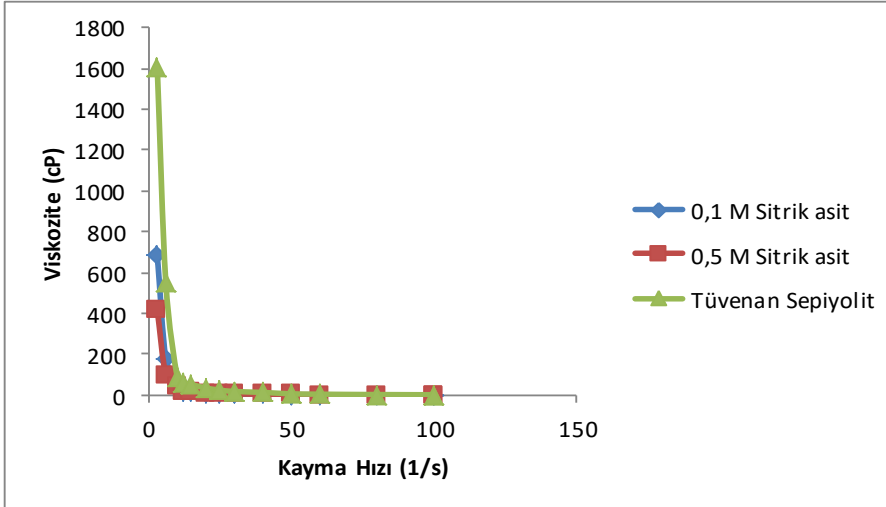
Asitlerle muamelenin, sepiyolitın reolojik özellikleri üzerine olan etkilerini inceleyebilmek için asetik asit, nitrik asit, sülfürik asit, sitrik asit, salisilik asit, tartarik asit, okzalik asit ve askorbik asitler 0,5 M–1 M' da hazırlanan 100 ml' lik çözeltilere % 3 katı oranında olacak şekilde sepiyolit ilave edilmiştir. Ardından, tüm numunelerin kayma hızına bağlı viskozite değerlerindeki değişimler Şekil 56-63 nolu grafiklerde gösterilmektedir.



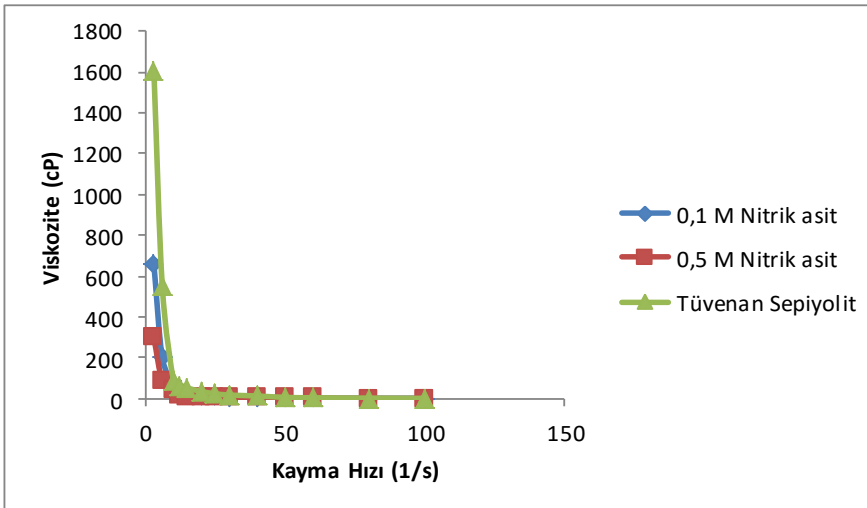
Şekil 56. Asetik asitle muamele edilen sepiyolitın kayma hızına bağlı viskozite değişimi



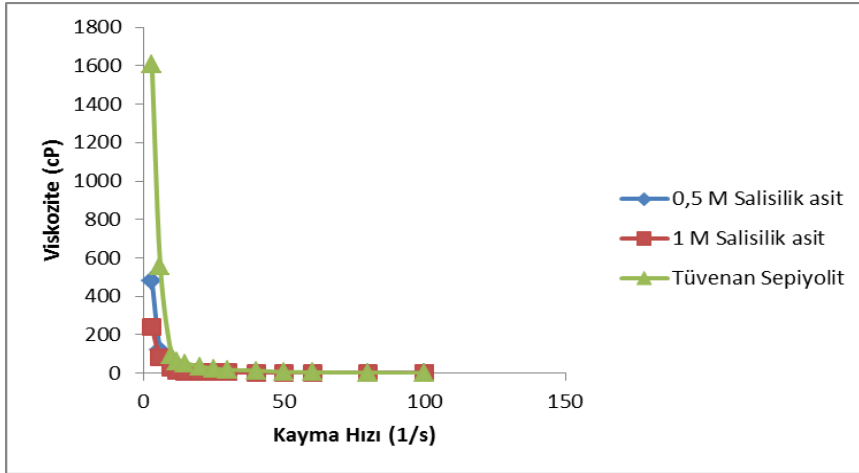
Şekil 57. Sülfürik asitle muamele edilen sepiyolitın kayma hızına bağlı viskozite değişimi



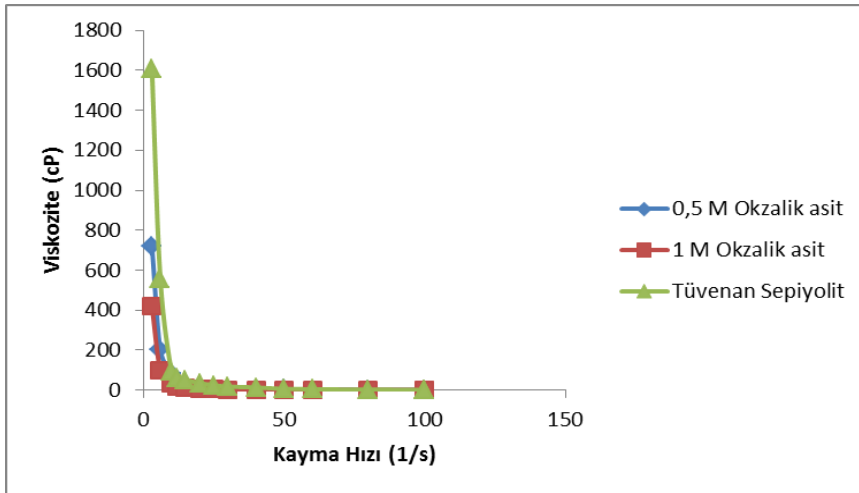
Şekil 58. Sitrik asitle muamele edilen sepiyolitın kayma hızına bağlı viskozite değişimi



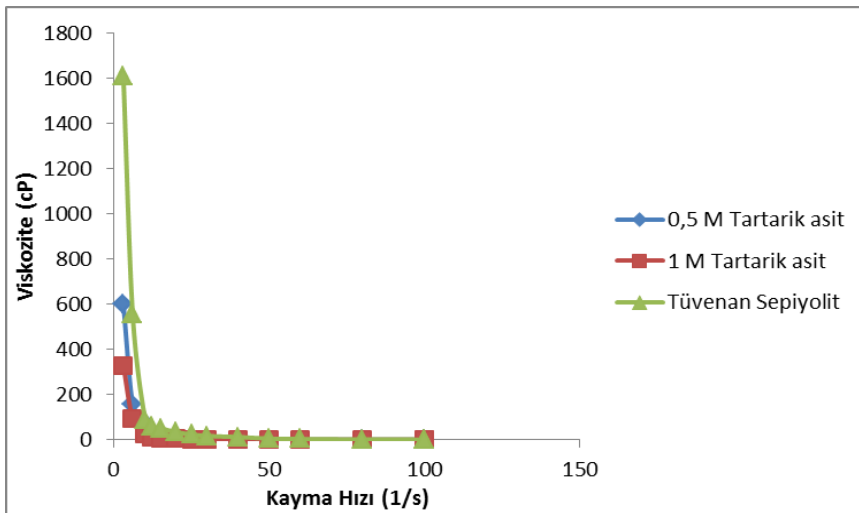
Şekil 59. Nitrik asitle muamele edilen sepiyolitın kayma hızına bağlı viskozite değişimi.



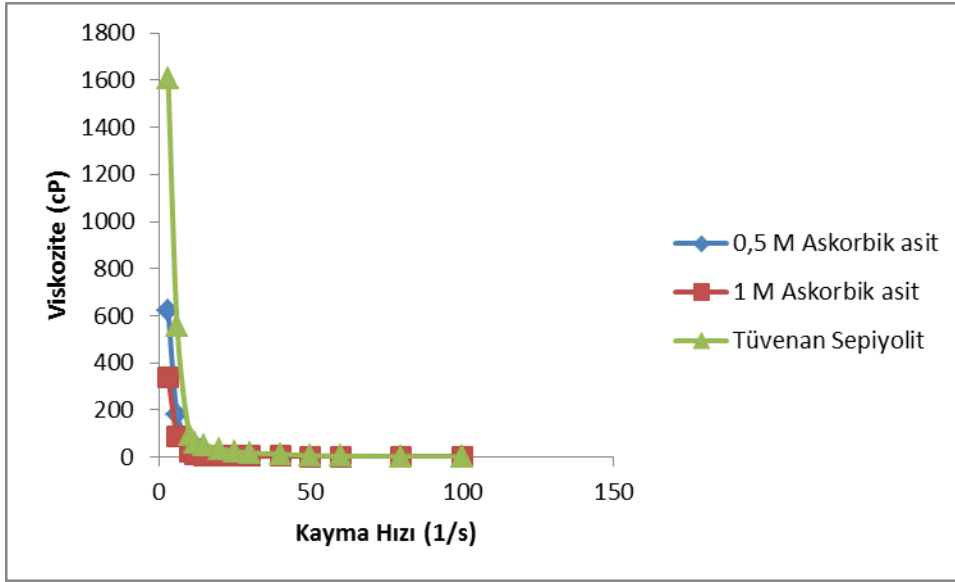
Şekil 60. Salisilik asitle muamele edilen sepiyolitın kayma hızına bağlı viskozite değişimi



Şekil 61. Okzalik asitle muamele edilen sepiyolitın kayma hızına bağlı viskozite değişimi



Şekil 62. Tartarik asitle muamele edilen sepiyolitın kayma hızına bağlı viskozite değişimi



Şekil 63. Askorbik asitle muamele edilen sepiyolitın kayma hızına bağlı viskozite değişimi

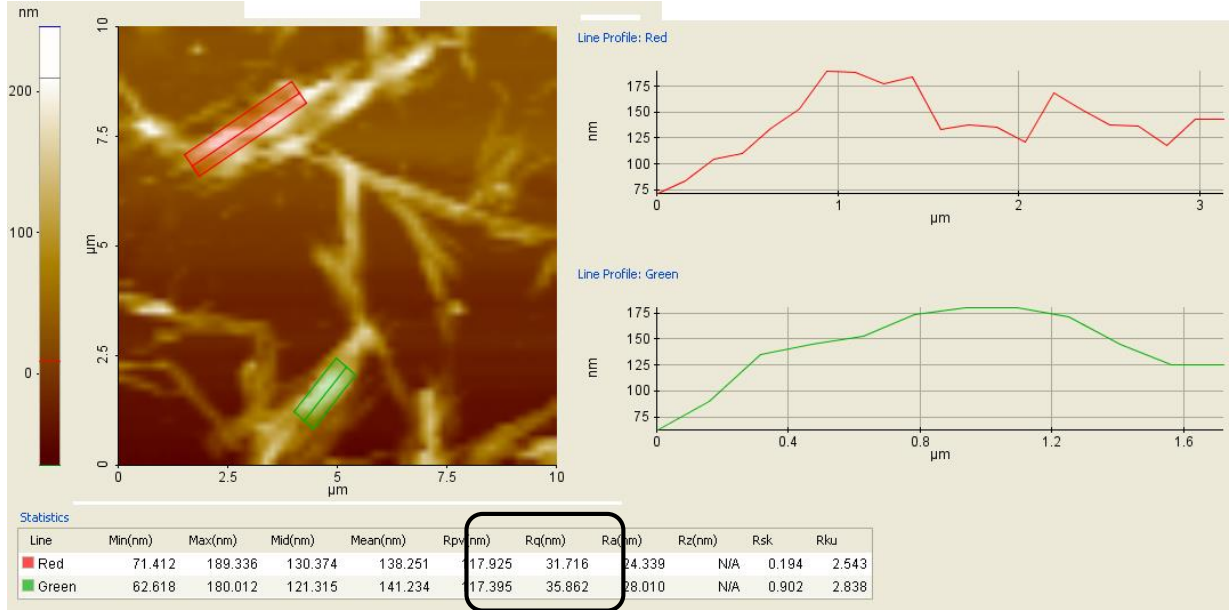
Asitlerle muamele edilen sepiyolitın hem inorganik hem de organik asitlerin varlığında viskozitesinin düştüğü gözlemlenmiştir. Ayrıca asitlik dereceleri arttıkça viskozitenin bundan daha fazla etkilenecek düşüş yaşadığı son olarak sülfürik asit, nitrik asit ve sitrik asit gibi nispeten daha kuvvetli asitlerin viskoziteyi daha fazla düşürdüğü tespit edilmiştir. Ayrıca iyon salınımları incelendiğinde; viskozitenin nitrik ve sülfürik asitte en düşük çıkmasının diğer bir sebebi sepiyolitın yapısında bulunan Mg' nin en fazla bu iki asit ile giderilmesi olduğu düşünülmüştür. Mg iyonlarının sepiyolitın viskozitesi, tiksotropisi gibi akma davranımı özellikleri üzerindeki etkisini destekler sonuçlar alınmıştır.

4.2.2 AFM Görüntüleri Üzerinden Organik Asitlerle Temasa Getirilmiş Sepiyolitlerin Nanolif Potansiyelinin İncelenmesi

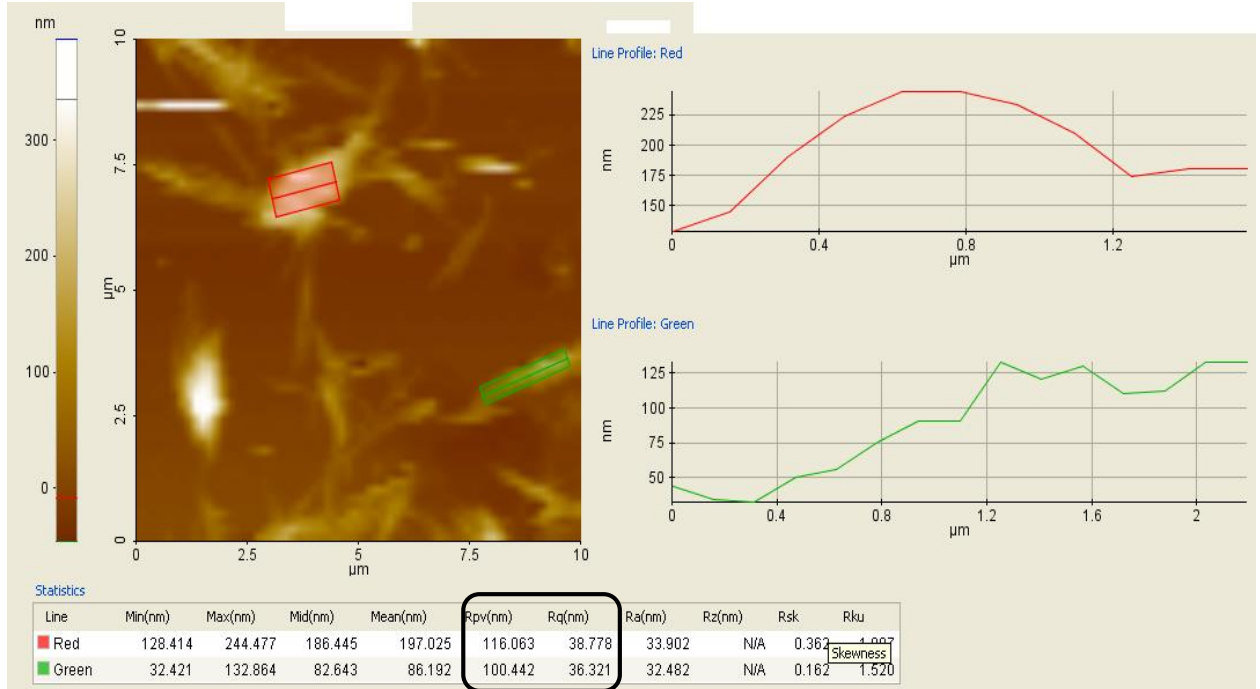
Asetik asit, sülfürik asit, nitrik asit, sitrik asit, tartarik asit, okzalik asit gibi organik asitlerle kimyasal zenginleştirme konusunda ilgili sepiyolit nanoliflerinin AFM görüntüleri üzerinden boyut incelemeleri ve her bir lif üzerinde AFM ucu yardımıyla pürüzlülük (roughness) parametrelerinin Rpv ve Rq değerleri (peak to valley and mean root square) üzerinden tesbiti ve karşılaştırılması Şekil 64-69' de verilmektedir.

Tüm sepiyolit örneklerinin asitle kimyasal işleme rağmen taneler arası etkileşimi koruduğu görülmektedir. En büyük tahribat, pürüzlülük değerleri üzerinden sülfürik ve nitrik asit olarak söylenebilir. En az pürüzlü yüzey yaratan asit ise tartarik asite ait görüntü olan Şekil 69 olup, bu sonuçlar deneysel verilerle de uyum göstermektedir. Ortalama Rpv pürüzlülük (roughness) parametreleri üzerinden kıyaslanacak olursa asit işlemin sepiyolit fiberleri üzerindeki etkisi:

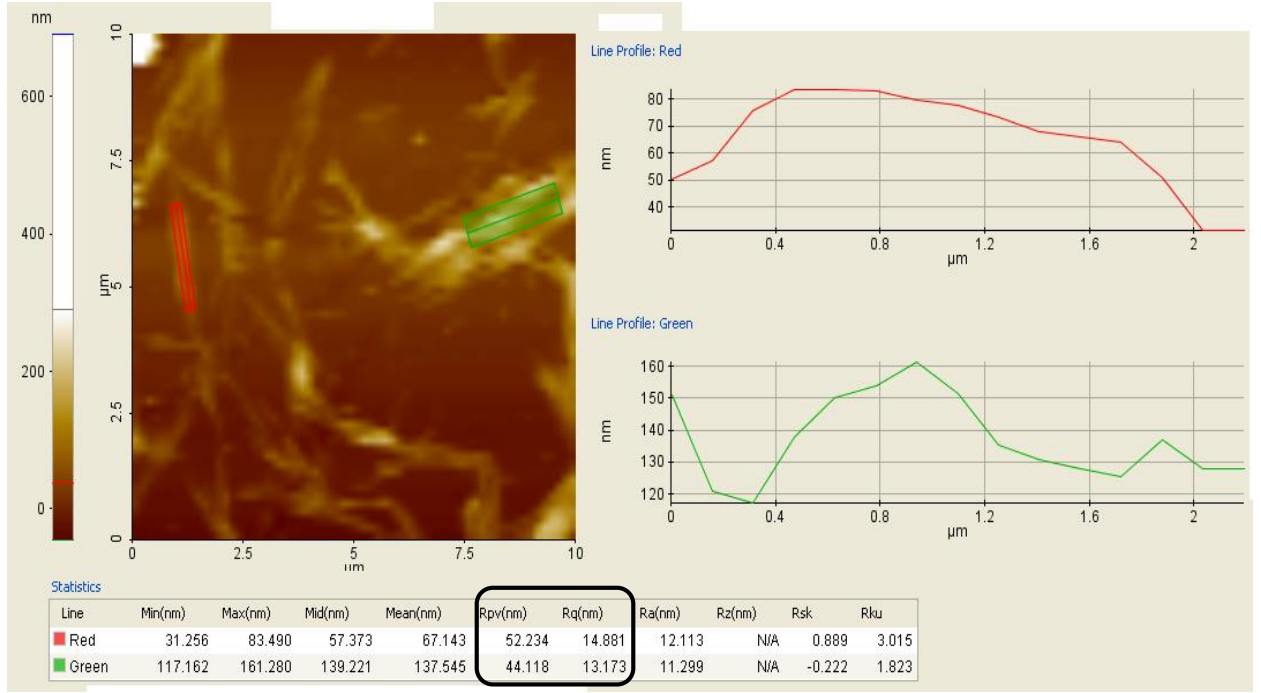
Sülfürik asit (Rpv:117) > nitrik asit (Rpv:113) > asetik asit (Rpv:76) > okzalik asit (Rpv:69)
> sitrik asit (Rpv:48) > tartarik asit (Rpv:44)



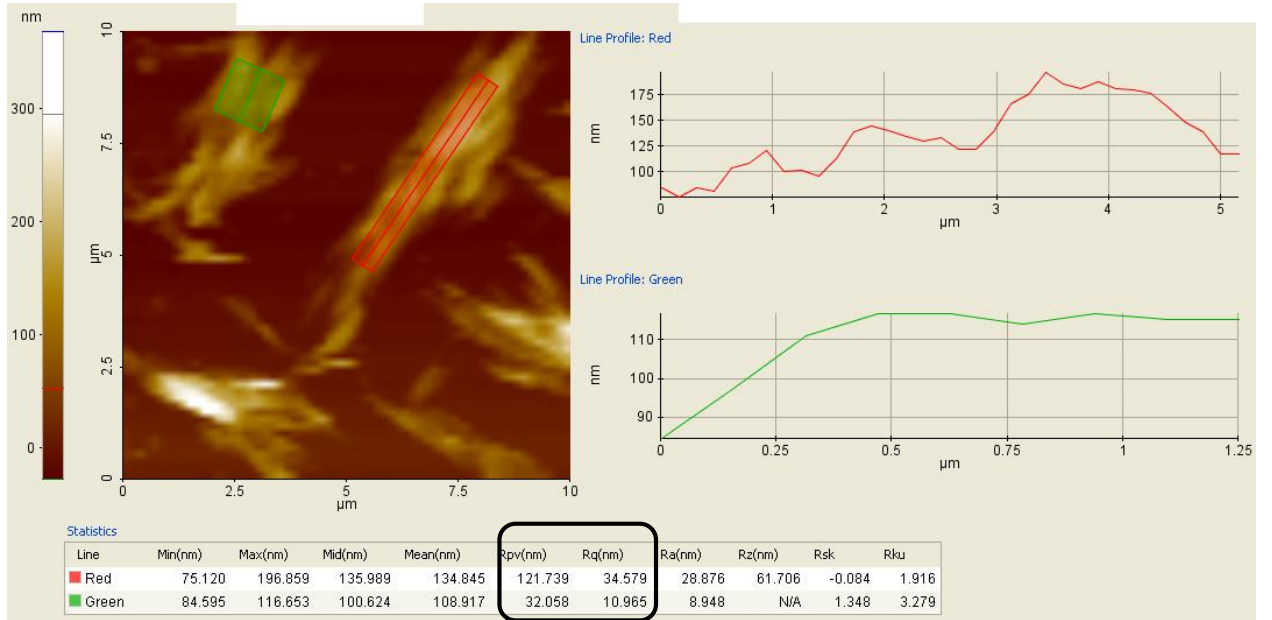
Şekil 64. Sülfürik asitle işlem gören lifler ve AFM ucu yardımıyla pürüzlülük ölçümü



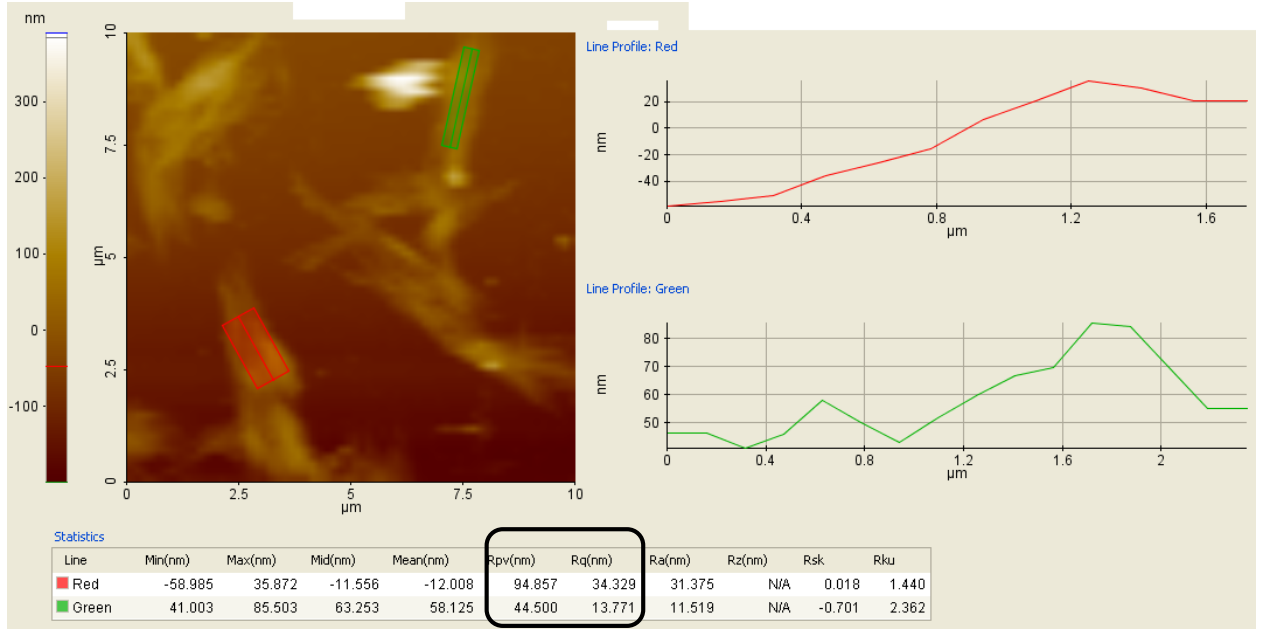
Şekil 65. Nitrik asitle işlem gören lifler ve AFM ucu yardımıyla pürüzlülük ölçümü



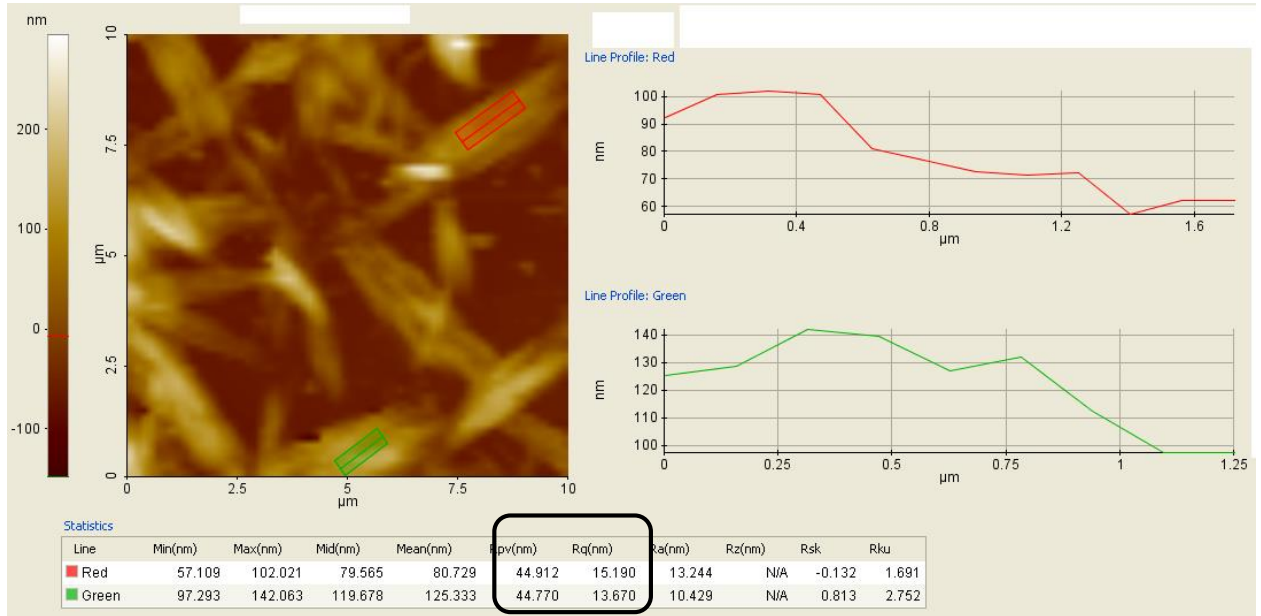
Şekil 66. Sitrik asitle işlem gören lifler ve AFM ucu yardımıyla pürüzlülük ölçümü



Şekil 67. Asetik asitle işlem gören lifler ve AFM ucu yardımıyla pürüzlülük ölçümü



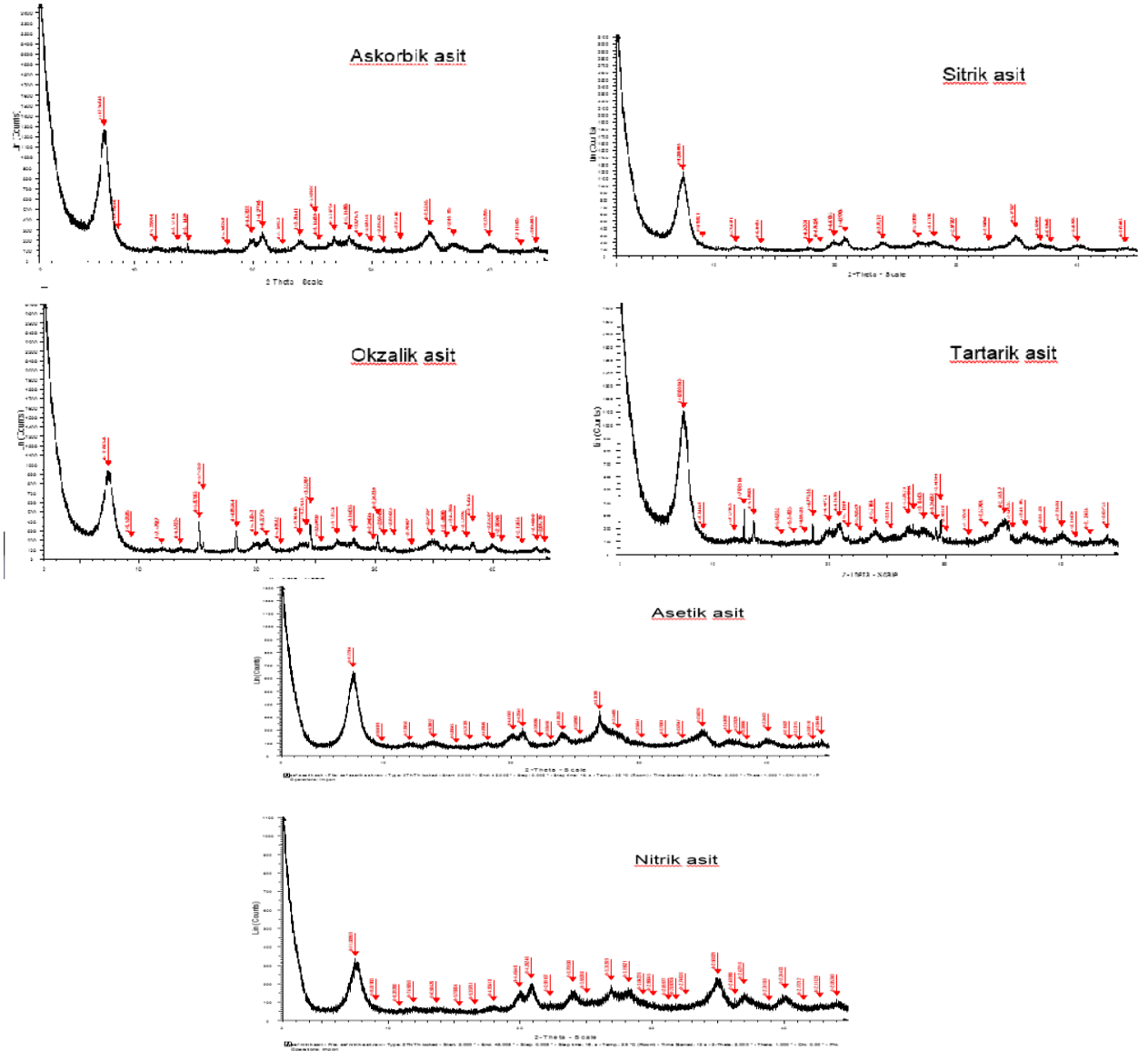
Şekil 68. Okzalik asitle işlem gören lifler ve AFM ucu yardımıyla pürüzlülük ölçümü



Şekil 69. Tartarik asitle işlem gören lifler ve AFM ucu yardımıyla pürüzlülük ölçümü

4.2.3 XRD Difraksiyon Paterni Üzerinden Organik Asitlerle Temasa Getirilmiş Sepiyolitlerin Nanolif Potansiyelinin İncelenmesi

Tüm örnekler üzerinden XRD ölçümleri yapılmış elde edilen bulgular Şekil 70' de gösterilmektedir.

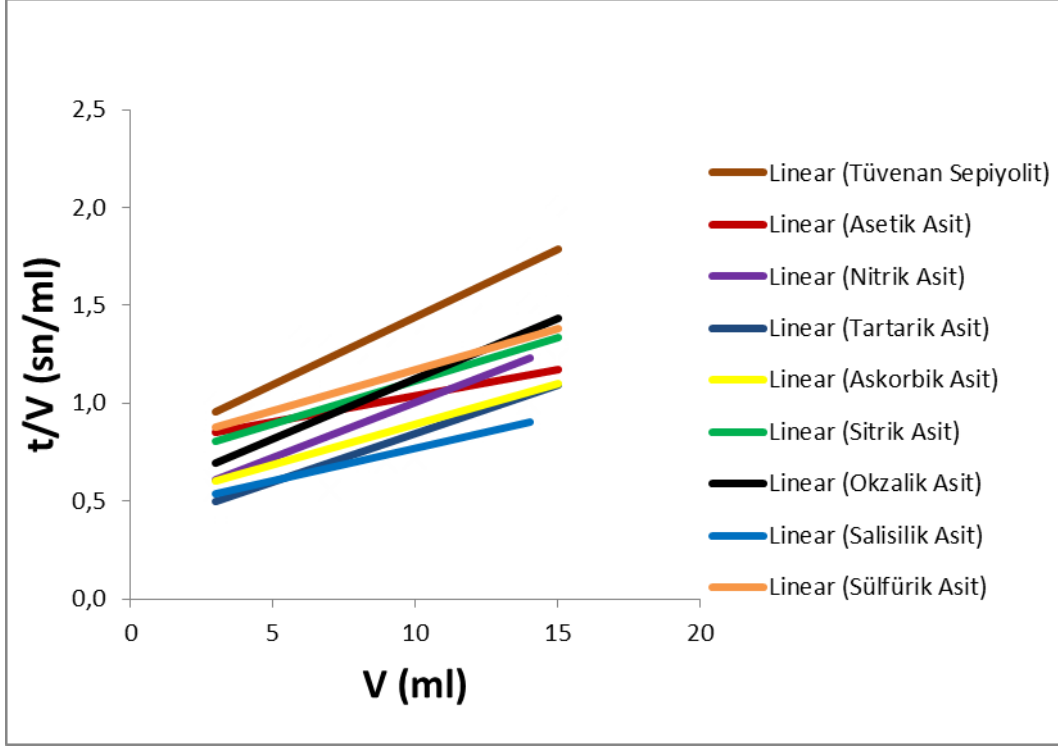


Şekil 70. Organik asitlerle temasa getirilmiş sepiyolitlerin XRD difraksiyon paternleri

4.2.4 Asit İşlemin Sepiyolitın Filtrasyon Özelliklerine ve Kek Direncine Etkisi

Sepiyoliti oluşturan fiber yapılarının asit işlemin etkisi bir de yığın hareketi (bulk) üzerinden filtrasyon kaybı değerleri ve filtrasyon sonrası oluşan filtre keki özelliklerinden hareketle incelenmiştir. Bu maksatla, 25 mL' lik sepiyolit dispersiyonları basıçlı filtrasyon ortamında 4bar basınçta filtrasyon işlemine tabi tutulmuştur. Literatürde yer alan Newtoniyen bir sıvının zamana karşı elde edilen süzüntü hacmi (V) ile hacimsel debisi yada filtrasyon hızı (t/v) arasında doğrusal bir ilişki Darcy filtrasyon eşitliği üzerinden ifade edilmektedir. Basıncılı filtrasyon filtre kekleri için modifiye edilmiş $t/v = K_p \cdot V + R_M$ denkleminde hareketle kayım değerlerinden filtre ortam direnci (R_M) ve eğimden ise filtre kek direnci (K_p) hesaplanmıştır.

Asit işlem sonrası viskoziteleri epeyce düşen kil dispersiyonlarının viskozite davranımlarının newtoniyene yaklaştığı proje kapsamında görüldüğünden, bu kabul eşliğinde üstteki Darcy filtrasyon ifadesi kullanılmıştır. Şekil 71’ de süzöntü hacmi (V) ile hacimsel debi (filtrasyon hızı, t/V) arasında çizilen lineerleştirilmiş doğrular gösterilmektedir. Doğrusallaştırma ile elde edilen doğru denklemleri ve hassasiyetleri Tablo 6 de verilmektedir.



Şekil 71. Tüvenan ve 0.5 M asidik işlem sonrası SG dispersiyonlarının filtrasyon davranımı

Tablo 10’ dan görüldüğü gibi eğim değerleri kek direnci ile orantılı olduğundan, tüvenan sepiyolite göre asitle aktive edilen sepiyolitlerin kek direncinin daha düşük olduğu tesbit edilmiştir. Sülfürik ve nitrik gibi kuvvetli asitlerde bu düşüş daha fazla gözlemlenmiştir. Buradan hareketle lif yapısı üzerinde veya safsızlıkların gideriminde inorganik asitlerin etkisinin daha fazla olduğu söylenebilir. Bu aynı zamanda kuvvetli asitlerin daha yüksek zarar vereceği şeklinde de yorumlanabilir. Nihai tesbitler ise fiberlerin AFM yardımı ile görüntülenmesi sonunda ortaya konacaktır.

Tablo 10. Darcy filtrasyon doğru denklemleri, hassasiyeti ve hesaplanan kek direnci değerleri

Numune	Denklem	Kek Direnci	R ²
Tüvenan Sepiyolit	$y = 0,0689x + 0,7516$	0,0689	0,8
Nitrik Asit	$y = 0,0268x + 0,4367$	0,0268	0,8
Tartarik Asit	$y = 0,0494x + 0,3522$	0,0494	0,7
Asetik Asit	$y = 0,0569x + 0,7694$	0,0569	0,9
Askorbik Asit	$y = 0,0415x + 0,4774$	0,0415	0,9
Okzalik Asit	$y = 0,0613x + 0,5117$	0,0613	0,9
Salisilik Asit	$y = 0,0532x + 0,4357$	0,0532	0,9
Sitrik Asit	$y = 0,0442x + 0,6723$	0,0442	0,9
Sülfürik Asit	$y = 0,0419x + 0,7517$	0,0419	0,9

4.2.5 Asit İşlem Sonrası Sepiyolit Yapısından Salınan Ca⁺², Mg⁺² ve Fe⁺³ İyonları

Asitlerle muamele edilen sepiyolit süspansiyonlarının viskozite ölçümleri alındıktan sonra bir santrifüj yardımıyla sulu fazları katıdan ayrılmıştır. Sulu faza geçen iyonların takibi AAS cihazında iyon analizleri ile yapılmış, sonuçlar Tablo 11 'de verilmiştir.

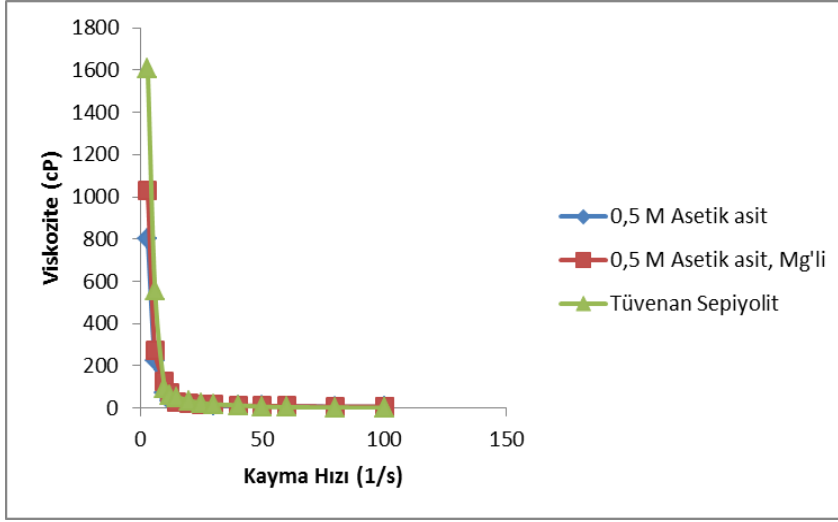
Tablo 10' den görüldüğü üzere Ca⁺² giderme de, Okzalik, Sitrik, Nitrik ve Asetik asitler, Mg⁺² gidermede Sülfürik ve Nitrik asitler ve Fe⁺³ giderme de ise Sülfürik, Nitrik ve Okzalik asitler daha fazla etkili olmuştur. Aynı asitlerin konsantrasyonlarının artışı da Ca⁺², Mg⁺² ve Fe⁺³ iyon giderimini arttırmıştır. Tüvenan sepiyolitın sadece saf suda mekanik karıştırılması sonucu alınan suda yapılan iyon ölçümleri dikkate alındığında ise asidik muameleye maruz kalmış sepiyolitlerin asit çeşidine bağlı olarak değişmekle birlikte ortalama 10 -15 kat daha fazla iyon uzaklaştırabildiği tespit edilmiştir.

Tablo 11. Asit işlem sonrası SG sepiyolitlerden ortama salınan iyonların değişimi

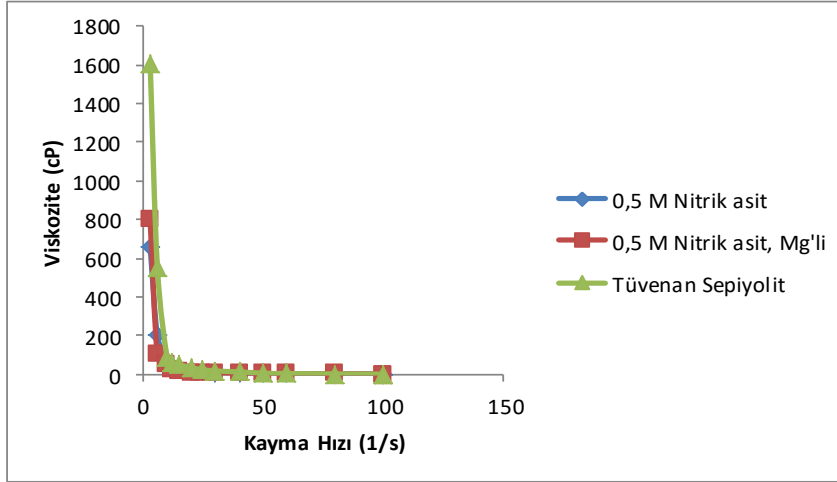
Numuneler	Ca (ppm)	Mg (ppm)	Fe (ppm)
Tüvenan Sepiyolit	63.1	450	12
1 M			
Tartarik	203.5	5798	263.4
Askorbik	187.5	5673	117.2
0.5 M			
Okzalik	275	3427	127.8
Askorbik	78	3372	45.3
Asetik	325	1002.7	13.4
Salisilik	270	883.8	13.3
Nitrik	317.3	5152	486
Sitrik	325	3651	173
Sülfürik	222	6105	791
Tartarik	91.6	3243	114.7
0.1 M			
Asetik	248.8	625.9	25
Nitrik	222	1181	54.3
Sitrik	236.5	968	54.3
Sülfürik	91.2	3267	217.5

4.2.6 Asit İşlem Sonrası Sepiyolitlere Eklenen MgO İlavesinin Etkisi

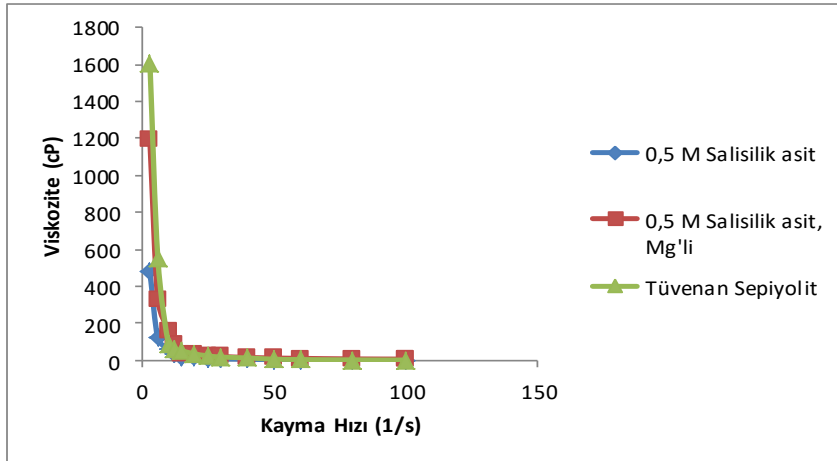
Cengiz vd., 2010 belirttiği üzere literatürden, killerin arayüzeyinde bulunan katyonların su tutarak viskoziteyi arttırmada önemli etkisinin olduğu bilinmektedir. Ortama MgO katılması da viskoziteyi düzenlemektedir. Benzer olarak, sepiyolit için ortama ilave edilen Mg iyonlarının viskoziteyi arttırmadaki etkinliğinin incelenmesi önemli görülmüş, ortama %1 katı oranında MgO ilavesi yapılmıştır. Asit muamelesi sonrası (0.5M asit işlem) kristal yapısındaki Mg iyonlarını kaybeden sepiyolitlere %1 MgO ilave edilerek 21.000 dev/dak' da, 3 dak karıştırılmış ve elde edilen süspansiyonların kayma gerilmesine karşı viskozite değerleri Şekil 72-77' de gösterilmektedir.



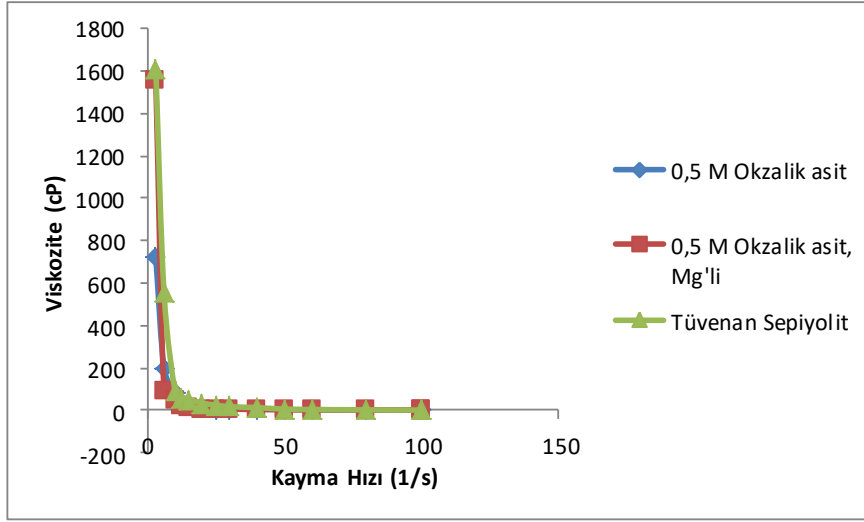
Şekil 72. Asetik asitle muamele edilmiş % 1 MgO ilavesi sonrası SG' deki viskozite değişimi



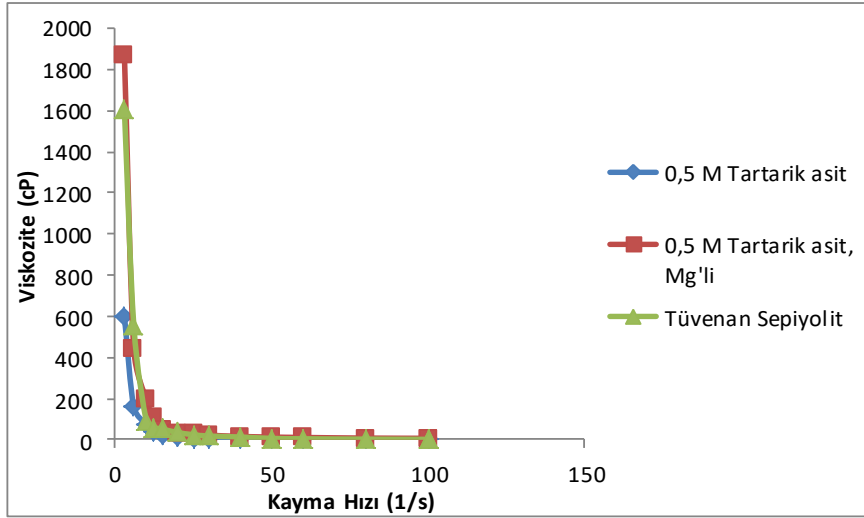
Şekil 73. Nitrik asitle muamele edilmiş % 1 MgO ilavesi sonrası SG' deki viskozite değişimi



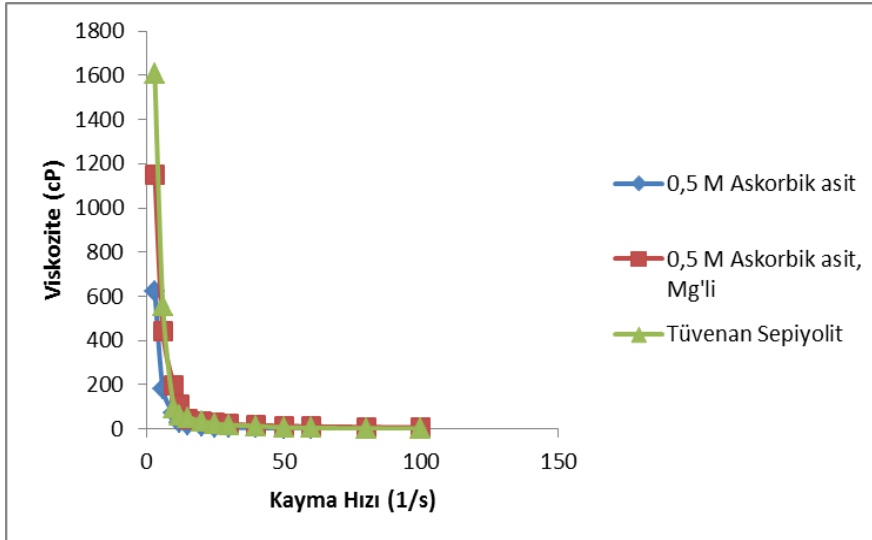
Şekil 74. Salisilik asitle muamele edilmiş % 1 MgO ilavesi sonrası SG' deki viskozite değişimi



Şekil 75. Okzalik asitle muamele edilmiş % 1 MgO ilavesi sonrası SG' deki viskozite değişimi



Şekil 76. Tartarik asitle muamele edilmiş % 1 MgO ilavesi sonrası SG' deki viskozite değişimi

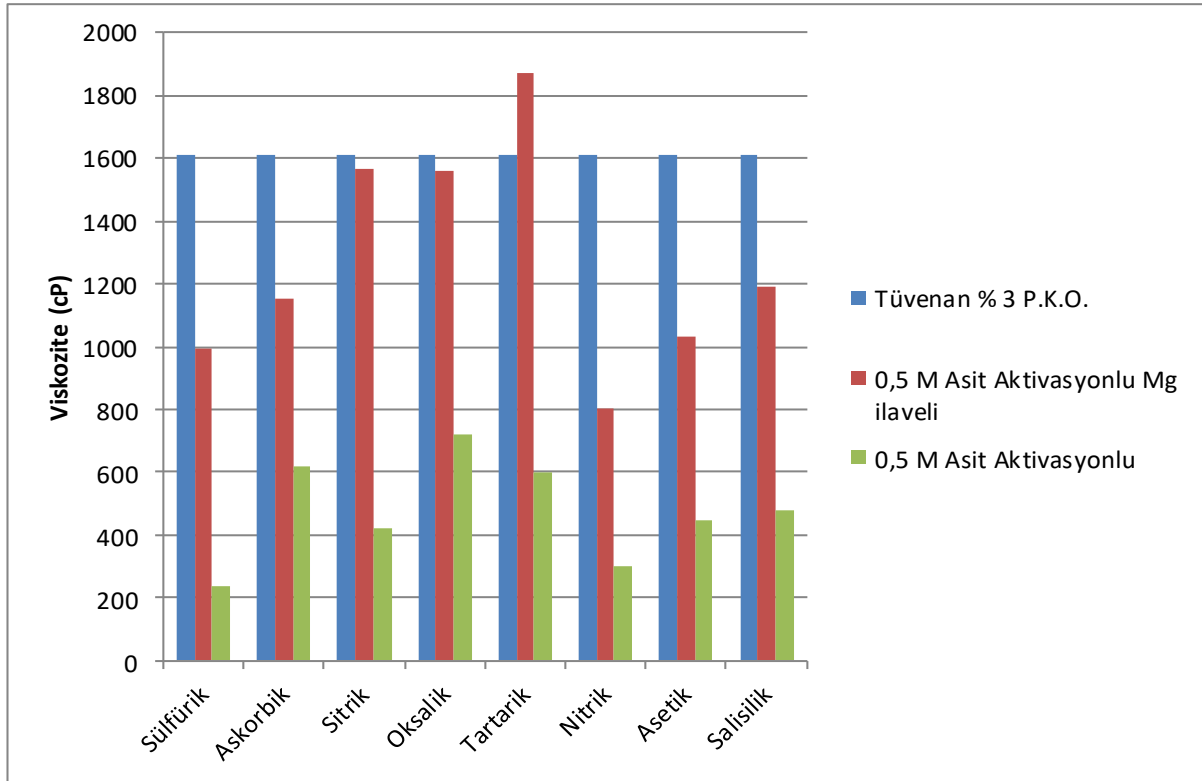


Şekil 77. Tartarik asitle muamele edilmiş % 1 MgO ilavesi sonrası SG' deki viskozite değişimi

Mg²⁺ iyonlarının sepiyolit reolojik özelliklerine etkisi incelenmiş ve asit işlem sonrası %3 katı oranındaki sepiyolit süspansiyonlarına %1 oranında MgO ilave edilerek 3 dak yüksek hızla karıştırma sonrası viskozite ölçümleri alınmış, MgO ilavesinin tüm sepiyolit süspansiyonlarının viskozite artımına sebep olduğu gözlemlenmiştir. Tartarik asit ile muamele edilen sepiyolit süspansiyonunun viskozite değeri, tüvenan sepiyolit süspansiyonunun viskozite değerinin de üstünde çıktığı tespit edilmiştir.

En son olarak sepiyolit bünyesinde bulunan Mg iyonlarının viskozite sağlayıcı aktivatör olarak görev yaptığı, asit işlem sonrası bozulan viskozitenin, %1 MgO ilavesi ile yeniden artırılması, çalışmamızın önemli bir sonucu olmuştur. Sülfürik ve nitrik gibi kuvvetli asitler sepiyolit yapısında bulunan Ca, ve Fe üzerinde çok etkili olurken, sepiyolit bünyesinde bulunan Mg iyonlarını da diğerlerine göre daha fazla uzaklaştırmaktadırlar. Oysa; hem empürileri gidermesi konusunda hem de sepiyolit yapısına daha az zarar veren organik asitlerden olması sebebiyle diğer asitlere göre 0.5 M Okzalik asit ile ön işlemin kimyasal zenginleştirme amacıyla kullanılmasının daha uygun olduğu görülmüştür.

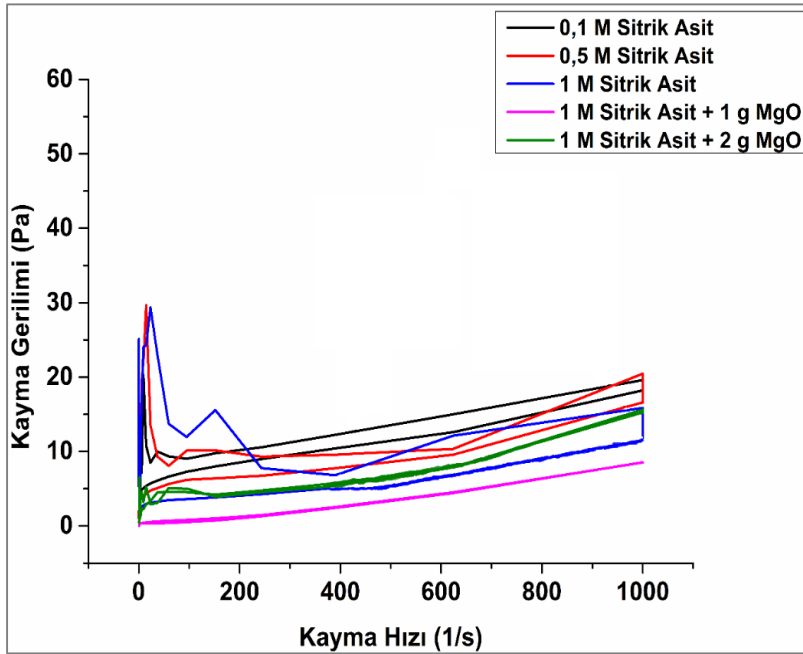
Ayrıca, Şekil 78’ de ise tüm SG dispersiyonların 3rpm’ deki viskozite ölçüm değerleri % 1 katı oranında ortama katılan MgO ilaveli ve MgO ilavesiz değerler olarak bir arada toplu olarak görülmektedir.



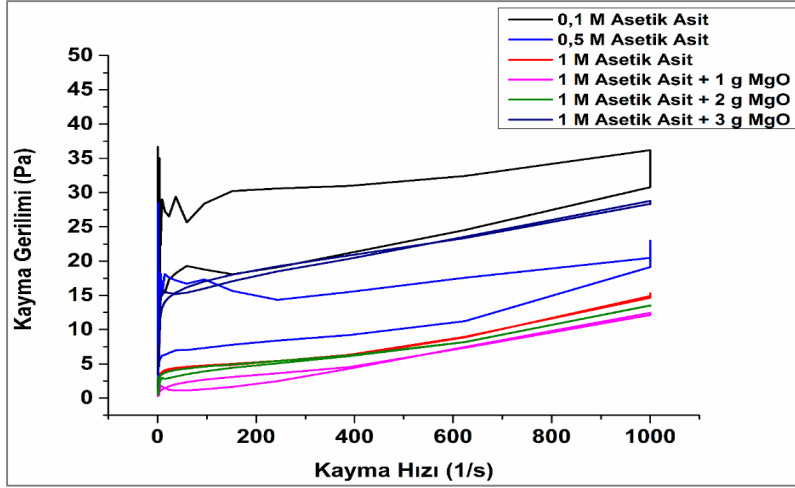
Şekil 78. Tüvenan sepiyolit ile MgO ilavesinin viskozite değerleri üzerindeki etkileri

4.2.7 SS Numunesinin Asit İşleme Kimyasal Zenginleştirme Sonuçları

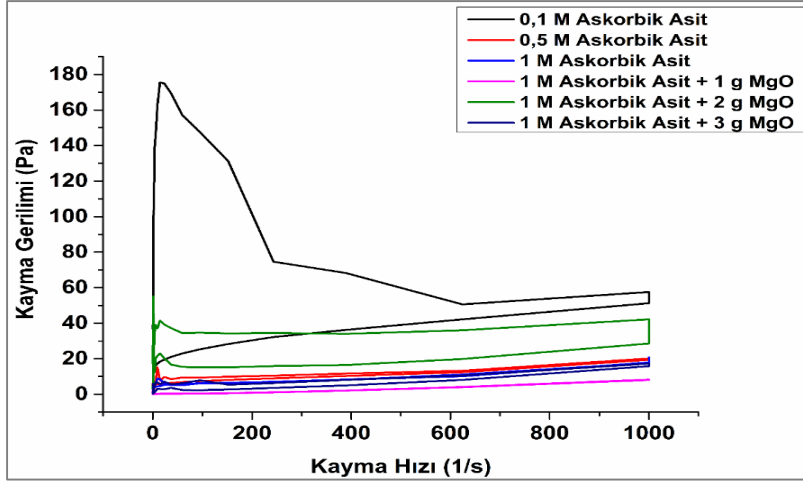
Türktaciri bölgesi sepiyolitlerinden açık sarı renkli SS sepiyolit örneği ile asit işleme zenginleştirme çalışmaları tekrar edilmiştir. Tekrarın ana sebebi asit işlem sonrası örneklerin görüntüleri AFM ve görüntü analiz ile alındığında görülmüştür ki, fiberler parçalanmış tutarlı görüntüler alınamamıştır. Bunu üzerine projede daha kaliteli sepiyolit kullanımı gerekli görülmüştür. Böylece SG sepiyolit ile yapılan işlemler tekrarlanmıştır. Kısaca, 0.1 M, 0.5 M ve 1 M derişimlerinde Nitrik Asit, Sülfürik Asit, Asetik Asit, Okzalik Asit, Askorbik Asit, Sitrik Asit ve Tartarik Asit çözeltilerinden, %5 olacak şekilde sepiyolit eklenerek hazırlanan dispersiyonların kayma gerilmesi-kayma hızı değişimleri Şekil 79-85' de verilmektedir. Asit işlem sonrası tüm örneklerin reolojik özelliklerinin asit ilavesi ile hızla azaldığı, SS sepiyolite has tiksotropik özelliğin 0.1 M asit ilavesinde bazı organik asitlerde korunduğu, ancak asit ilavesinin daha da arttırıldığı 1 M' a gelindiğinde ağ yapıyı bozduğu tesbit edilmiştir. En fazla etkileşimin dolayısıyla en fazla Mg yitiren örnekler olan 1M olarak hazırlanan örneklerin üzerine 1er gram MgO eklenerek, akış davranımında ne tür bir değişimin gözleneceği ortama kademeli MgO ilavesi yapılarak, aynı zamanda yüksek hızda karıştırmanın etkisini ortadan kaldırabilmek adına en yüksek viskoziteye ulaşılan 3 dak süre üçe bölünerek 1.5 dak kademeli çalışılarak her bir kademedeki pH değişimi Tablo 12' de, reolojik incelemeler ise Şekil 79-85' de verilmiştir.



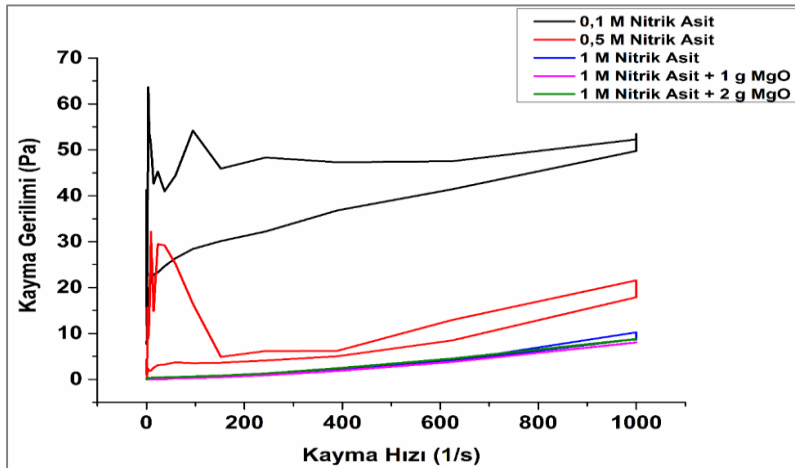
Şekil 79. Sitrik asitle muamele edilmiş sepiyolit in ağırlıkça %1 MgO ilave edilmiş kayma gerilmesi-kayma hızı değişimi



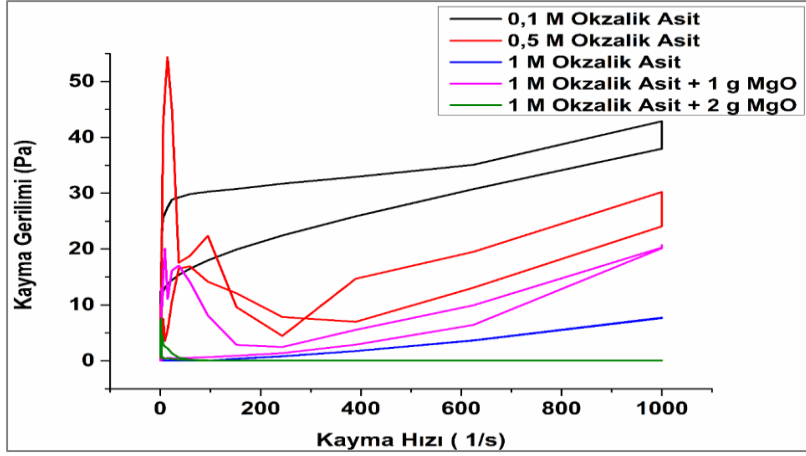
Şekil 80. Asetik asitle muamele edilmiş sepiyolit in ağırlıkça %1 MgO ilave edilmiş kayma gerilmesi-kayma hızı değişimi



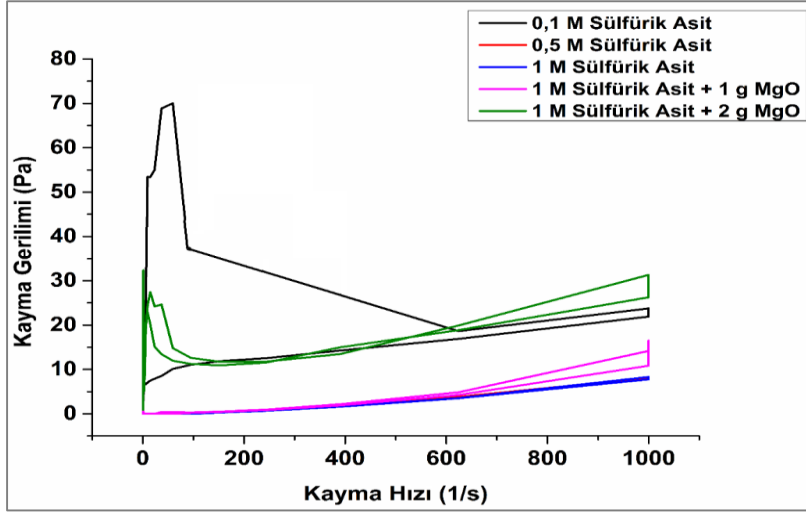
Şekil 81. Askorbik asitle muamele edilmiş sepiyolit in ağırlıkça %1 MgO ilave edilmiş kayma gerilmesi-kayma hızı değişimi



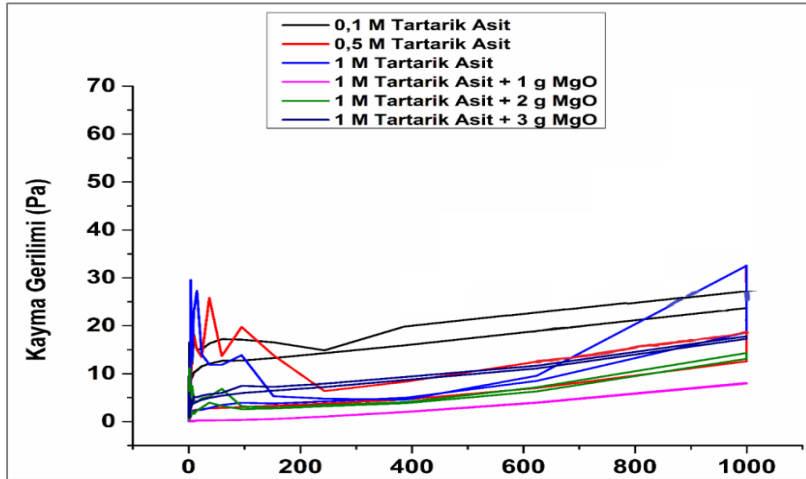
Şekil 82. Nitrik asitle muamele edilmiş sepiyolit in ağırlıkça %1 MgO ilave edilmiş kayma gerilmesi-kayma hızı değişimi



Şekil 83. Okzalik asitle muamele edilmiş sepiyolitin ağırlıkça %1 MgO ilave edilmiş kayma gerilmesi-kayma hızı değişimi



Şekil 84. Sülfürik asitle muamele edilmiş sepiyolitin ağırlıkça %1 MgO ilave edilmiş kayma gerilmesi-kayma hızı değişimi



Şekil 85. Tartarik asitle muamele edilmiş sepiyolitin ağırlıkça %1 MgO ilave edilmiş kayma gerilmesi-kayma hızı değişimi

Tablo 12. Reoloji incelemeleri esnasındaki pH değişimleri

Asit	Başlangıç	Karıştırma Sonrası	1g MgO ilavesi	2g MgO İlavesi	3g MgO İlavesi
0,1 M Nitrik Asit	7,4	7,5			
0,5 M Nitrik Asit	6,5	6,6			
1 M Nitrik Asit	5,4	5,9	9,7	10,0	10,1
0,1 M Sülfürik Asit	7,3	7,8			
0,5 M Sülfürik Asit	5,0	5,2			
1 M Sülfürik Asit	4,9	5,1	9,8	10,0	10,2
0,1 M Okzalik Asit	7,5	8,0			
0,5 M Okzalik Asit	7,2	7,7			
1 M Okzalik Asit	6,4	6,5	10,1	10,3	10,5
0,1 M Askorbik Asit	7,7	7,8			
0,5 M Askorbik Asit	7,1	7,4			
1 M Askorbik Asit	5,0	4,9	10,0	10,5	10,5
0,1 M Sitrik Asit	7,3	7,7			
0,5 M Sitrik Asit	6,3	7,3			
1 M Sitrik Asit	5,8	6,0	10,2	10,7	10,7
0,1 M Asetik Asit	7,1	7,5			
0,5 M Asetik Asit	5,0	5,1			
1 M Asetik Asit	4,6	4,5	9,5	9,9	9,9
0,1 M Tartarik Asit	7,5	7,8			
0,5 M Tartarik Asit	5,8	6,2			
1 M Tartarik Asit	5,3	5,3	10,0	10,7	10,7

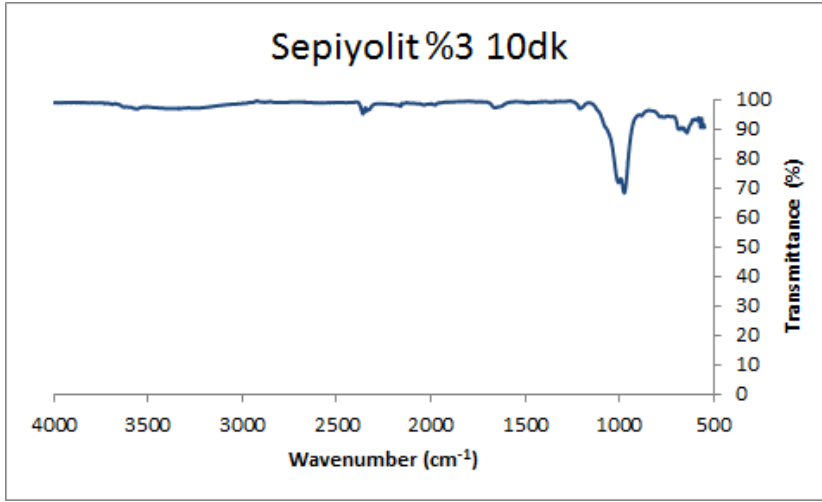
Asit işlem sonrası dispersiyonlardan alınan homojen örnekler santrifüjlenerek dekantasyonu sağlanmış, alikotlardan alınan numuneler ise AAS ile iyon analizleri yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 13’ de verilmektedir.

Örneklerin FTIR karakterizasyonları ile yapısal karakterizasyona devam edilmiştir. Tüvenan sepiyolit ve %3’ lük sepiyolit dispersiyonundan başlayarak, 0.5 M asit işlem görmüş örneklerin FTIR grafikleri Şekil 86-95 gösterilmektedir. Genel olarak, 1210 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} ve 980 cm^{-1} dalga boylarındaki pikler Si-O koordinasyon bandlarını göstermektedir. FTIR’ larda ana pikler görülmektedir. Bu bandlar muhtemelen kuvvetli Si-O titreşimine bağlı olarak oluşmaktadır. 1020 cm^{-1} deki derin band, bu çalışmada $900\text{--}1005\text{ cm}^{-1}$ kayan pik ise tetrahedral tabakadaki Si-O-Si gruplarının Si-O titreşimine bağlı olarak oluşturduğu bandlar olarak bilinmektedir.

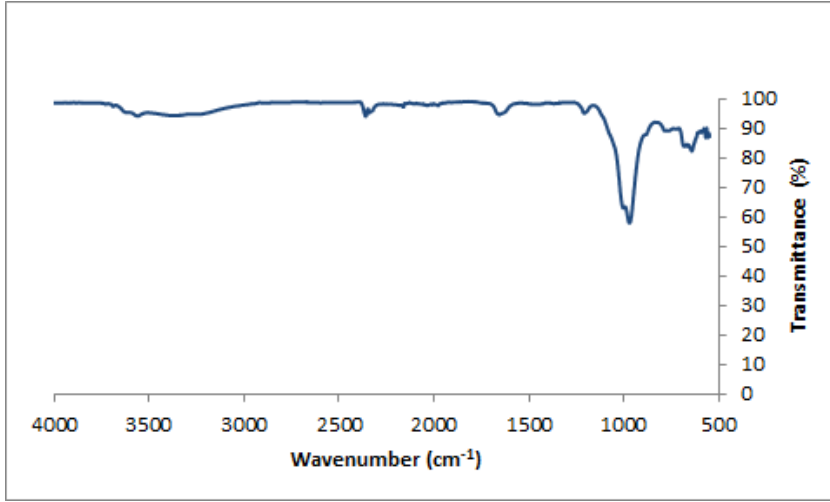
Tablo 13. Asit işlem sonrası SS örneğinden ortama salınan iyonların derişimi

	Fe	Ca	Mg
0,1 M Sitrik	4,15	537	
0,5 M Sitrik	4,8	806	
1 M Sitrik	5,7	724	
0,1 M Okzalik	12,55	61	
0,5 M Okzalik	17,5	92	
1 M Okzalik	17,4	103	
0,1 M Tartarik	4,95	1550	
0,5 M Tartarik	7,75	552	
1 M Tartarik	11,15	1293	
0,1 M Askorbik	11	750	
0,5 M Askorbik	12,65	1450	
1 M Askorbik	14,05	1489	
0,1 M Asetik	6,1	1438	
0,5 M Asetik	7,6	1345	
1 M Asetik	8,6	936	
0,1 M Nitrik	9,8	982	
0,5 M Nitrik	23,5	1635	
1 M Nitrik	35,7	1807	
0,1 M Sülfürik	7,55	514	
0,5 M Sülfürik	29,45	708	
1 M Sülfürik		763	

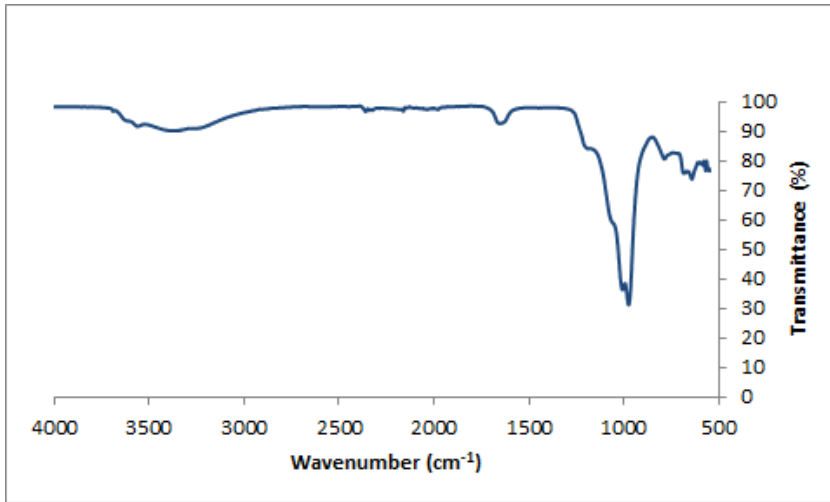
Ayrıca, $3718-3680\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde görülen ve şiddeti fazla olmayan Mg.OH bandları, oktahedral tabakada yer alan hidroksil grupları ile yüzeydeki hidroksil gruplarının OH gerilme titreşimine bağlı olarak oluştuğu bildirilen pikler olup 3520 ve 1400 cm^{-1} deki pikler ise oktahedral tabakadaki Mg-koordinasyonunda yer alan bağlı su ve kanal boşluklarında bulunan zeolitik suya ait OH-gerilme bandlarıdır.



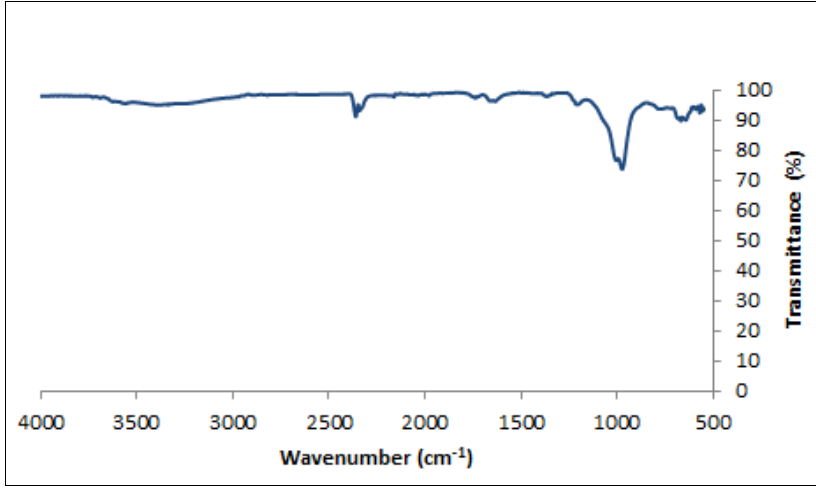
Şekil 86. %3 lük sepiyolit dispersiyonunun FTIR spektrumu



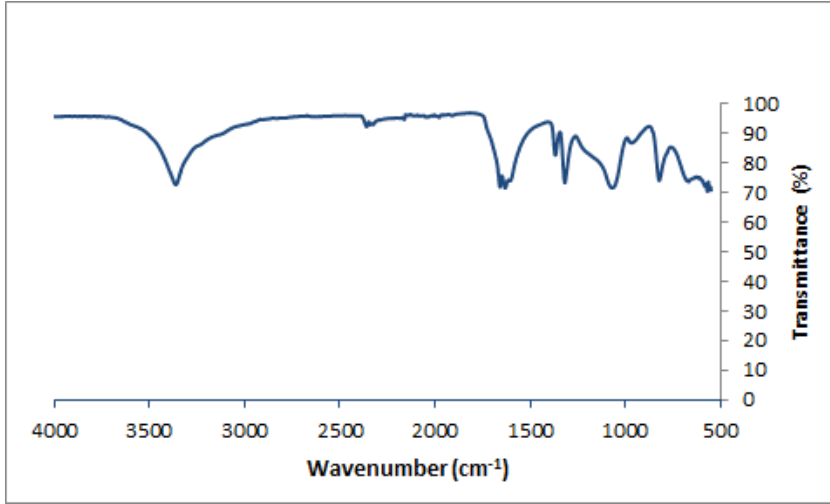
Şekil 87. Tuvenan sepiyolitinin FTIR spektrumu



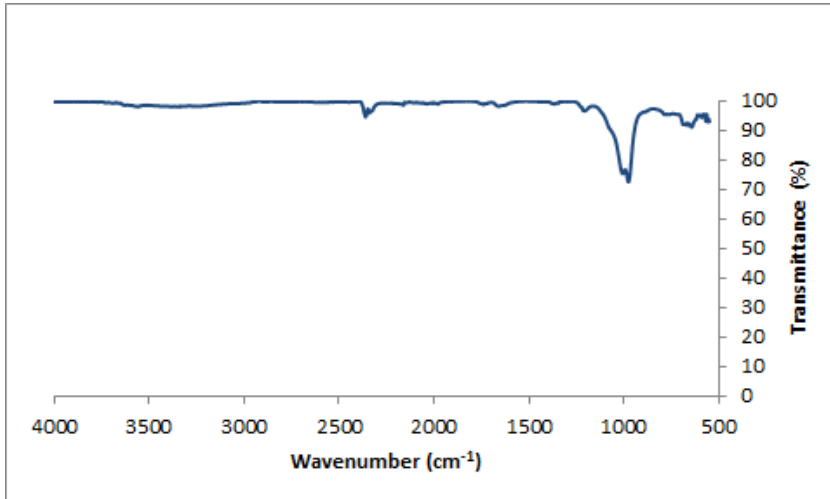
Şekil 88. 0.5 M Sülfürik asit ile muamele edilmiş sepiyolitinin FTIR spektrumu



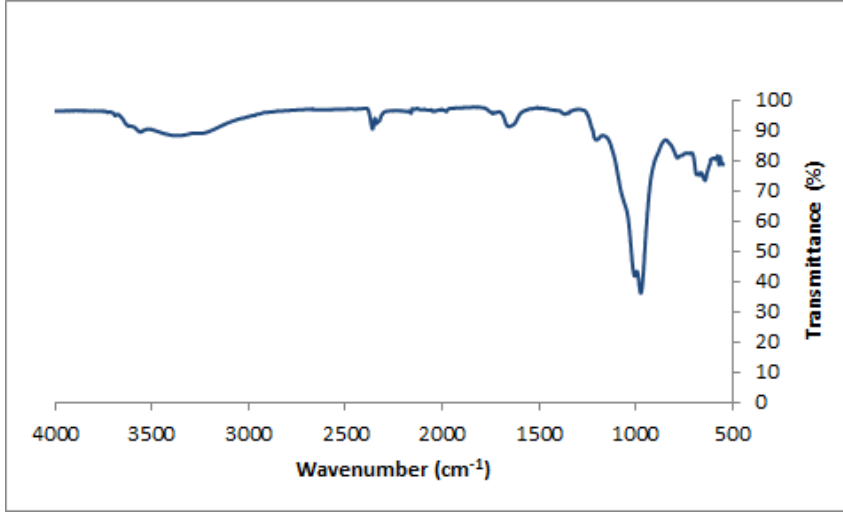
Şekil 89. 0.5 M Askorbik asit ile muamele edilmiş sepiyolitin FTIR spektrumu



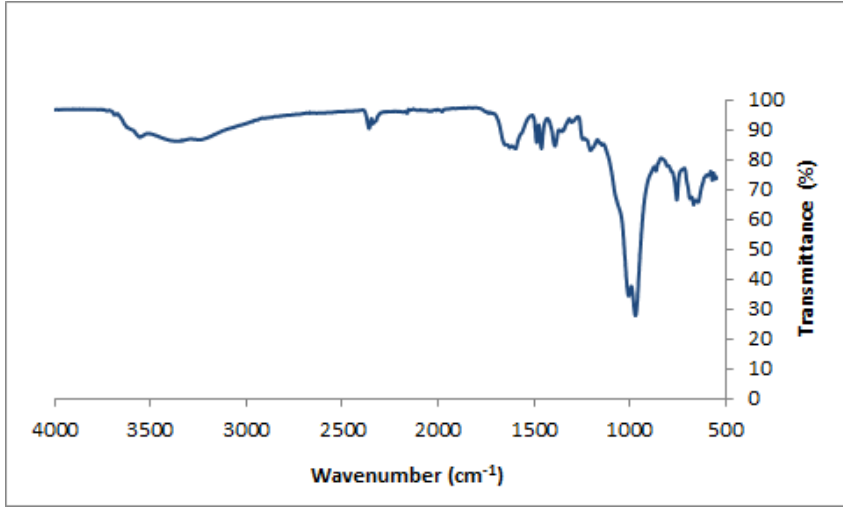
Şekil 90. 0.5 M Okzalik asit ile muamele edilmiş sepiyolitin FTIR spektrumu



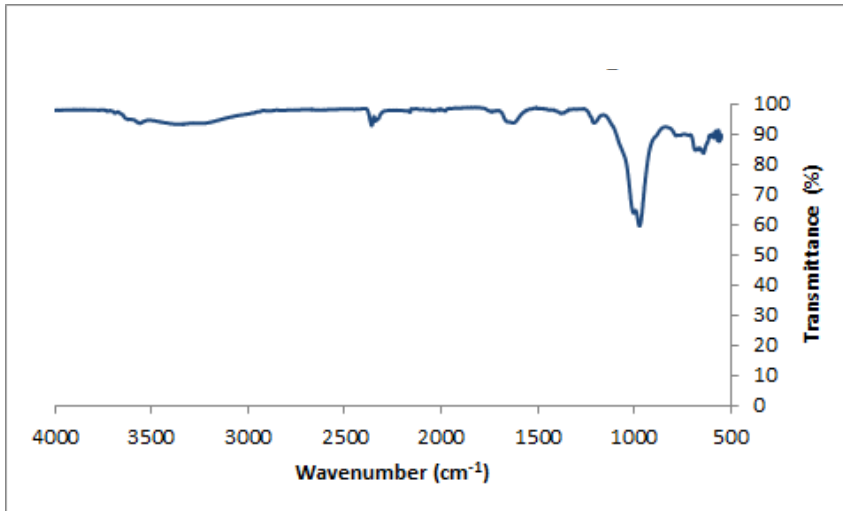
Şekil 91. 0.5 M Asetik asit ile muamele edilmiş sepiyolitin FTIR spektrumu



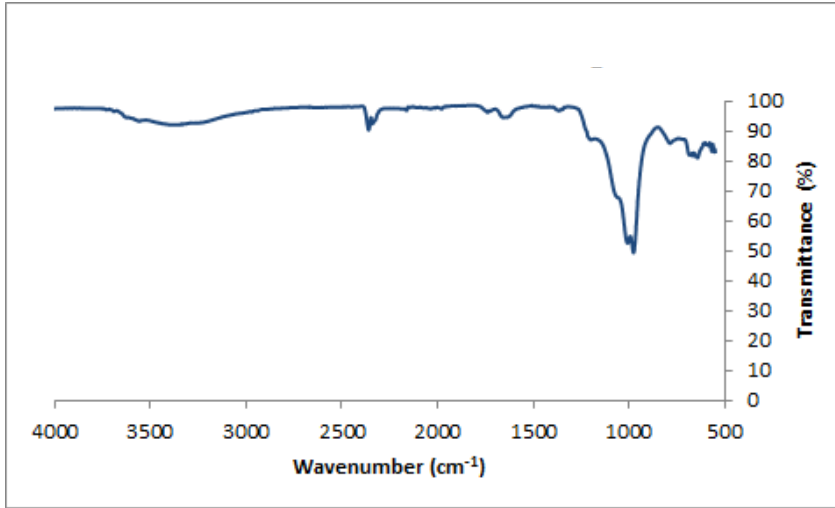
Şekil 92. 0.5 M Nitrik asit ile muamele edilmiş sepiyolitın FTIR spektrumu



Şekil 93. 0.5 M Salisilik asit ile muamele edilmiş sepiyolitın FTIR spektrumu



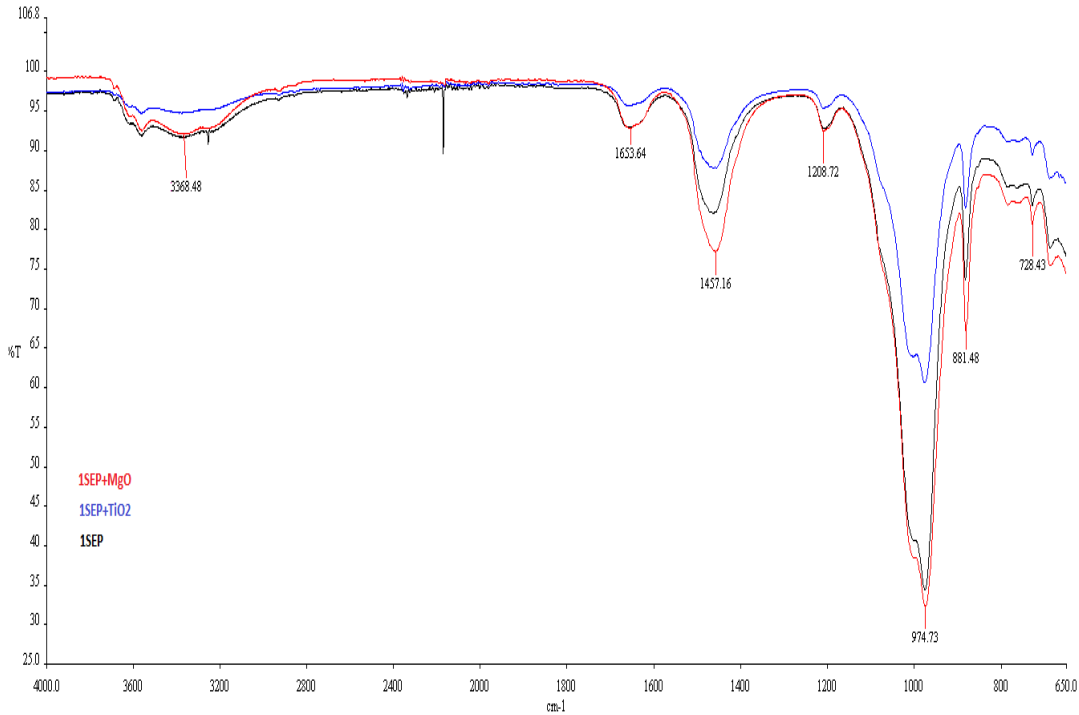
Şekil 94. 0.5 M Tartarik asit ile muamele edilmiş sepiyolitın FTIR spektrumu



Şekil 95. 0.5 M Sitrik asit ile muamele edilmiş sepiyolitın FTIR spektrumu

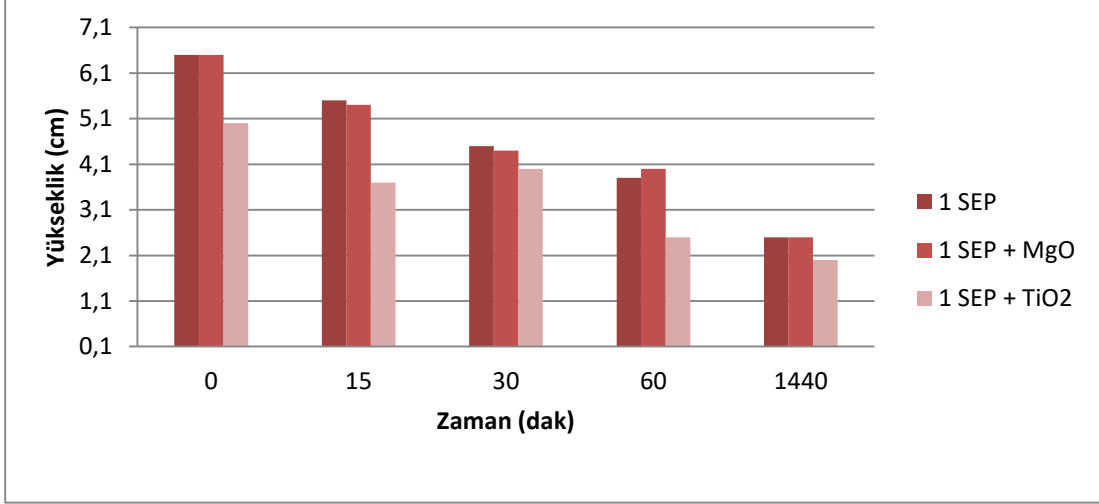
4.2.8 Metal Oksit Nanopartikül Modifiye Sepiyolitlerin Hazırlanması

PSU polimeri ile uyumluluğu arttırılmış sepiyolit liflerinin eldesi için denenlerden biri de metal oksit katkısıdır. Mekanik olarak dağıtılmış sepiyolitler metal oksit nanopartikülleri ile temasa getirilmiş, yapısal değişimler Şekil 96' daki FTIR spektrumları ayrıca mezurda çökme deneyleriyle karşılaştırılmıştır.



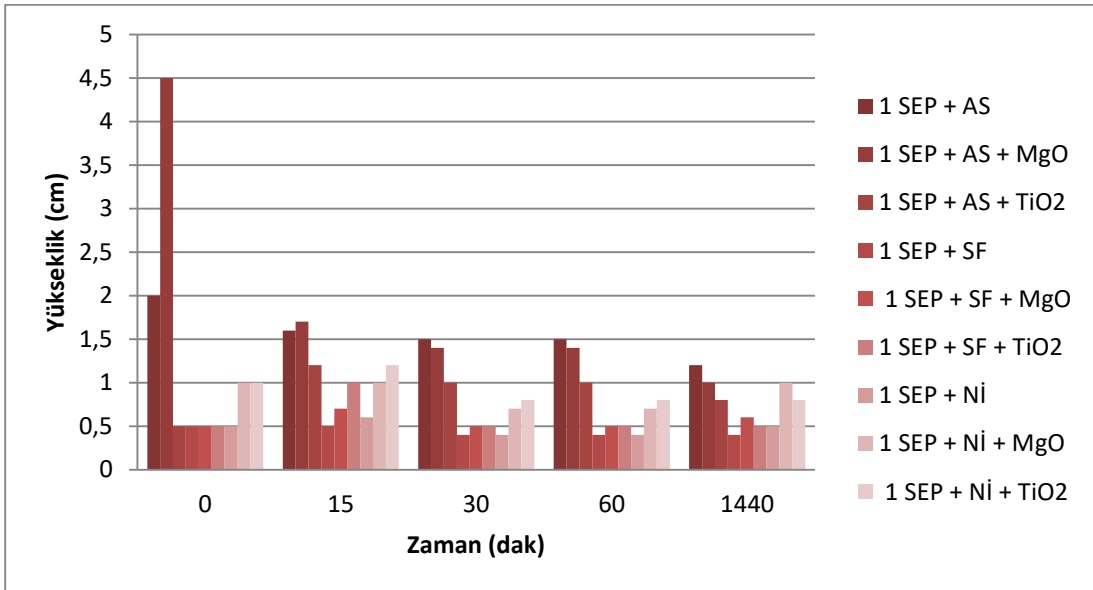
Şekil 96. FTIR ile metal oksit nanopartikül modifiye yapıların sepiyolit ile karşılaştırılması

Şekil 97’ de %1 katı oranında tüvenan sepiyolit ve nanopartikül katkıli sepiyolit numunelerinin zamana karşı çökme yükseklikleri verilmiştir. Bunlara göre en büyük değişim TiO_2 ilaveli sepiyolitte görülmektedir.

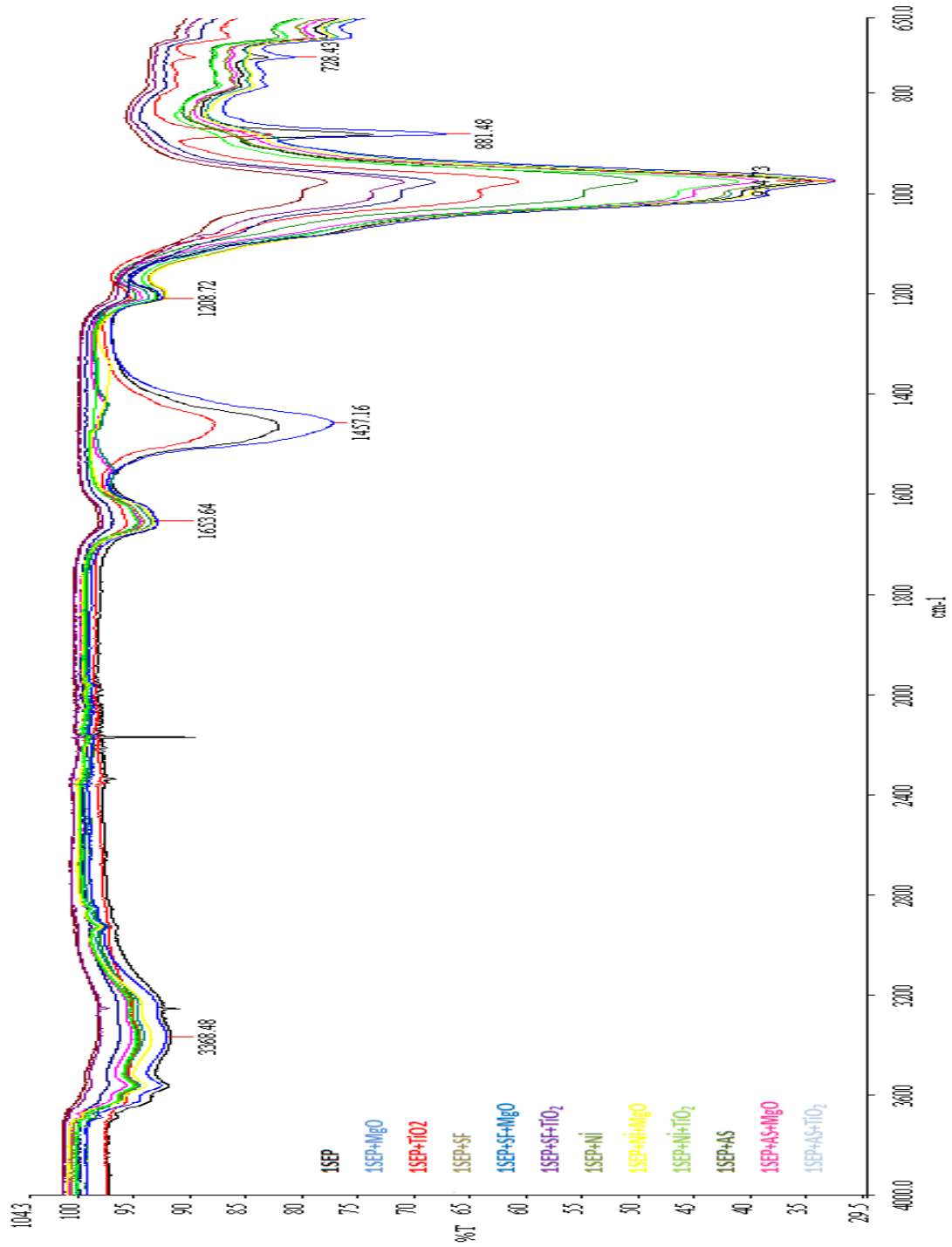


Şekil 97. Metal oksit nanopartikül modifiye dispersiyonların zamana karşı çökme miktarlarının sepiyolitlerle karşılaştırılması

Metal oksit ilavesinin asit işlem görmüş sepiyolitlerdeki yapısal farklılıkları Şekil 98’ deki çökme testleri ve Şekil 99’ daki FTIR spektrumları üzerinden incelenmiştir. Böylece, asit işlem sonrasında ortama nanopartikül MgO ve TiO_2 ilave edilmesiyle sinerjistik bir etki hedeflenmiştir.



Şekil 98. Asit işlem görmüş sepiyolitlerle metal oksit nanopartikül modifiye dispersiyonların zamana karşı çökme miktarlarının karşılaştırılması



Şekil 99. FTIR ile asit işlem görmüş sepiyolitlerle metal oksit nanopartikül modifiye sepiyolitlerin karşılaştırılması

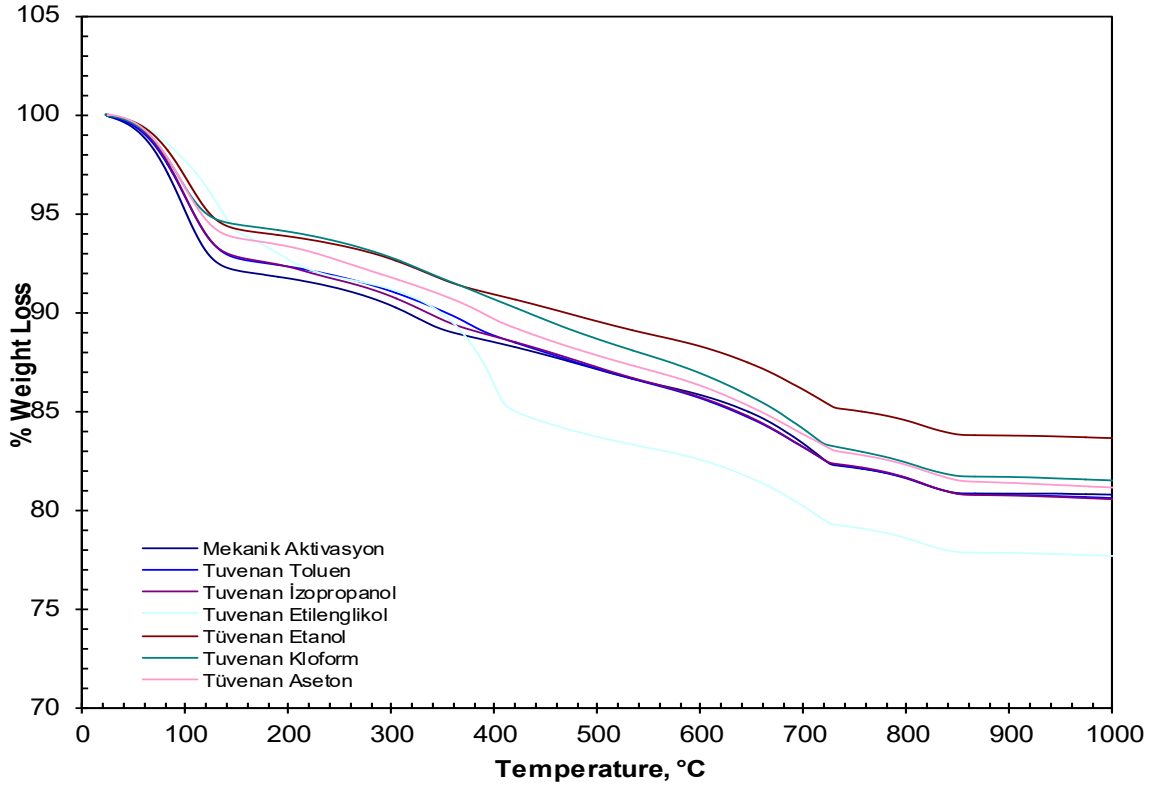
Üretilen polisülfon membranın standard polisülfonun karekteristik piklerine 1044 cm^{-1} (SO_3H), 1106 cm^{-1} (C-O), 1150 cm^{-1} ($\text{R}(\text{SO}_2)-\text{R}$), 1241 cm^{-1} (C-O), 1488 cm^{-1} (aromatic bond), 2966 cm^{-1} (aliphatic CH), 2879 cm^{-1} (aromatic CH) ve 3362 cm^{-1} (OH) sahip olduğu görülmüştür.

Cornejo and Hermosin (1988) yaptığı çalışmaya göre 1210 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} ve 980 cm^{-1} dalga boylarındaki pikler Si-O koordinasyon bandlarını göstermektedir. Şekil 59' da muhtemelen kuvvetli Si-O titreşimine bağlı olarak oluşan bu ana pikler görülmektedir. 1020 cm^{-1} deki derin band, bu çalışmada $900\text{--}1005\text{ cm}^{-1}$ kayan pik ise tetrahedral tabakadaki Si-O-Si gruplarının Si-O titreşimine bağlı olarak oluşturduğu banddır.

Sabah (1998) ve Ahlrichs, vd. (1975)' nin sepiyolit üzerine yapmış oldukları çalışmalara göre $3718\text{--}3680\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde görülen ve şiddeti fazla olmayan MgOH bandları, oktahedral tabakada yer alan hidroksil grupları ile yüzeydeki hidroksil gruplarının OH gerilme titreşimine bağlı olarak oluştuğu bildirilen pikler olup, bu pikler ($3690\text{--}3670\text{ cm}^{-1}$ aralığında) organo-sepiyolitte daha belirgin hale gelmektedir. Diğer yandan yine aynı çalışmalarda bahsedildiği gibi 3520 ve 1400 cm^{-1} deki pikler ise oktahedral tabakadaki Mg-koordinasyonunda yer alan bağıl su ve kanal boşluklarında bulunan zeolitik suya ait OH-gerilme bandlarıdır. Oysa FTIR spektrumlar incelendiğinde 3520 cm^{-1} pikinin $3564\text{--}3571\text{ cm}^{-1}$ aralığına kaydığı, 1400 cm^{-1} deki piklerin ise $1471\text{--}1459\text{ cm}^{-1}$ aralığında değiştiği görülmektedir. Benzer şekilde, organo yapılarda bu bölgede kaymaların meydana gelmesi, Akyüz, vd. (1995, 1997) yapmış oldukları çalışmalarda olduğu gibi hidrojen bağı oluşumuna işaret etmektedir. Sabah (1998) ve Akyüz, vd. (1995, 1997) çalışmalarında 3520 cm^{-1} bandında OH-gerilme titreşiminin etkisiyle bağıl suya bağlı olarak oluşan pikler, 2-aminopiridin molekülleri ile etkileşimden sonra ötelenmekte, bu da bağıl su ile aminin amino grubu azotu üzerinden hidrojen bağının varlığı nedeniyledir. Öte yandan, OH-bükülme titreşimine bağlı olarak gelişen 1625 cm^{-1} deki pik ise yine bağıl suyu yansıtmaktadır (Ahlrichs, et al., 1975). Bu pikin hem tüvenan hem de organosepiyolitte korunması organik çözücü ortamlarda dağıtmanın sepiyolit bağıl suyu üzerine etkisinin olmadığını da göstermektedir.

Çözücü ortamında sepiyolitlerin termal özelliklerindeki değişimler TGA (termal gravimetrik analiz) yardımıyla Şekil 101' de gösterilmektedir. TGA esasen polimerlerin termal kararlılığını gösteren karakterizasyon metodudur.

Organokiller ısı etkisiyle bünyelerindeki nemi hızla kaybederler. Çözücü ortamında bulunan killer, çözücünün etkisiyle daha hızla nemini kaybederken mekanik aktivasyon olan sulu örnekte sıcaklık kayması görülmektedir. Çözücünün kuruma üzerindeki etkisi 100°C civarlarındaki kuruma sıcaklıklarından net bir şekilde görülebilir. Öte yandan termal bozunma etilen glikol' da 420°C civarına kadar uzaması termal stabilite açısından diğer çözücülerden ayrılan önemli bir bulgudur. 300°C civarlarında ikinci bir termal bozunma bölgesi göze çarpmakta, 700°C civarlarındaki üçüncül bozunma bölgesine kadar yüksek sıcaklıklara ulaşması sepiyolit termal stabilitesinden ve moleküler boşluklu tünel yapısından geldiği söylenebilir.



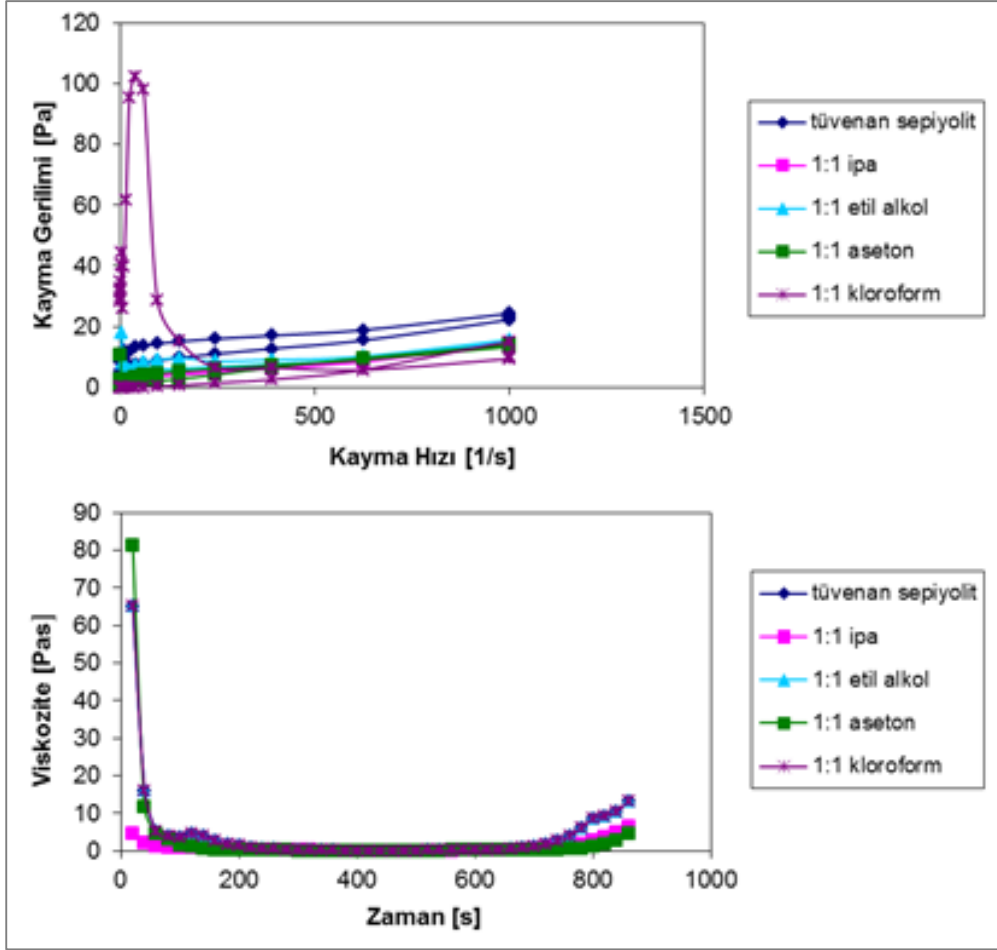
Şekil 101. Sepiyolitlerin farklı çözücü ortamındaki TGA analizleri

Sepiyolitlerin viskozite davranımları Şekil 97’ de verilmiştir. Saf çözücü ortamında sepiyolit kayma gerilimi ve görünür viskozite değerleri üzerinden okunan 5, 10 ve 20 rpm hızlardaki görünür viskozite değerleri Tablo 14’ de verilmektedir.

Tablo 14. Farklı ortamlarda dağıtılmış sepiyolit 5, 10 ve 20 rpm’ deki viskoziteleri

Ölçüm hızı	Su (cP)	Aseton (cP)	Kloroform (cP)	İsopropil alkol (cP)	Etil alkol (cP)
5 rpm	1692,0	205,2	4601,0	411,6	1416,0
10 rpm	772,7	165,9	4305,0	204,9	463,1
20 rpm	512,6	97,7	4133,0	143,4	245,6

Ayrıca, polaritesi en düşük çözücülerden biri olan toluen beklendiği üzere sepiyolit ile ağısı jel yapı oluşturmamıştır. Toluen ortamında sepiyolit örneği liflerine dağıtma başarılı olamayarak, aglomere olarak çökmüş ve ve toluen ortamında ayrı katı faz oluşturduğundan viskozite okunamamıştır.

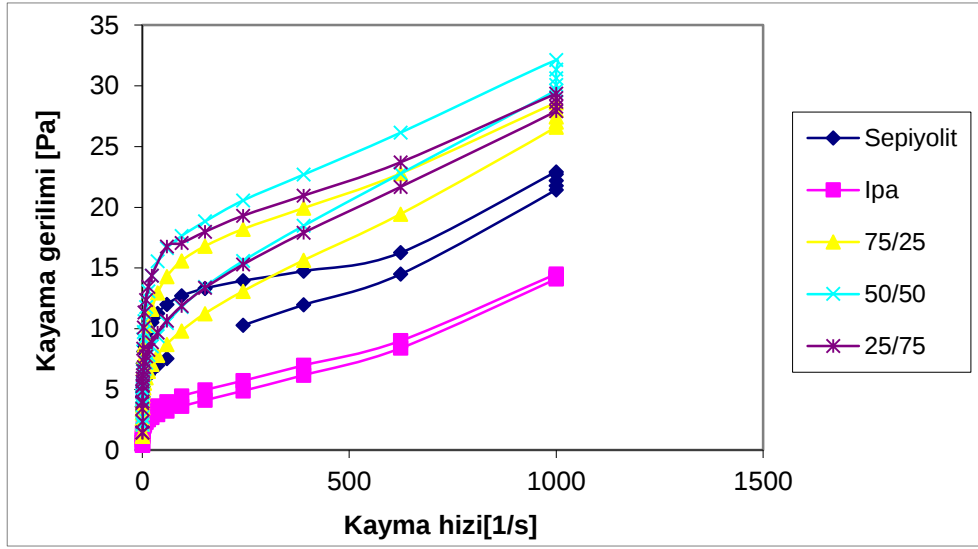


Şekil 102. % 3 PKO' da saf çözücülerle hazırlanan sepiyolit dispersiyonlarının a. kayma gerilimi-kayma hızı reogramı ve tiksotropiklik derecesi, b. zamana bağlı viskozite değişimi

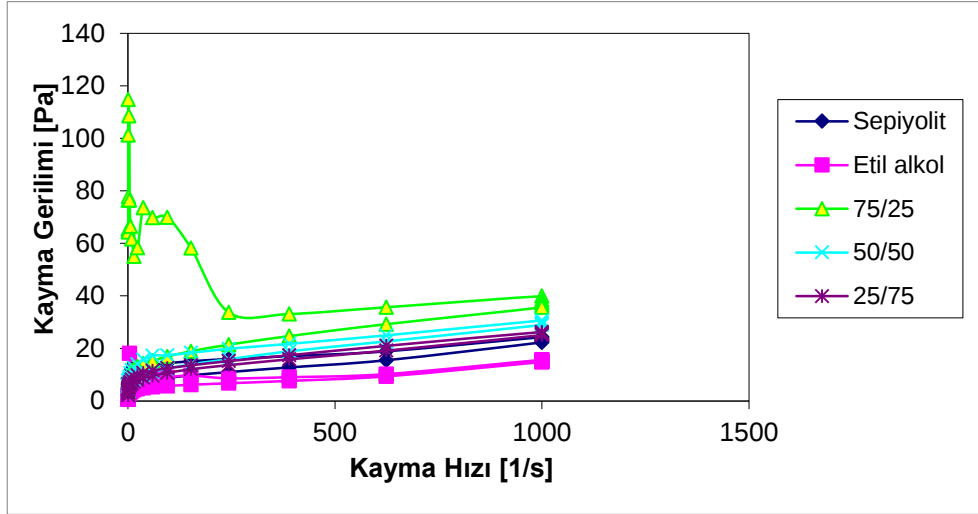
Çeşitli ortamlarda dağıtılmış sepiyolit süspansiyonlarının 5, 10 ve 20 rpm'deki viskozite değerleri incelendiğinde (Tablo 13), kayma hızının artmasıyla su ve susuz organik ortamlardaki sepiyolit süspansiyonlarının görünür viskozitesinin düştüğü görülmektedir. Görünür viskozite değeri, su dışındaki çözücülerde beklenenin aksine düşük polariteye sahip kloroformda en yüksek değerde görülmektedir. Kloroformu takiben, yüksek polariteye sahip etil alkolde viskozite değeri diğer çözücülere göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir

4.3.1 Sepiyolit Dispersiyonlarının Sulu Organik Ortamlardaki Viskozite Ölçümleri

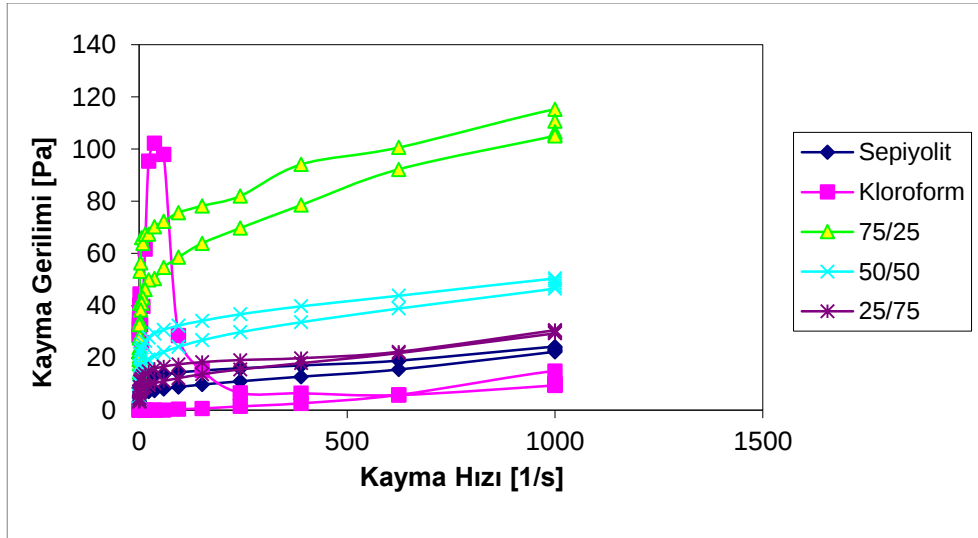
Sepiyolit liflerinin, su ve çözücü varlığındaki davranışını tesbit etmek amacıyla, çalışmalara devam edilmiş ve farklı su oranlarında çözücülerle hazırlanan sepiyolit süspansiyonlarının kayma gerilimi ve kayma hızı değişimleri Şekil 103-107' de gösterilmektedir. Çeşitli çözücü ortamlarında dağıtılmış sepiyolit 5 rpm sabit kayma hızına ait kayma gerilmesi ve viskozite değerleri Tablo 15' de verilmektedir.



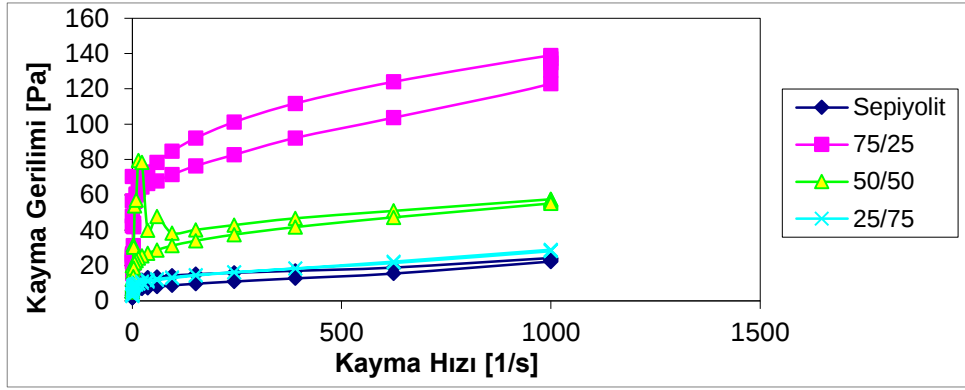
Şekil 103. % 3 PKO' da IPA ile hazırlanan dispersiyonun kayma gerilimi-kayma hızı



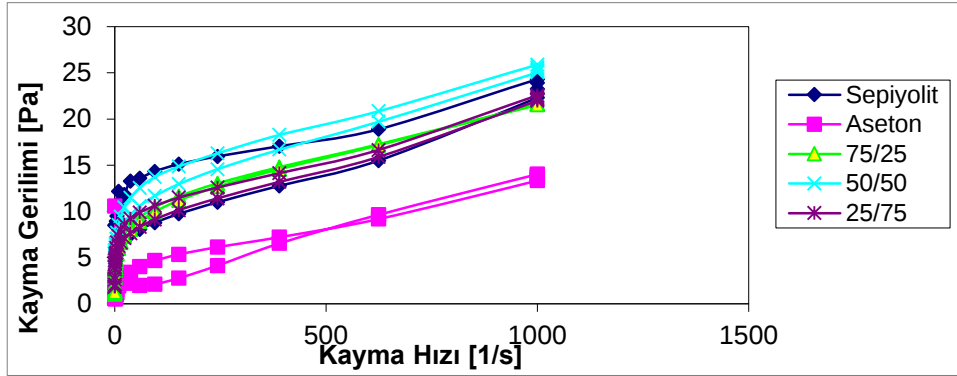
Şekil 104. % 3 PKO' da etilalkollü dispersiyonun kayma gerilimi-kayma hızı



Şekil 105. % 3 PKO' da kloroformlu dispersiyonun kayma gerilimi-kayma hızı



Şekil 106. % 3 PKO' da toluenli dispersiyonun kayma gerilimi-kayma hızı



Şekil 107. % 3 PKO' da asetonlu dispersiyonun kayma gerilimi-kayma hızı

IPA ile yapılan deneylerde en yüksek kayma gerilmesi ve viskozite değerleri en fazla su içeren ortamlarda bulunmuştur. Düşük polariteye sahip olan toluende susuz çözücü ortamında karışma sağlanamamıştır. Benzer durum kloroform içinde elde edilmiş olup, en yüksek viskozite değerleri yüksek kloroform içeriğinde elde edilmiş olsa da saf kloroform çalışmalarında değerlerin düştüğü gözlenmiştir. Nispeten yüksek polariteye sahip etil alkolle (polarite indeksi, PI 5.2) yapılan deneylerde en yüksek değerler en az su içeren süspansiyonlardan elde edilmiştir. Su içeriği arttıkça viskozite değerleri düşmektedir. Asetonda ise su ilavesi viskoziteyi olumlu etkilemiştir.

Tablo 15. Çeşitli çözücü ortamlarında dağıtılmış sepiyolitın 5 rpm sabit kayma hızına ait kayma gerilmesi ve viskozite değerleri

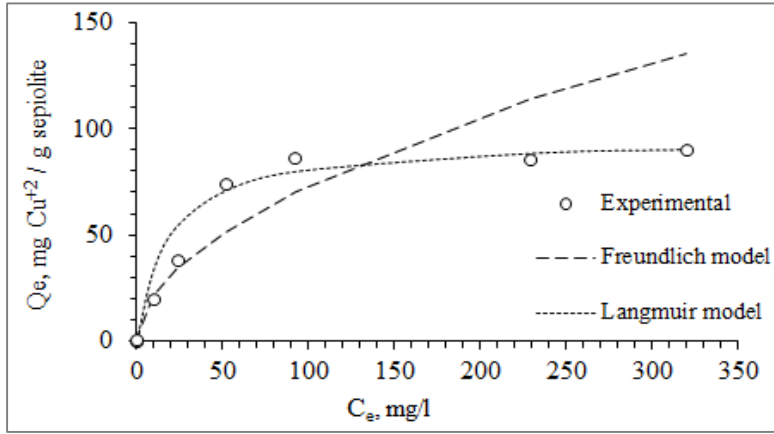
Çözücü	Su-Çözücü oranı	Kayma Gerilmesi (Pa)	Görünür Viskozite (Pa.s)
İpa	%100 İpa	2.305	0.4116
	03:01	11.346	2.026
	01:01	10.642	1.9
	01:03	8.653	1.545
Etil alkol	%100 etilalkol	7.928	1.416
	03:01	7.295	1.303
	01:01	10.554	1.885
	01:03	66.447	11.866
Toluen	%100 tolue	-	-
	03:01	9.135	1.631
	01:01	53.835	9.631
	01:03	56.262	10.047
Kloroform	%100 kloroform	25.858	4.601
	03:01	66.016	11.789
	01:01	23.979	4.282
	01:03	12.096	2.16
Aseton	%100 aseton	1.149	0.2052
	03:01	6.629	1.184
	01:01	7.675	1.371
	01:03	5.436	0.9707

4.4 Adsorpsiyonla Bakır ve Gümüş Yüklü Sepiyolit Hazırlanması

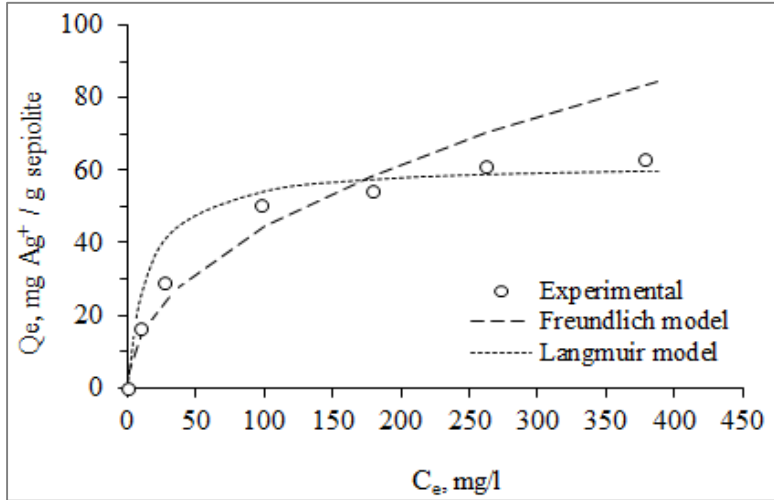
Mekanik dağıtma ve zenginleştirme sonrası mekanik dağıtma uygulanan sepiyolit fiberlerinin yüzeylerin antibakteriyellik özelliğinin artırılarak, membran katkısı olarak kullanıldığında biyofouling (biyolojik kirlenme) önüne geçebilecek fonksiyonel katkının geliştirilmesi çalışmanın önemli hedeflerindendir. Sepiyolit killerin tek başına antibakteriyellik

göstermediğinden, artırılması amacı ile gümüş ve bakır iyonlarının yüzeye entegrasyonu projede adsorpsiyon çalışmaları ile incelenmiştir.

Bu kapsamda yapılan çalışmalardan elde edilen denge konsantrasyonları ve tutulan adsorpsiyon miktar değişimleri Langmuir and Freundlich modelleri ile incelenmiş (Şekil 108 ve Şekil 109) ve ardından Şekil 110 ve Şekil 111’ de doğrusallaştırılmış modeller gösterilmektedir. Langmuir and Freundlich modellerinin parametreleri Tablo 16 ve Tablo 17 de verilmektedir. Nihayetinde tüm sabitler karşılaştırmalı olarak Tablo 18’ de verilmektedir.



Şekil 108. Sepiyolit üzerine Ag⁺ adsorpsiyonu



Şekil 109. Sepiyolit üzerine Cu²⁺ adsorpsiyonu

Langmuir izotermine adsorpsiyon, adsorbat başlangıç konsantrasyonu ile birlikte lineer olarak artar. Maksimum doyma noktasında, yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorbe olmuş adsorbat miktarı sabit kalmaktadır. Ayrıca, bu izotermde adsorpsiyon enerjisi üniformdur. Adsorpsiyon hızı adsorbat konsantrasyonu ve yüzey üzerinde bulunan aktif yerler ile doğru orantılıdır. Langmuir izotermine matematiksel ifadesi;

$$C_e / q_e = 1 / b q_{\max} + C_e / q_{\max}$$

(11)

Burada b ve $q_{\max}$ değerleri Langmuir sabitleri olarak tanımlanırlar. Langmuir denkleminde yer alan C_e/q_e değerlerine karşılık C_e değerleri grafiğe geçirilirse, grafiğin kayma miktarı $1/b$ $q_{\max}$ eğimi ise $1/q_{\max}$ olur. Bulunan bu değerler Langmuir izoterm sabitleri olarak adsorpsiyonun doğasını daha iyi anlayabilme konusunda bize yardımcı olurlar. Bu sabitleri kısaca tanımlarsak:

$q_{\max}$: Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesini verir (Özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermi denge durumunu net olarak açıklayamaz).

b : Adsorban yüzeyinde bulunan aktif yerlerin birbirlerine yakınlıkları ile alakalı, sıcaklık ve adsorpsiyon entalpisine bağlı bir sabittir. L/mg veya L/mol cinsinden ifade edilir. Sıcaklık düştükçe ve adsorpsiyon kuvveti arttıkça b sabiti de artar.

Freundlich İzotermine, Langmuir izoterminden yola çıkılsa da, göre bir adsorbanın yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından teşkil edilmiştir.

Freundlich izotermine matematiksel ifadesi;

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (12)$$

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan boyar madde konsantrasyonu (mg/L)

q_e : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_F : Adsorpsiyonun kesin bir işaretidir. Adsorbat ile adsorban arasındaki ilişkinin gücünü gösterir $[(\text{mg/g}) (\text{L/mg})^{1/n}]$. K_F 'nin yüksek değerleri adsorban ile adsorplanan maddenin birbirlerine yakınlığının oldukça yüksek olduğunun göstergesidir.

n : Adsorpsiyon yoğunluğunun bir ifadesidir. Genellikle n değerlerinin 1-10 arasında olması iyi bir adsorpsiyon olduğunun bir göstergesidir. $1/n$ değeri, heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense, $1/n$ değeri o kadar sıfıra yakın olur. Bu izotermine doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine göre daha iyidir.

Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki yanının da logaritmasını alarak doğrusal hale getirirsek:

$$\log q_e = \log K_F + (1/n) \log C_e \quad (13)$$

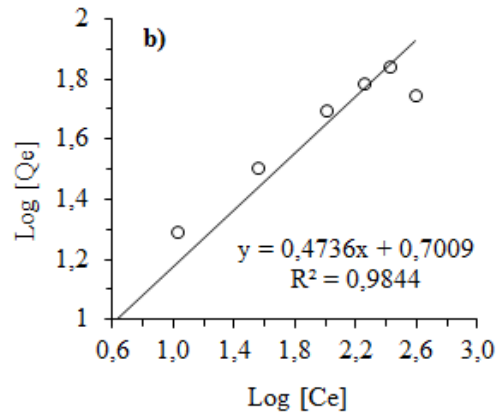
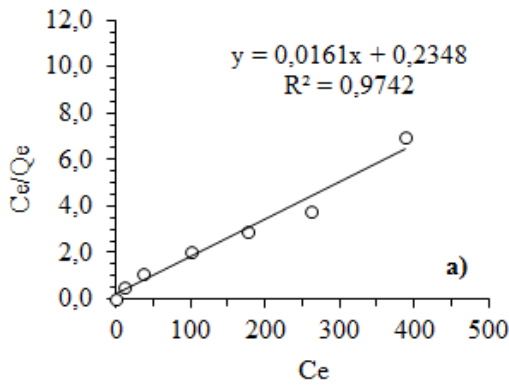
$\log q_e$ 'nin $\log C_e$ 'ye karşı değişiminin grafiğe dökülmesiyle K_F ve n sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası $\log K_F$ 'yi ve eğimi de $1/n$ 'i vermektedir. Bulunan bu değerler de Freundlich izoterm sabitleri olarak adsorpsiyonun doğasını daha iyi anlayabilme konusunda bize yardımcı olurlar.

Table 16. Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri: Ag^+ adsorpsiyonu

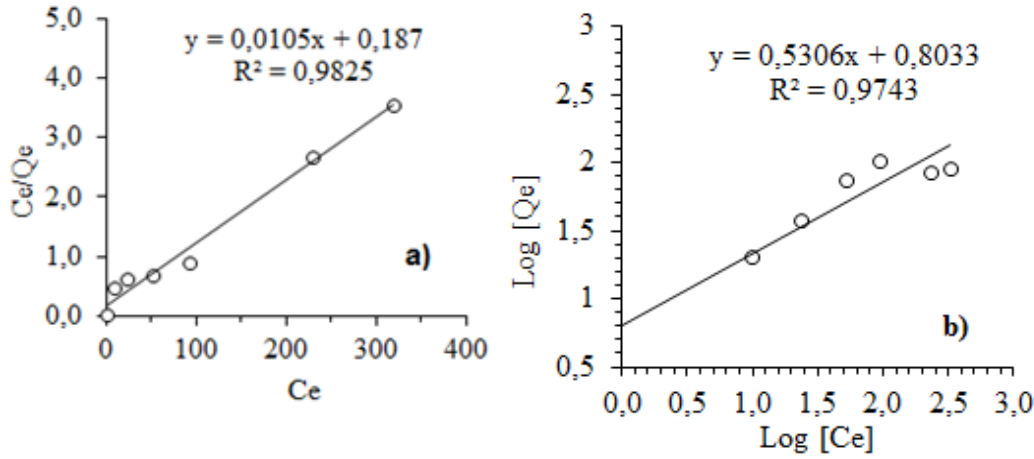
2g Sepiyolit/ 1000mL Ag^+		Langmuir Sabitleri		Freundlich Sabitleri	
C_o	C_e	C_e/Q_e	Q_e	$\text{Log } C_e$	$\text{Log } Q_e$
1	0,01	0,020202	0,495	-2	-0,30539
50	10,7	0,544529	19,65	1,02938	1,29336
100	35,7	1,110419	32,15	1,55266	1,50718
200	100,5	2,020100	49,75	2,00216	1,69679
300	177,6	2,901960	61,2	2,24944	1,78675
400	261,6	3,780346	69,2	2,41763	1,84010
500	388,05	6,932559	55,975	2,58888	1,74799

Table 17. Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri: Cu^{+2} adsorpsiyonu

2g Sepiyolit/ 1000mL Cu^{2+}		Langmuir Sabitleri		Freundlich Sabitleri	
C_o	C_e	C_e/Q_e	Q_e	$\text{Log } C_e$	$\text{Log } Q_e$
1	0,01	0,020202	0,495	-2	-0,30539
50	9,8	0,487562	20,1	0,9912261	1,303196
100	23,6	0,617801	38,2	1,372912	1,582063
200	51,7	0,697235	74,15	1,7134905	1,870111
300	92,9	0,897151	103,55	1,9680157	2,01515
400	229	2,678363	85,5	2,3598355	1,931966
500	320	3,555556	90	2,50515	1,954243



Şekil 110. Sepiyolit üzerine Ag^+ adsorpsiyonuna ait lineerleştirilmiş Langmuir ve Freundlich izotermi (a) C_e/Q_e ile C_e , (b) $\text{Log } [Q_e]$ ile $\text{Log } [C_e]$



Şekil 111. Sepiyolit üzerine Cu^{+2} adsorpsiyonuna ait lineerleştirilmiş Langmuir ve Freundlich izotermi (a) C_e/Q_e ile C_e , (b) $\text{Log } [Q_e]$ ile $\text{Log } [C_e]$

Langmuir izoterminin önemli özellikleri boyutsuz sabit ayırma faktörü (R_L) ile açıklanabilir. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için R_L sabiti hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması adsorpsiyona elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder.

$$R_L = 1 / (1 + b \cdot C_0) \quad (14)$$

R_L Değerleri İzoterm Tipi

$R_L > 1$ Elverişli Olmayan

$R_L = 1$ Lineer

$0 < R_L < 1$ Elverişli

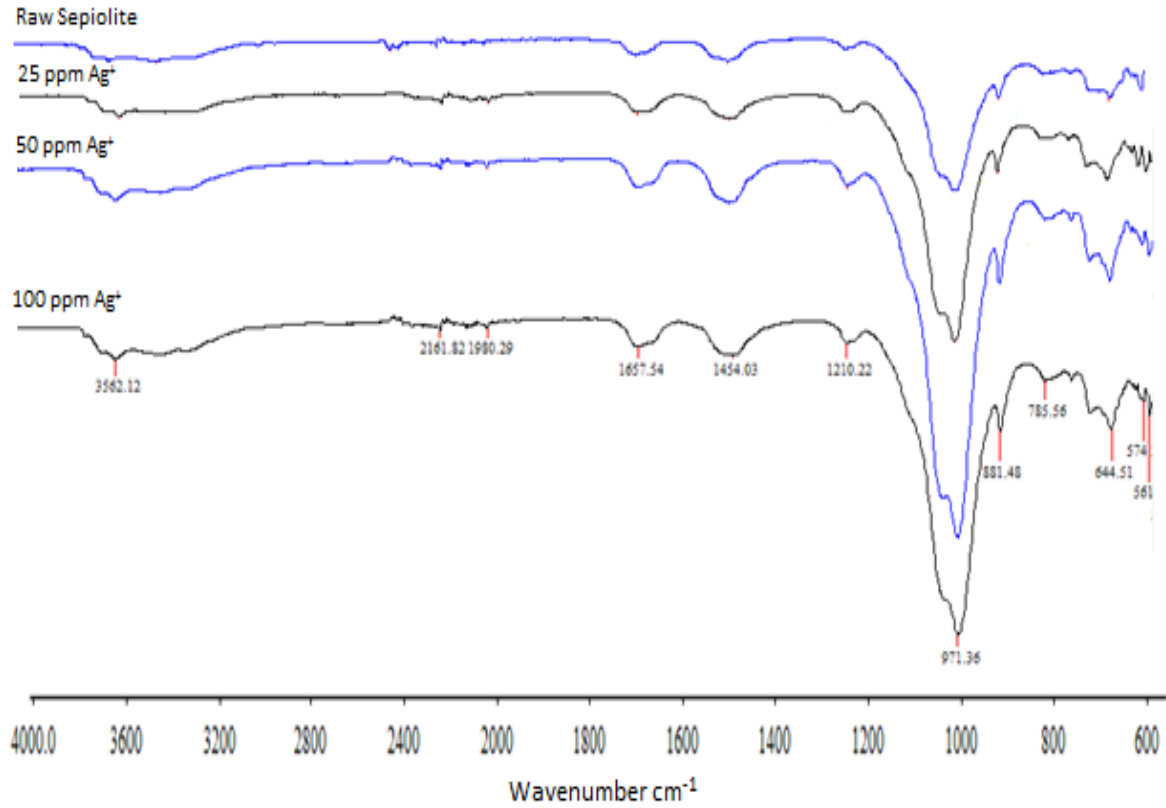
$R_L = 0$ Tersinmez

Langmuir eşitliği adsorpsiyonu çok güçlü homojen yüzeylerde tarif etse de, doğal adsorbanlar için bu pek geçerli değildir. Çünkü; doğal adsorbanlar, farklı fonksiyonel gruplarla gösterilen, kimyasal heterojenlik gösterirler. Langmuir izotermi açısından bakarsak, adsorban seçiminde q_{max} ve b değerlerinin yüksek olması makbuldür. Tablo 18' e göre her iki Cu^{+2} and Ag^+ adsorpsiyon elverişlidir. Modeller karşılaştırıldığında ise Langmuir izotermi daha uygundur.

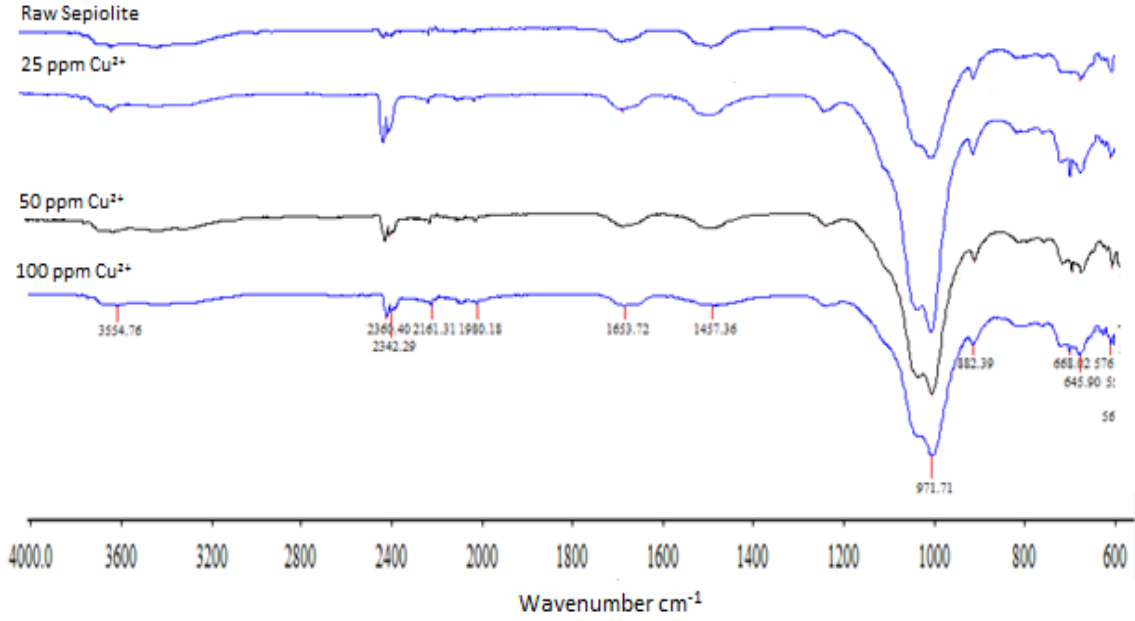
Hazırlanan iyon değiştirmiş sepiyolit örnekleri ile saf sepiyolit yapısal olarak karşılaştırılmasında FTIR spektroskopisi kullanılmıştır. Ag^+ - yüklü sepiyolite ait karşılaştırmalı spektrum sonuçları Şekil 112 ve Cu^{+2} - yüklü sepiyolite ait karşılaştırmalı spektrum sonuçları Şekil 113' de verilmektedir. Elde edilen sonuçları fiziksel adsorpsiyonu destekler niteliktedir.

Tablo 18. Langmuir ve Freundlich izotermlerinin hesaplanan sabitleri

	Sabitler	Cu ⁺²	Ag ⁺
		adsorpsiyonu	adsorpsiyonu
Langmuir Model	1/q _{max}	0,0105	0,0161
	1/(q _{max} b)	0,187	0,2348
	q _{max} b	5,34759	4,25894
	q _{max}	95,2381	62,1118
	b	0,05615	0,06857
	R ²	0,98	0.97
Freundlich Model	K _F	0,8033	0,7009
	1/n	0,5306	0,4736
	R ²	0.97	0,98



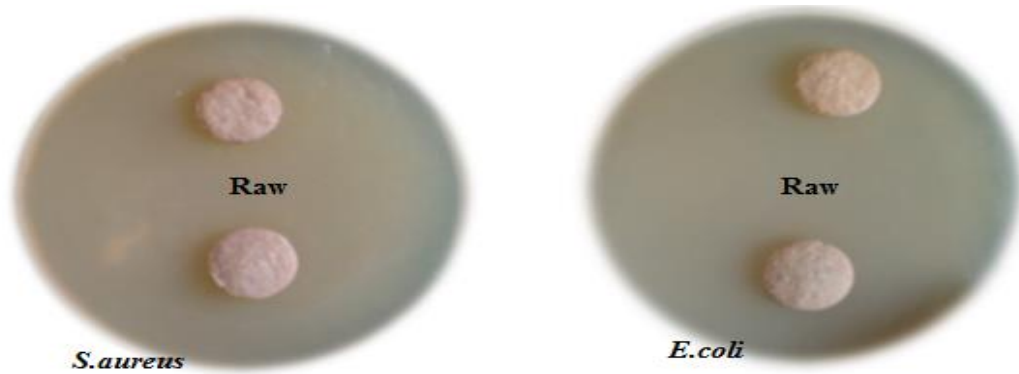
Şekil 112. Ag⁺ - yüklü ve saf sepiyolite ait karşılaştırmalı FTIR spektrumları



Şekil 113. Cu²⁺ - yüklü ve saf sepiolite ait karşılaştırmalı FTIR spektrumları

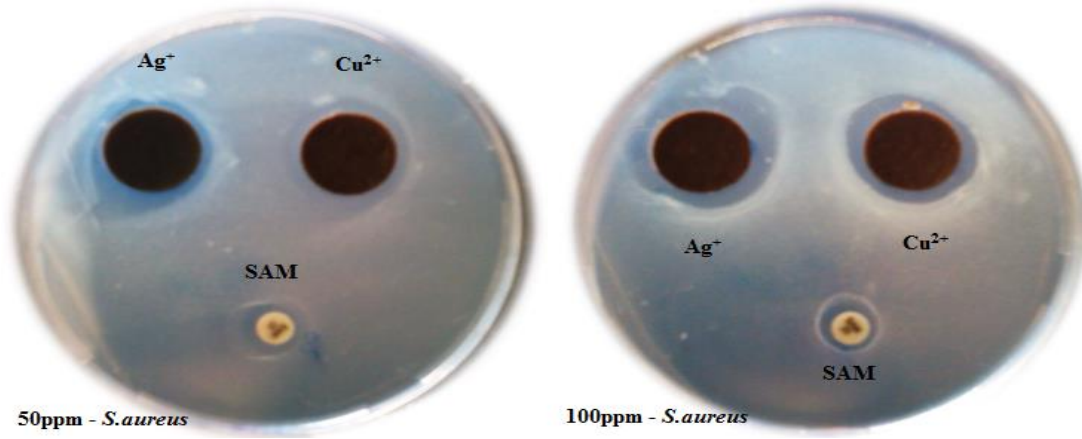
4.5 Antibakteriyel Kil Karakterizasyonu

Mozley sallantılı masa ile zenginleştirilmiş sepiyolit örnekleri bir kademe uzun süreli açma işlemi kurutulmuş ve yöntem kısmında anlatıldığı gibi diskler oluşturulmuştur. Bu örnekler saf sepiyolit olup, Şekil 114' de görüldüğü gibi, Disk Difüzyon Metoduna göre hem *S.Aureous* ve hem de *E.Coli*' ye göre incelenmiş ve gram pozitif ve gram negatif bakteride saf sepiyolit diskleri herhangi bir antibakteriyel aktivite göstermemişlerdir.

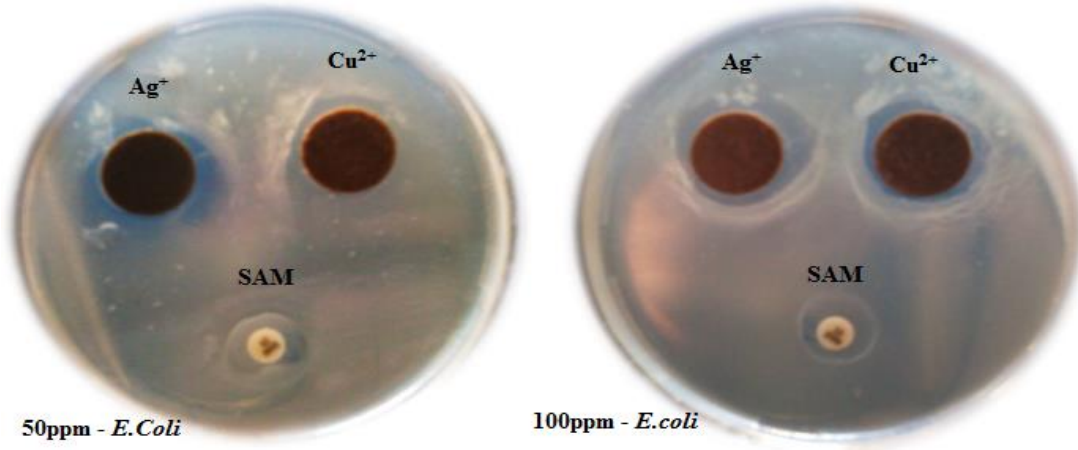


Şekil 114. Saf sepiyolitın Disk Difüzyon Metodu ile *S.Aureus* ve *E.Coli*' ye göre aktivitesi

Ag⁺ ve Cu²⁺ ilaveli sepiyolit örnekleri ile antibakteriyel kil üretimi çalışmalarına devam edilmiştir. Adsorpsiyon izotermeleri denge konsantrasyonları olan 50 ppm ve 100 ppm Cu²⁺ ve Ag⁺ değerlerinde yüklenen sepiyolit örneklerinin Şekil 115 ve Şekil 116' de görüldüğü gibi, Disk Difüzyon Metoduna göre hem *S.Aureous* ve hem de *E.Coli*' ye göre antibiyotik diskleri olan SAM ile karşılaştırılarak incelenmiş ve önemli bir antibakteriyel aktivite tesbit edilmiştir.



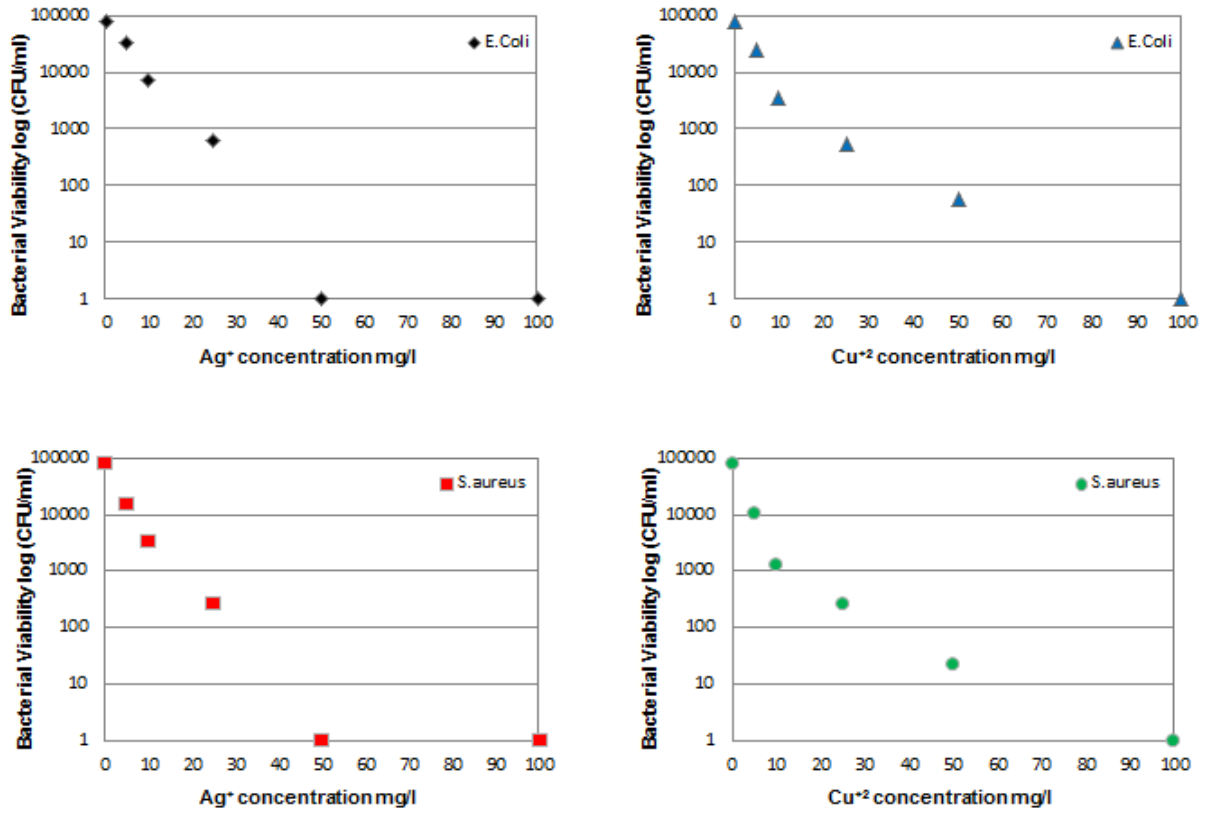
Şekil 115. Disk Difüzyon Metodu ile 50 ppm ve 100 ppm konsantrasyonlarında Cu^{2+} / Ag^+ yüklenen sepiyolit örneklerinin ve antibiyotik disk olan (SAM)' ın *S.Aureus*' ye göre antibakteriyel aktiviteleri



Şekil 116. Disk Difüzyon Metodu ile 50 ppm ve 100 ppm konsantrasyonlarında Cu^{2+} / Ag^+ yüklenen sepiyolit örneklerinin ve antibiyotik disk olan (SAM)' ın *E.Coli*' ye göre antibakteriyel aktiviteleri

Disk difüzyon metoduna göre gümüşün bakıra göre daha iyi bir antibakteriyel ajan olduğu sepiyolit için gösterilmiştir. Gümüşün 50 ppm ve 100 ppm değerleri arasında bir farkın olmadığı görülürken, SAM antibiyotik disk ile neredeyse aynı inhibisyon zonunun elde edilmesi, güçlü bir antibakteriyel malzemenin geliştirildiğini göstermektedir. Oysa, bakır benzer etkiyi gösterememiş, bakır iyonlarının aktivitelerinin daha az olduğu tesbit edilmiştir.

Çalışmalardan bulunan bulguların teyidi için daha güçlü bir yöntem olan Seri dilüsyon yöntemi ile çalışmalara devam edilmiş ve gözle görülen mikroorganizma üremesini engelleyen en düşük değer olan minimum inhibisyon konsantrasyonu belirlenmiştir. Yöntemde 24 saat inkübasyon sonrası toplam bakteri sayısı (CFU/mL) gümüş ve bakır iyonu konsantrasyonuna göre incelenmiş ve sonuçlar Şekil 117’ de görüldüğü gibi grafiklenmiştir. Deney sonuçlarından, minimum inhibisyon konsantrasyonu Ag^+ yüklü killerde 50mg/L olarak bulunurken, Cu^{+2} ilaveli sepiyolit örneklerinde ise 100mg/L olarak tesbit edilmiştir. Deney sonuçlarına göre, gümüşün bakıra göre daha iyi bir antibakteriyel ajan olduğu ve gram pozitif bakterilerin negatif yüklü dış membranlarının gram negatif bakterilere göre daha kalın olmasından dolayı elektrostatik etkileşimler sonucu pozitif yüklü iyonlarla daha fazla temas halinde oldukları, bu nedenle de bu iyonlara karşı daha savunmasız oldukları ortaya konulmuştur. Bu bulgular literatürdeki çalışmalar ile de desteklenmiş Tablo 19-20 da karşılaştırılmıştır. İyon değişimi gerçekleştirilmiş örnekler distile su ile 5 kez yıkandıktan sonra bile ilk seferdeki antibakteriyel etkiyi gösterdiği de daha sonraki deneylerle ortaya konulmuştur.



Şekil 117. Seri dilüsyon yöntemi ile gözle görülen mikroorganizma üremesini engelleyen en düşük değer olan minimum inhibisyon konsantrasyonunun belirlenmesi

Tablo 19. Kirby-Bauer disk difüzyon susceptibility testinin sonuçlarının çeşitli çalışmalarla *E.Coli* ve *S.aureus* göre karşılaştırılması

Çalışma	Kil	Yüklenen İyon	Bakteri suşu	Disk çapı (mm)	Nihai inhibisyon zonu (mm)
Magana et al., 2007	MMT-550T (calcination 550 °C)	AgNO ₃	<i>E.Coli</i>	7	13.3
Magana et al., 2007	MMT-300S (mechanical grinding)	AgNO ₃	<i>E.Coli</i>	7	12.3
Santos et al., 2011	HCl-activated bentonite	AgNO ₃	<i>E.coli</i> <i>S.aureus</i>	-	+1.5 +3.5
Santos et al., 2011	Raw bentonite	AgNO ₃	<i>E.coli</i> <i>S.aureus</i>	-	+1.5 +2.5
Özdemir et al., 2010	MMT	Cu ²⁺ Zn ²⁺ Ag ⁺ Ag ⁰	<i>S.aureus</i>	-	18 22 20 20
Dizman et al., 2007	Fluoromica clay	Ag ⁺	<i>E.coli</i> <i>S.aureus</i>	8	11
Chen et al., 2012	Halloysite	Cu ²⁺	<i>E.coli</i> <i>S.aureus</i>	10 9	15 12
Proje çalışması	SAM (ampicilin/sulbactam)	-	<i>E.coli</i> <i>S.aureus</i>	2.5	7 9
	Sepiolite	Raw	<i>E.coli</i> <i>S.aureus</i>	7	7 7
	Sepiolite	Ag ⁺ (100ppm)	<i>E.coli</i> <i>S.aureus</i>	7	12 13
	Sepiolite	Cu ⁺² (100ppm)	<i>E.coli</i> <i>S.aureus</i>	7	10 11

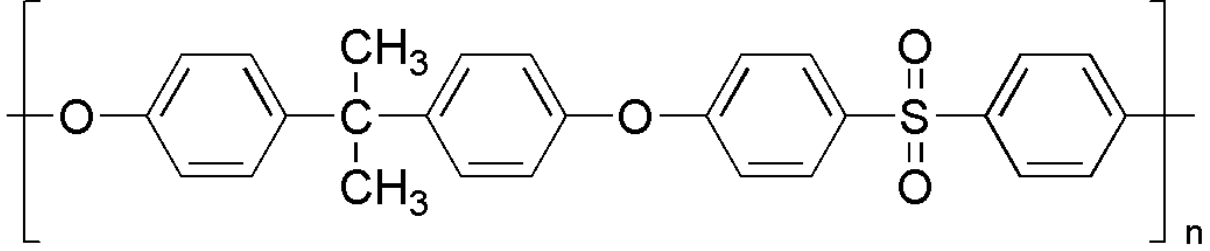
Tablo 20. Minimum inhibisyon konsantrasyonu değerlerinin çeşitli çalışmalarla *E.Coli* ve *S.aureus* göre karşılaştırılması.

Çalışma	Kil Tipi	Yüklenen iyon	Bakteri suşu	MIC
Santos et al., 2011	HCl-activated bentonite	AgNO ₃	<i>E.coli</i> <i>S.aureus</i>	12mg 22mg
Santos et al., 2011	H ₂ SO ₄ -treated bentonite	AgNO ₃	<i>E.coli</i> <i>S.aureus</i>	38mg 38mg
Magana et al., 2007	MMT-550T (calcination 550 °C)	AgNO ₃	<i>E.Coli</i>	2.5mg
Magana et al., 2007	MMT-300S (mechanical grinding)	AgNO ₃	<i>E.Coli</i>	1mg
Dizman et al., 2007	Fluoromica Clay	Ag ⁺¹	<i>E.coli</i> <i>S.aureus</i>	5mg/mL
Zhao et al., 2006	Acid activated Mingguang palygorskite	AgNO ₃ Cu(NO ₃) ₂	<i>E.coli</i> <i>S.aureus</i>	1mg/mL 1mg/mL
Zhou et al., 2004	MMT	CuSO ₄	<i>E.coli</i>	10mg/L
Wu et al. 2012	MMT KAO	Quaternary phosphonium salt (TDTB)	<i>E.coli</i> <i>S.aureus</i>	200mg/L 80mg/L
Wu et al. 2012	PAL	TDTB	<i>E.coli</i> <i>S.aureus</i>	800mg/L 150mg/L
Proje Çalışması	Sepiolite	Ag ⁺	<i>E.coli</i> <i>S.aureus</i>	50mg/L 50mg/L
	Sepiolite	Cu ²⁺	<i>E.coli</i> <i>S.aureus</i>	100mg/L 100mg/L

4.6 In-situ Polimerizasyon Yöntemiyle Monomerden Başlayarak PSU Polimer Sentezi

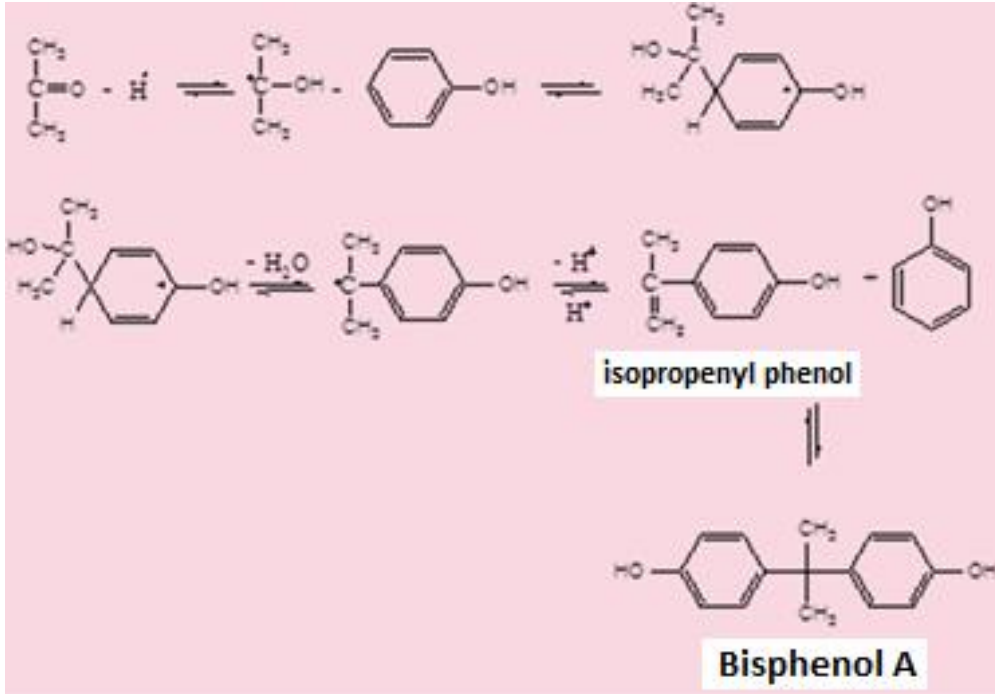
Aromatik polisülfonlar, yüksek sıcaklıklara dayanıklılık, esneklik, sertlik ve iyi mekanik özellikler gibi kayda değer ölçüde yararlı özelliklere sahip yüksek yapılı termoplastiklerdir. Yüksek sıcaklıklarda asitlere, bazlara ve hidrolize karşı dirençlidirler. Polisülfonlar nükleofilik aromatik sübstitüsyon ve elektrofilik sübstitüsyon olmak üzere iki farklı şekilde sentezlenebilirler. Fakat genellikle nükleofilik aromatik sübstitüsyon yöntemi tercih edilir. Aromatik polisülfonların en çok

istenilen özellikleri, yapısını molekül ağırlığını ve son gruplarını değiştirerek birçok uygulamada kullanmaya olanak sağlamaktadır. Bisfenol A polisülfon bu sınıftaki en ucuz ve en çok kullanılan malzemedir. Ticari polisülfon yapısı Şekil 118’ de gösterilmektedir.



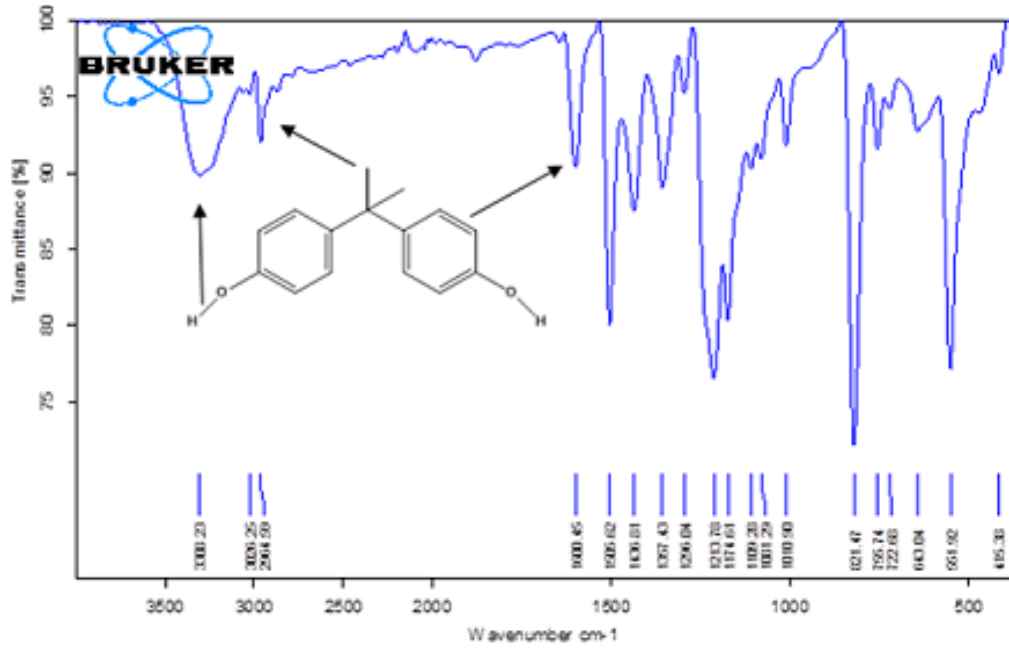
Şekil 118. Ticari polisülfon

Proje kapsamında ise önce Bisfenol A monomeri sentezlenmiştir. Asit katalizörlüğünde aseton, fenol ile kondenzasyon reaksiyonu vererek bisfenol A’ yı Şekil 119’ de gösterildiği gibi meydana getirir. Birinci kademedeki proton karbonil grubuna bağlanır. Oluşan pozitif yüklü yapı, bir elektrofil gibi davranarak fenole bağlanır. Daha sonra bir mol su ayrılarak izopropenil ara ürününü meydana getirir. İzopropenil ara ürününe bir mol daha fenol bağlanarak bisfenol A’yı meydana getirir.



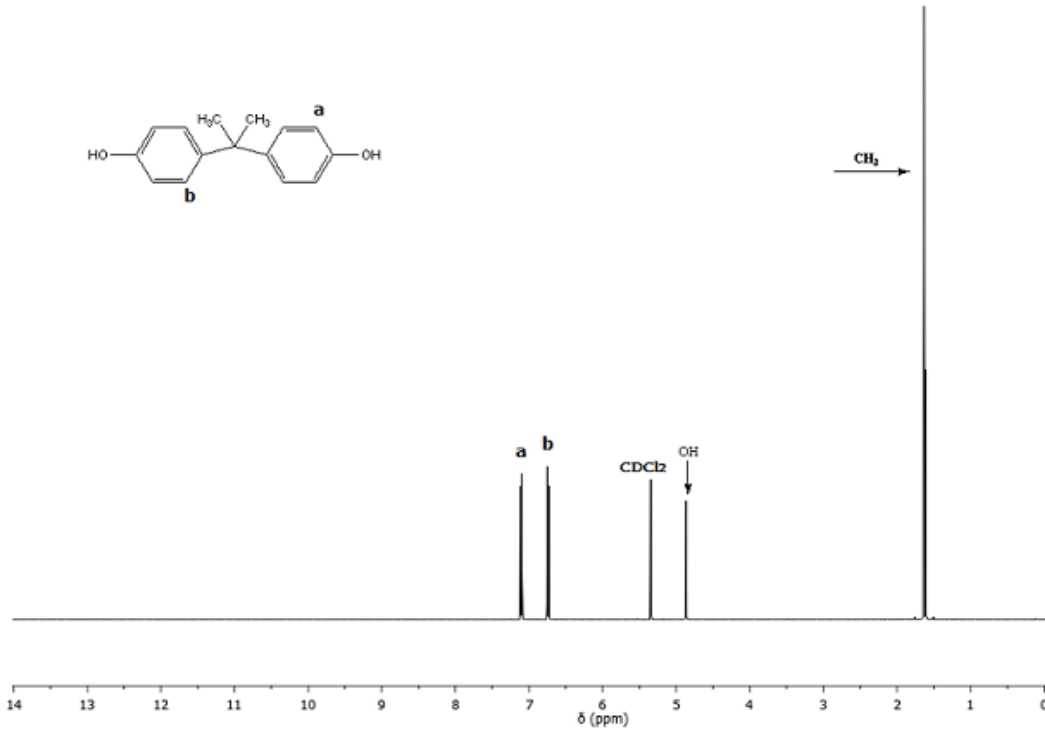
Şekil 119. Bisfenol A oluşumu

Proje kapsamında sentezlenen Bisfenol A’nın karakterizasyonu için FTIR, 1H NMR, 13C NMR ve GC-MS yöntemleri kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 120-124 de verilmektedir.



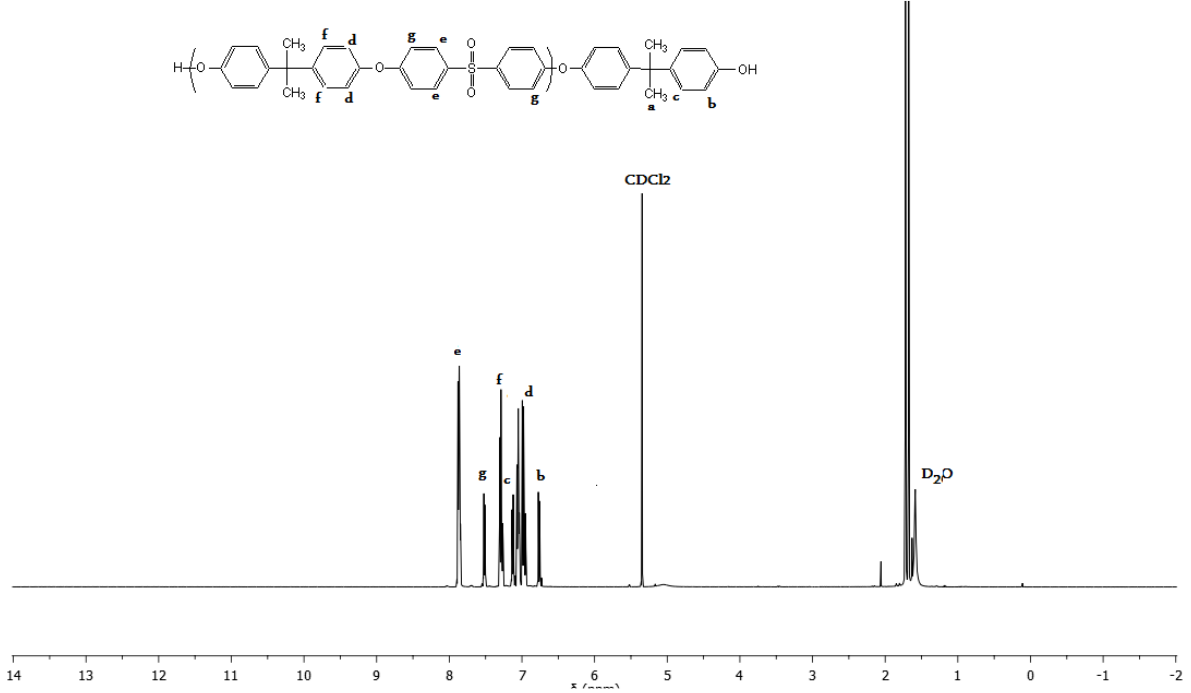
Şekil 120. Sentezlenen Bisfenol A' ya ait FTIR spektrumu

FTIR- ATR verileri bisfenol A yapısına ait karakteristik bantlarını göstermektedir. 3308 cm^{-1} fenolik -OH bantları, 2964 cm^{-1} alifatik gruba ait bantlar ve 1600 cm^{-1} de -C=C- aromatik bantlar gözlenmektedir.



Şekil 121. Sentezlenen Bisfenol A' ya ait ^1H NMR

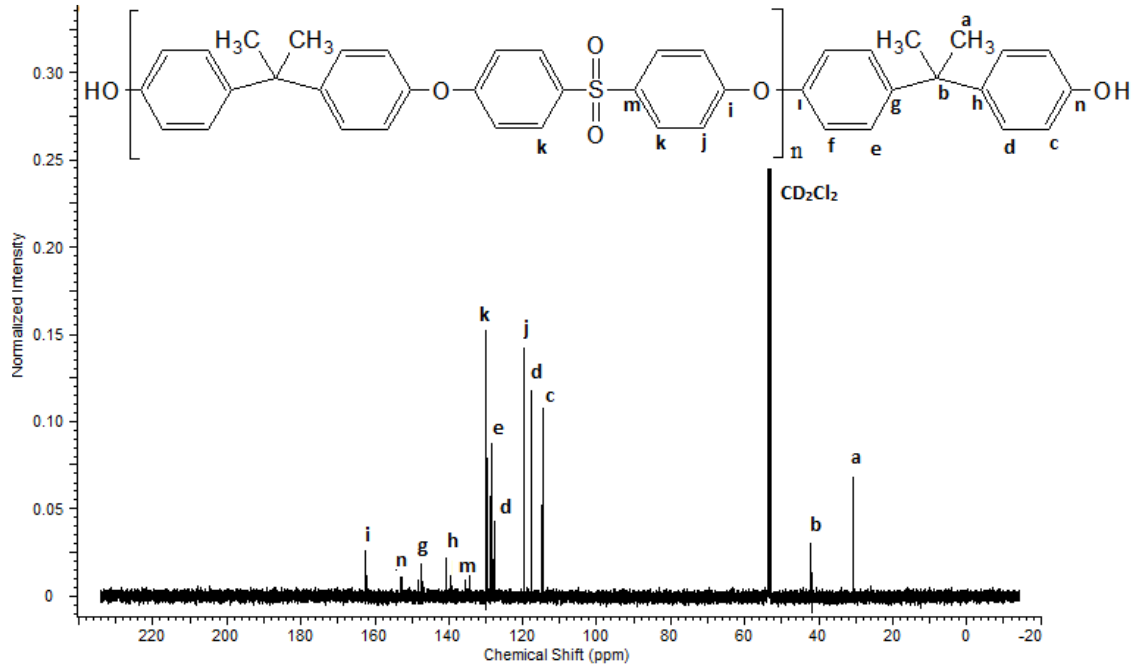
Proje kapsamında, daha sonra Bisfenol A polisülfon sentezi yapılmıştır. Reaksiyon sırasında çözücü olarak N,N'-dimetilasetamid (DMAc) ve toluene kullanılmıştır. Toluenin ortamda meydana gelen suyu azeotropik olarak taşımaktadır (Şekil 122 ve 123).



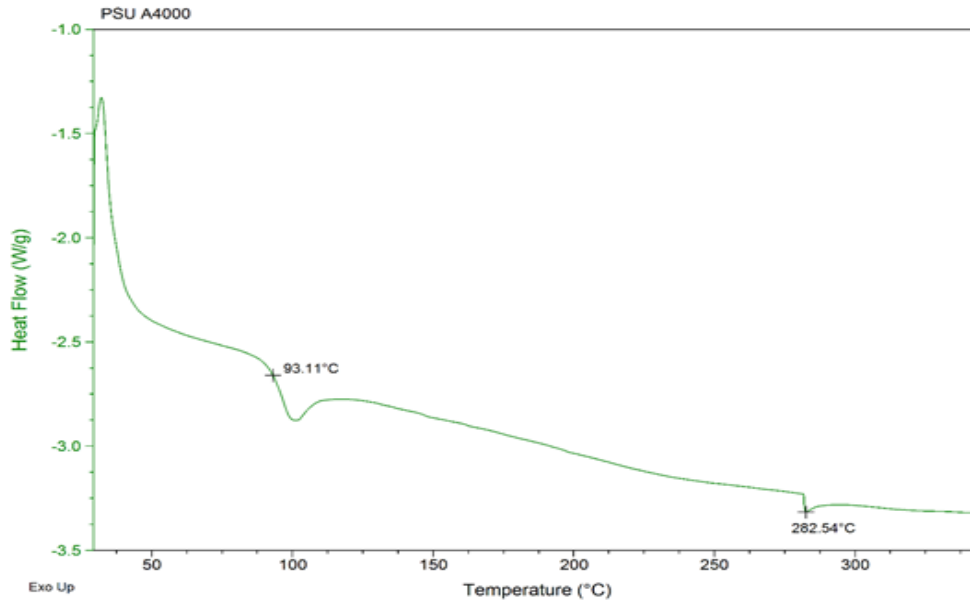
Şekil 122. Bisfenol A polisülfon 1H NMR

Şekil 122 ve 123 'te sentezlenen bisfenol A polisülfona ait 1H NMR'ı incelendiğinde, 1.68 ppm'de bisfenol A'ya ait olan metil grubunun piki görülmektedir. 7.86, 7.52, 7.29 ve 7.00 ppm de polieter sülfon anazincirine ait aromatik protonların pikleri gözlenmektedir. Fenolik protonlar gözlenmemiştir. Bunun nedeni elde edilen polimerin molekül ağırlığının yüksek olmasıdır. 6.76 ve 7.12 ppm' de uç kısımlardaki benzene halkalarının aromatik pikleri görülmektedir.

Ardından, sentezlenen polisülfon yapısı DSC çalışması ile karakterize edildi. 30°C'den 350°C'ye kadar sıcaklığın dakikada 10°C arttırarak DSC çalışması yapıldı. Şekil 124' daki DSC diyagramında görüldüğü gibi bisfenol A polisülfonun camsı geçiş sıcaklığı 93.11°C bulunmuştur.



Şekil 123. Bisfenol A polisülfon ¹³ C NMR



Şekil 124. Sentezlenen PSU' ya ait DSC diyagramı

4.7 Polisülfon-Sepiyolit Karışımlarının Organik Ortamlardaki Davranışının İncelenmesi

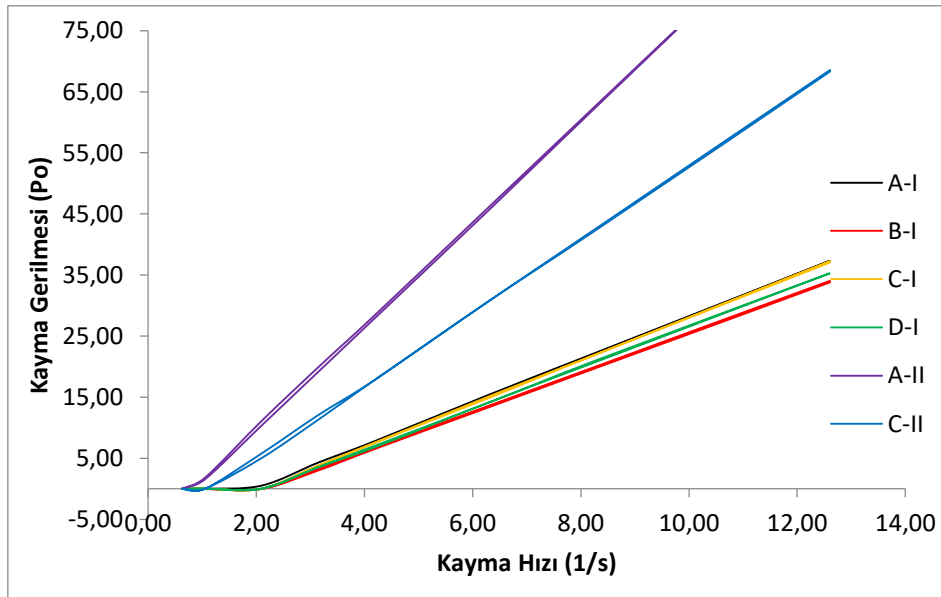
PSU-sepiyolit kompozitinin çözücü ortamındaki davranışını belirlemek amacıyla, ticari polisülfon kullanılarak, sentez öncesi üretime yönelik çalışmalar yapılmıştır. Literatür bilgileri ve daha önceki deneysel çalışmalar ışığında üç çeşit çözücü denenmiştir. Bunlardan ilk ikisi, PSU sentezinde de kullanılan, dimetilasetamid (DMAC), toluen ve alternatif olarak düşünülen kloroformdur. Kloroform, PSU polimeri için çok fazla kullanılmayan yeni bir çözücü olarak PSU

kompozitindeki başarısı da değerlendirilecektir. PSU-sepiyolit kompozitleri, PSU' nun ağırlıkça %1' i oranında sepiyolit içerecek şekilde ve PSU ile sepiyolit karışımı polimer matrisi olarak düşünülerek uygun ideal çözücü/çözünen oranı, çözücü hacminin %20' si oranında ağırlıkça polimer ve DMAC çözeltileriyle hazırlanmıştır. Bu çalışmalarda 1 kısım tolüen veya klorofom 3 kısım DMAC içine ilave edilmiş, Tolüen-DMAC karışımları I kodu ile Kloroform-DMAC karışımları ise II kodu ile gösterilmiştir. Çalışmalar esnasında yapılan gözlemler sonucunda Tablo 21' deki çözünürlük verileri elde edilmiştir. Bu veriler ışığında hazırlanan karışımlardan kloroform içerenlerin artan kloroform oranıyla çözünürlüğün azaldığı tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra artan tolüen miktarının çözünürlüğü azaltmadığı ve katı içeriği daha iyi çözdüğü anlaşılmıştır. I. Tolüenli ve DMAC// II. Kloroform ve DMAC karışımları

Tablo 21. Çözünürlük Tablosu

Karışımlar	I ^a	II ^b
A	+	+
B	+	-
C	+	+
D	+	-
E	+	+

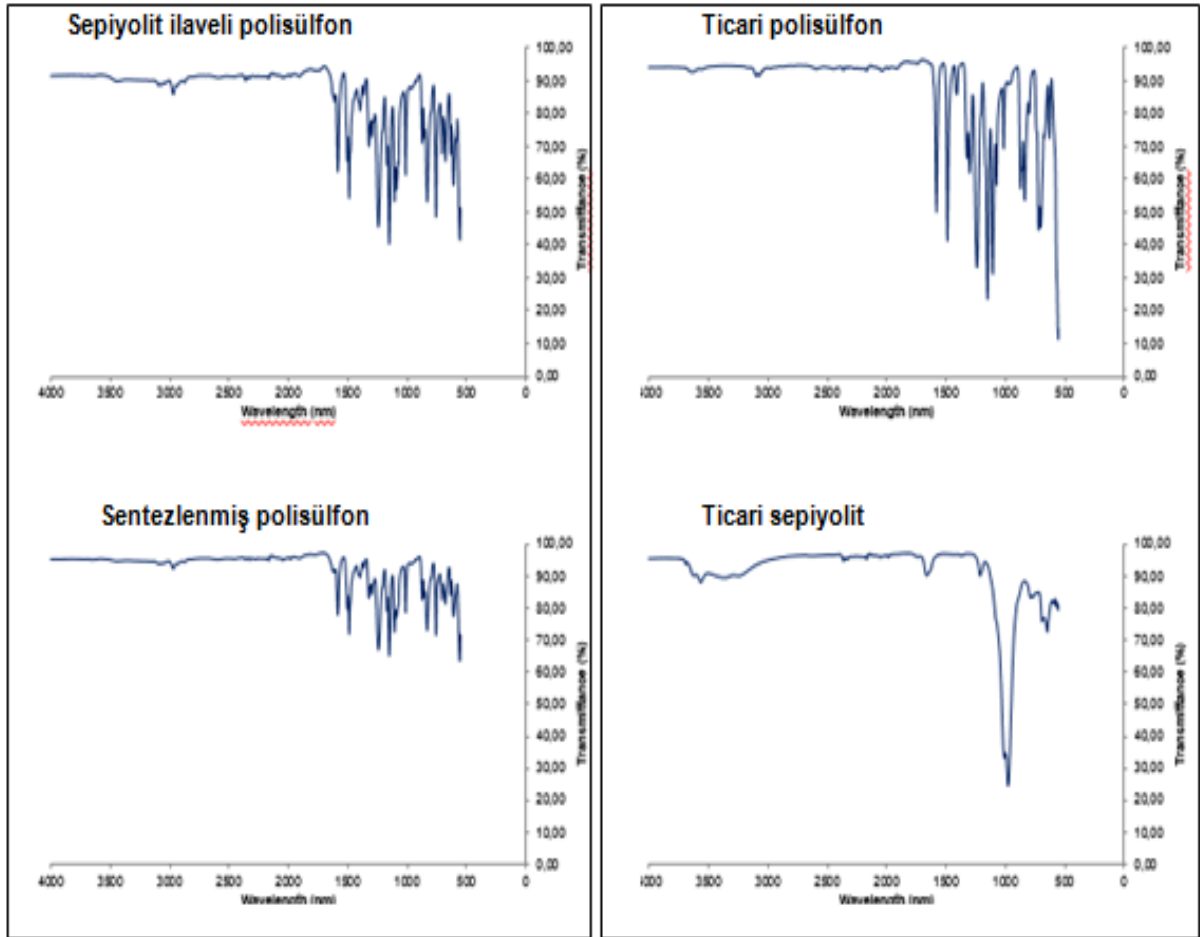
Çözünen karışımların viskozite ölçümleri yapılarak, PSU-sepiyolit kompozitinin kayma gerilmesi ve kayma hızına bağlı değişimleri Şekil 125' de gösterilmektedir. Viskozite ölçümlerine göre en yüksek kayma gerilmesi değeri çözücü olarak kloroformun kullanıldığı dispersiyonda elde edilmiştir. Kloroform aynı zamanda sepiyoliti de jel haline getiren bir çözücü olarak sepiyolit-çözücü çalışmalarına paralel sonuçlar göstermektedir.



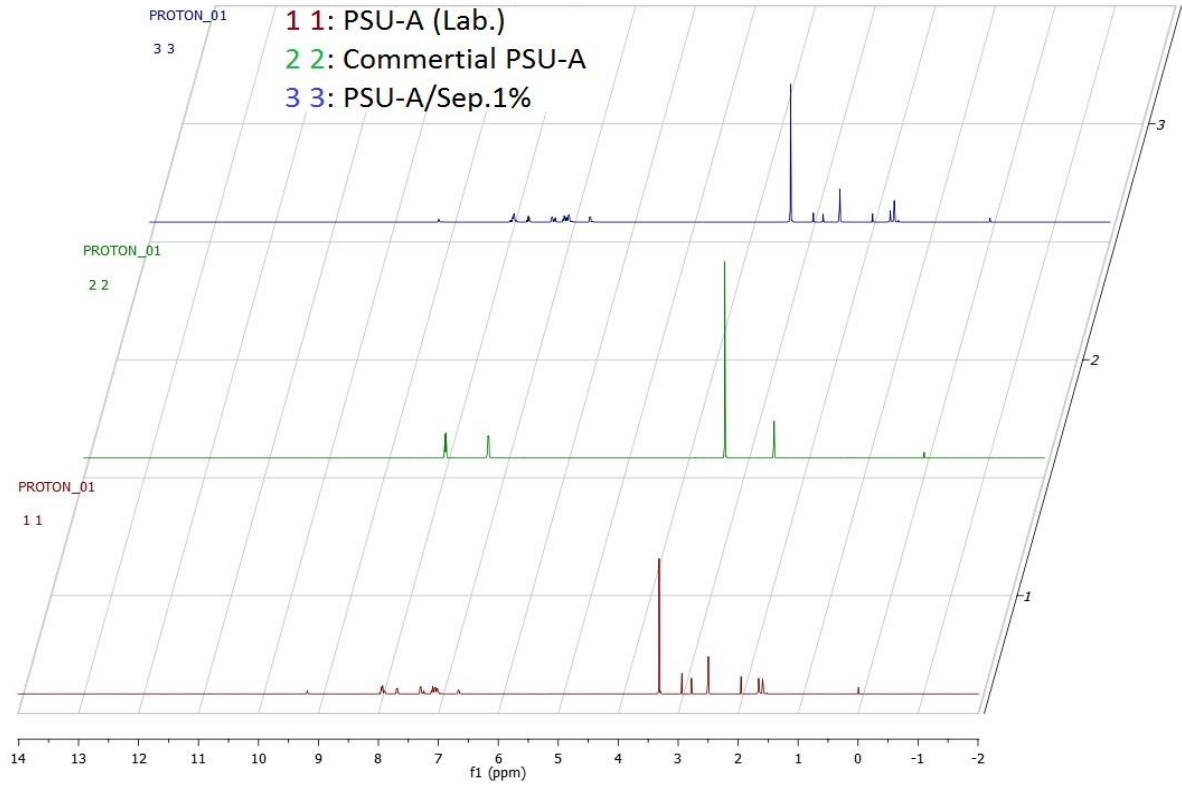
Şekil 125. Sepiyolit-PSU kompozitinin kayma gerilmesi ve kayma hızı değişimleri

4.8 In-situ Polimerizasyonla Sepiyolit İlaveli Polisülfon Sentezi ve Kompozitlerin Karakterizasyonu

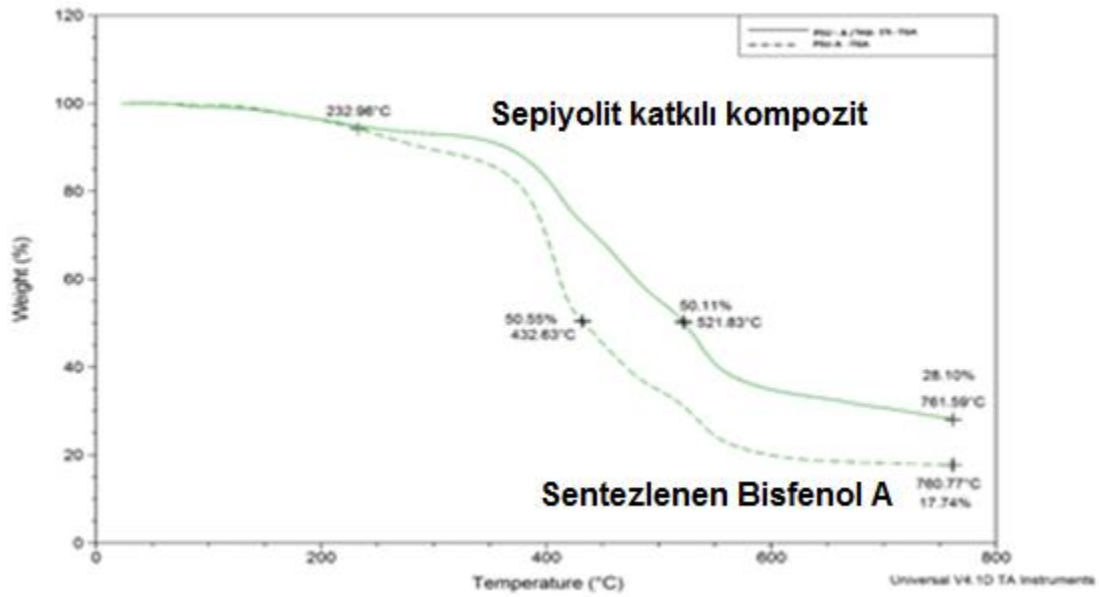
Sepiyolit (%1 katı oranında) ilaveli olarak hazırlanan kompozitlerden filmler oluşturulmuş, ardından karakterizasyon testleri yapılmıştır. FTIR spektrumlar Şekil 126' de, NMR tanımlaması ise Şekil 127' de verilmektedir. FTIR ile yapının karakterizasyonundan PSU' ya ait karakteristik bandların 3435 cm^{-1} fenolik uç grupların varlığını göstermektedir. 1735 cm^{-1} civarındaki bulunan yeni ester karbonil piki ile 3400 cm^{-1} deki az yayvan pik sepiyolit varlığından az miktardaki fonksiyonelleşmemiş hidroksil gruplarının varlığını göstermektedir. Ortama katılan sepiyolit sentez aşamasında yapıya dahil olduğu yani entegre olduğu kompozitin başarısı FTIR spektrumlarından görülmektedir. sepiyolit varlığında Bisfenol A' dan polisülfon sentezi başarılı olmuştur. Ayrıca, sepiyolit fiberleri sentez aşamasında başlayarak ilave edildiğinde NMR pikleri ile yapı desteklendiği üzere polimerleşme başarılıdır. Sentezlenen BisfenolA polisülfon ile sepiyolit katkılı kompozitin TGA ile termal stabilitesinin karakterizasyonu Şekil 128 de gösterilmektedir.



Şekil 126. Kompozitlerin FTIR spektrumları

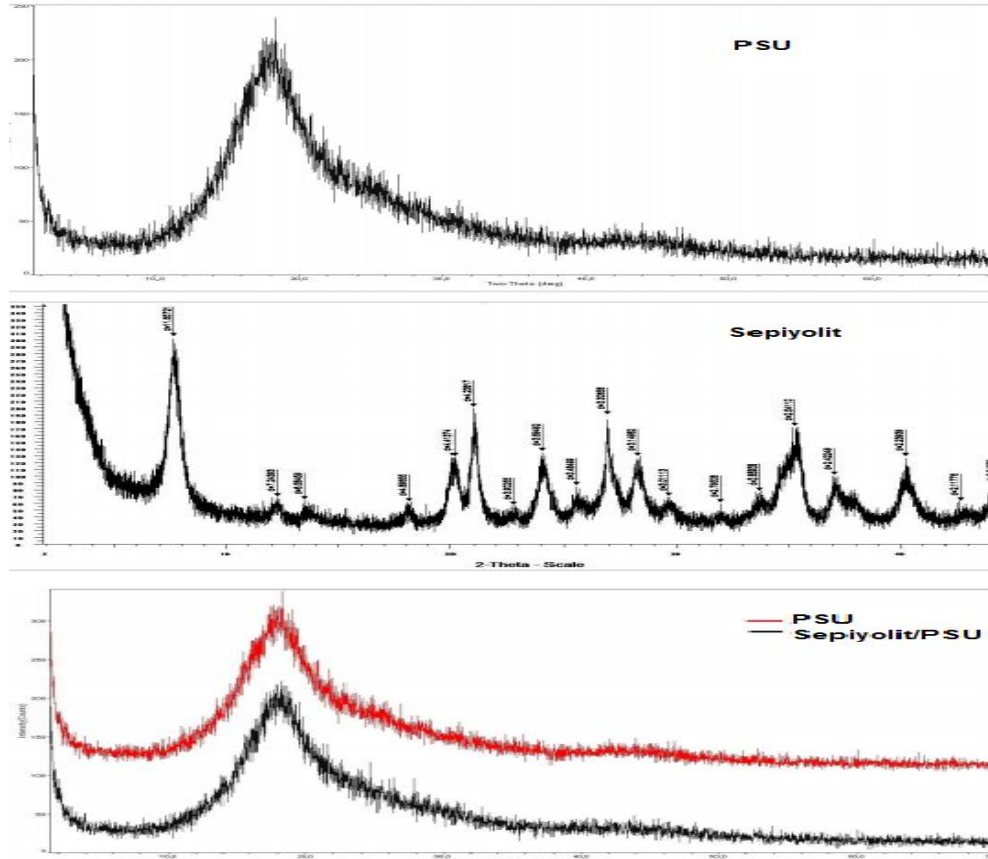


Şekil 127. Sentezlenen sepiyolit katkılı polisülfonun başlangıç polimerleri ile NMR kıyaslaması



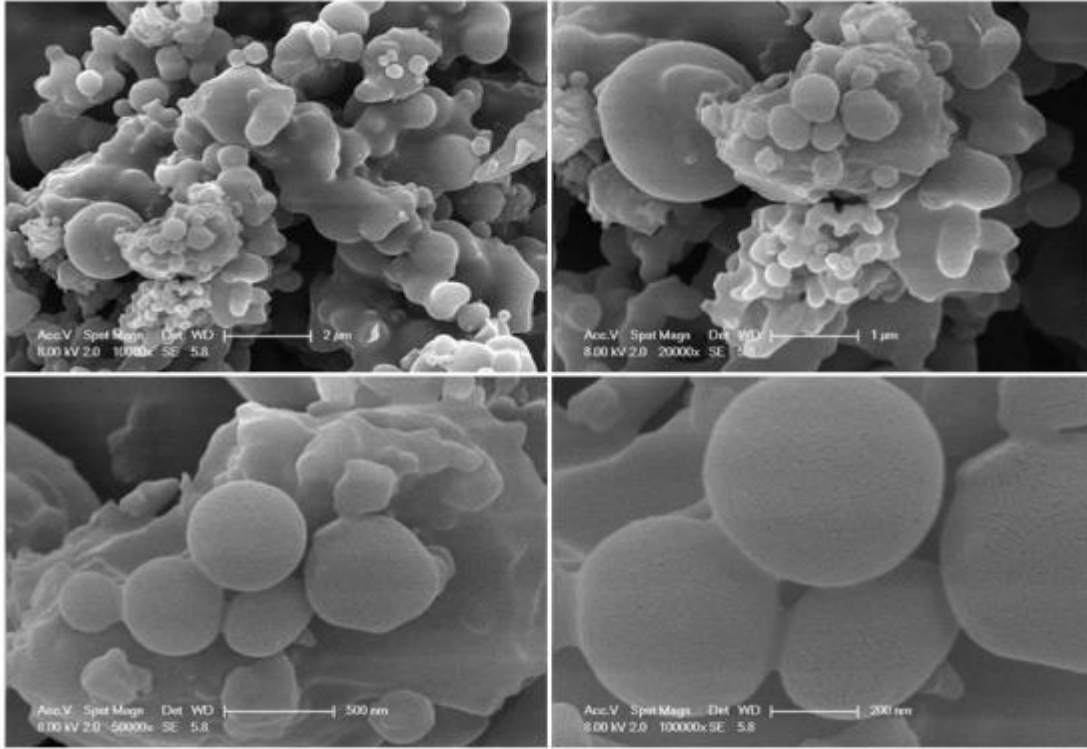
Şekil 128. Sentezlenen BisfenolA polisülfon ile sepiyolit katkılı kompozitin TGA karşılaştırması

Sentezlenen PSU, sepiyolit ve sentez aşamasında ortama katılarak elde edilen sepiyolit/PSU kompozitine ait XRD difraksiyon paternleri Şekil 129 ' de gösterilmektedir.

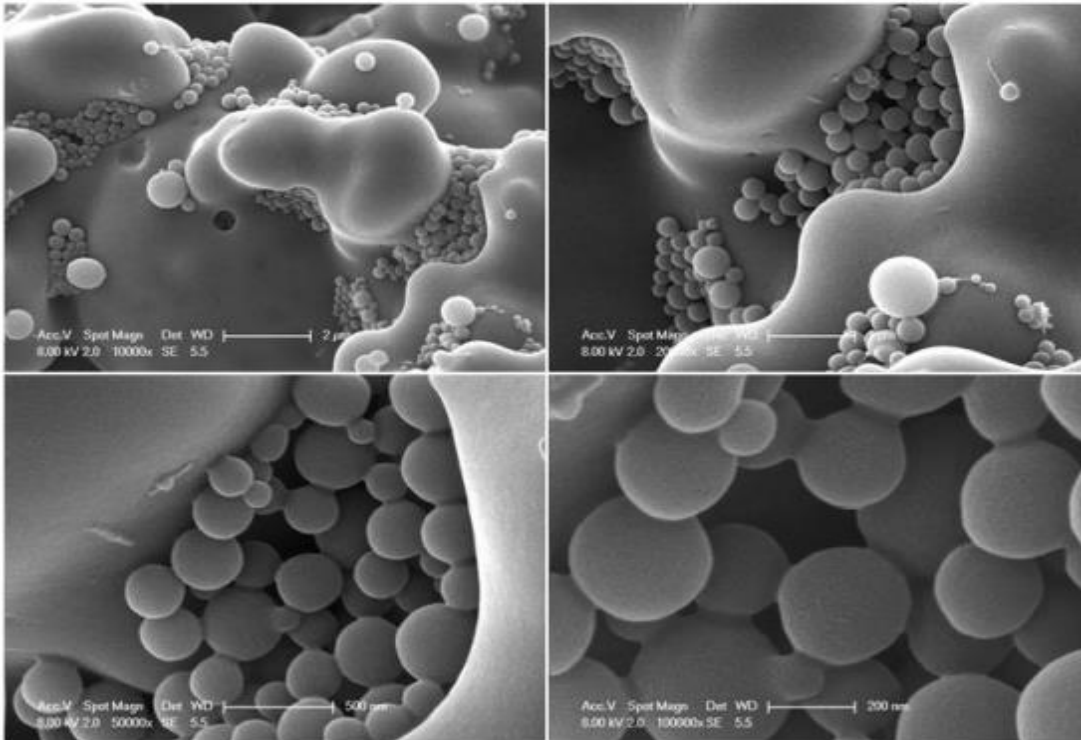


Şekil 129. Sentezlenen PSU, sepiyolit ve sentez aşamasında ortama katılarak elde edilen sepiyolit/PSU kompozitine ait XRD difraksiyon paternleri

Kompozitlerin fiziksel özellikleri ise SEM görüntüleri üzerinden karşılaştırılmıştır. Şekil 130, sentezlenen PSU polimeri ve Şekil 131 ise sentez aşamasında ortama katılıp yapıya dahil olan sepiyolit ilaveli PSU kompozitenin SEM görüntüsü karşılaştırılmaktadır. Sepiyolit ilaveli PSU taneleri 2mikrondan 200 nm' ye kadar değişen tane boyutları olduğu görülmüştür. Sentez aşamasında sepiyolitın ortama dahil edildiğini, yapıya entegrasyonu ve tanelerin daha küresel düzgün şekilli olması olumlu etki olarak gözlenmektedir. Sepiyolitın kendine has inorganik lifleri SEM görüntülerinde gözlenmemesi, sentez aşamasında sepiyolitın polimer matrise katılması, beklendiği gibi çapraz bağlanmanın başarısını ortaya koymaktadır.

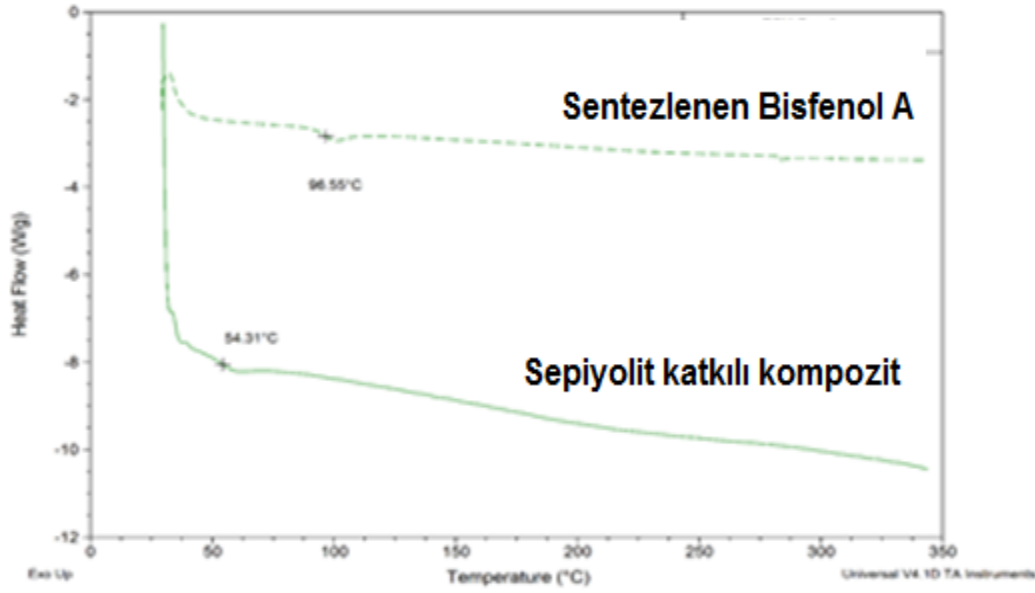


Şekil 130. Sentezlenen PSU polimerine ait SEM görüntüsü



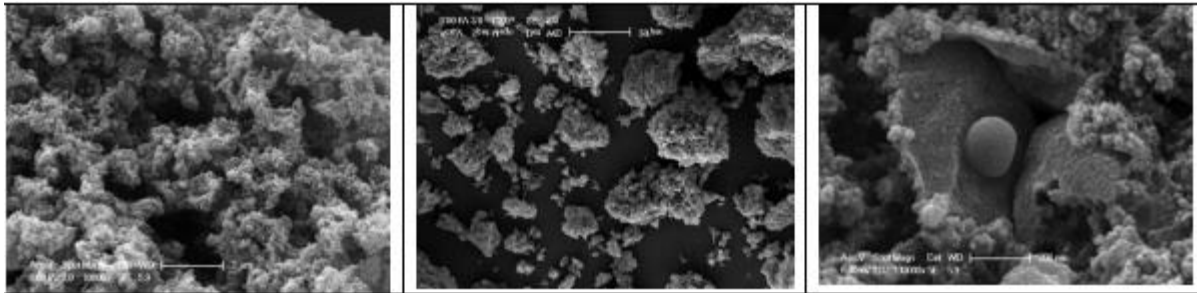
Şekil 131. Sentezlenen PSU/sepiyolit kompozitine ait SEM görüntüsü

Şekil 132' de ise sentezlenen BisfenolA' nın DSC' si ile sentezlenen BisfenolA polisülfon polimerinden hazırlanan sepiyolit katkılı kompozitin DSC karşılaştırması yapılmaktadır. Kompozitin yapısal karakterizasyonuna bakıldığında, beklendiği üzere %1 sepiyolit katkısı bile polisülfonun termal özellikleri üzerine önemli derecede olumlu etkilediği söylenebilir. nanokompozitlerin daha yüksek Tg değerine sahip olduklarını göstermektedir. Kompozitlerin termal bozunma sıcaklıkları ise düşük olmuştur ki, bu da sentez aşamasında katılımın başarısı, çapraz bağlanma ile açıklanabilir.

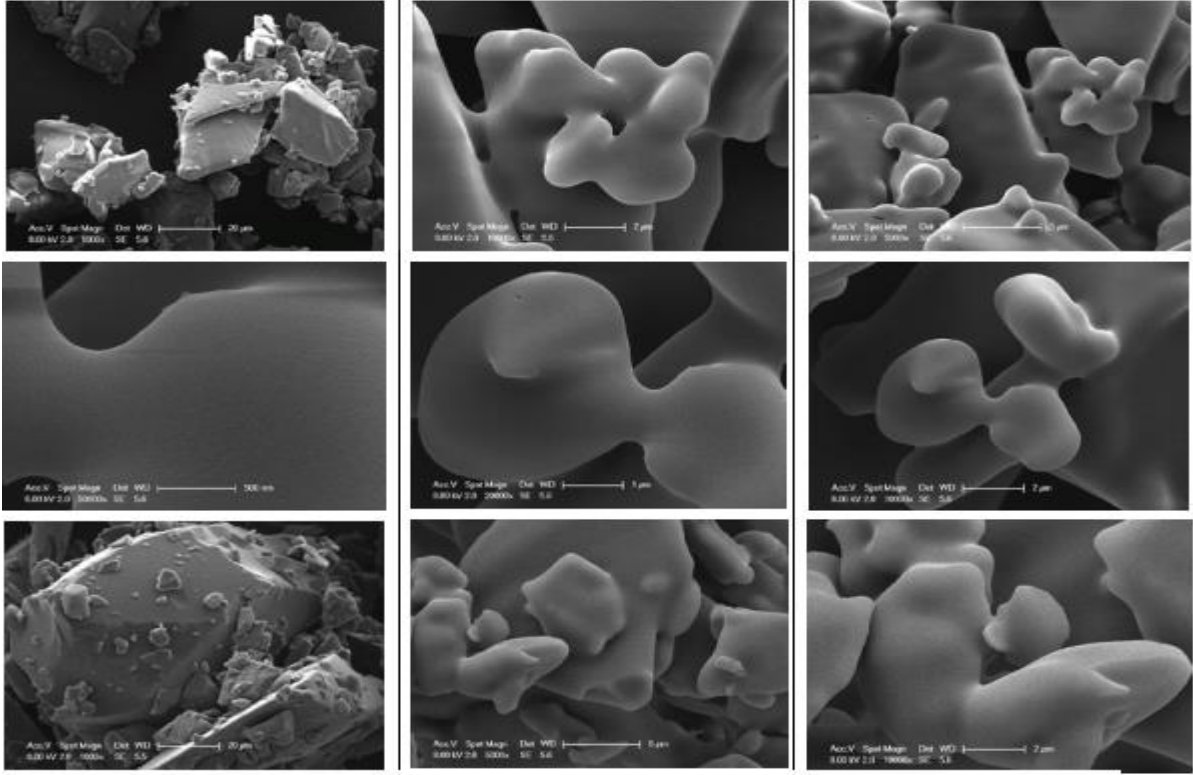


Şekil 132. Sentezlenen BisfenolA polisülfon ile sepiyolit katkılı kompozitine ait DSC'ler

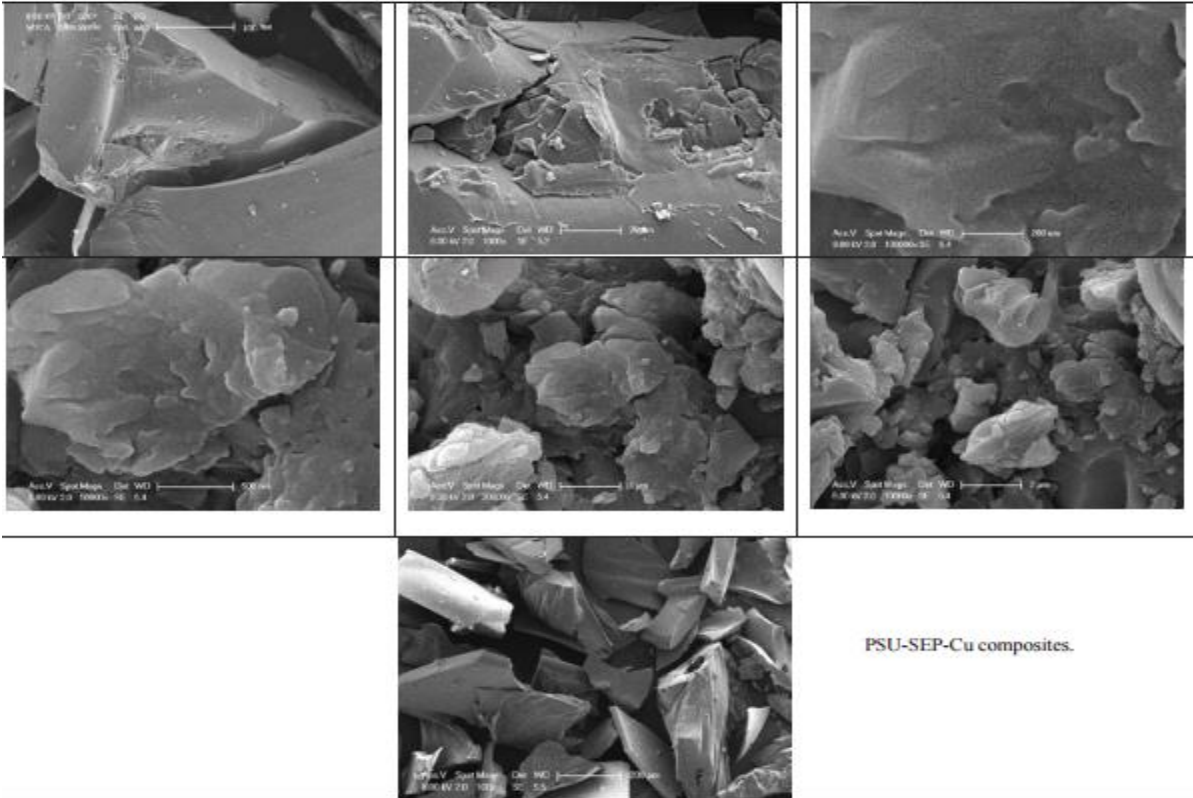
Sepiyolit ilaveli polisülfon sentezi kapsamında, son olarak, ağırlıkça %3 Ag ve Cu ilaveli modifiye sepiyolitler hazırlanmış, PSU matrisine sentez aşamasında katılmıştır. SEM görüntüleri üzerinden tüvenan sepiyolit (Şekil 133), %3 Ag ve Cu ilaveli modifiye sepiyolitlerle Şekil 134-135 karşılaştırılmıştır.



Şekil 133. Sentezlenen BisfenolA polisülfon-tüvenan sepiyolit kompozitleri

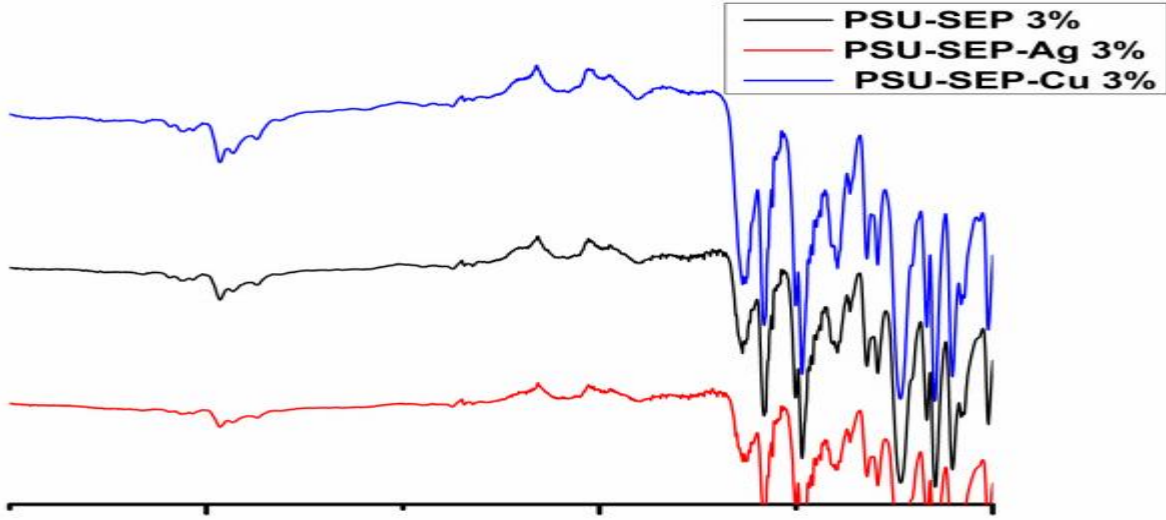


Şekil 134. Sentezlenen BisfenolA polisülfon-Ag modifiye sepiyolit katkılı kompozitlerin SEM görüntüleri



Şekil 135. Sentezlenen BisfenolA polisülfon-Cu modifiye sepiyolit katkılı kompozitlerin SEM görüntüleri

%3 Ag ve Cu ilaveli sepiyolit-sentezlenen BisfenolA polisülfondan hazırlanan kompozitlere ait FTIR spektrumları Şekil 136' de verilmektedir.



Şekil 136. Sentezlenen BisfenolA polisülfon-Ag/Cu sepiyolit kompozitlerin FTIR spektrumları

Gümüş iyonlarının süzme esnasındaki salınımı en iyi koşullarda hazırlanan membranın Taurozzi (2008) 'nin kullandığı yöntemle göre yapılmıştır. Yöntemle göre, sürekli su sirkülasyonlu bir filtre hücresi içerisine 300 ml saf su doldurularak 4 gün boyunca süzme işlemi gerçekleştirilmiştir. Her günün sonunda alınan numuneden AA spektrofotometre ile gümüş analizi yapılmıştır. 1. ve 2. gün sonunda cihazın ölçüm sınırları içinde kalınırken 3. gün alınan numunede 0.010mg/L gümüş içeriğine rastlanmıştır. 4.gün sonunda ise 0.011mg/L gümüş tesbit edilmiştir. Filtrasyon süzöntüsü sirküle edildiğinden konsantre olarak gümüş içeriği süzöntüde okunduğu unutulmamalıdır. Yine de söz konusu gümüş içeriği EPA'nın içme suyu için belirlemiş olduğu standart değer olan 0.1 mg/L değerinin altında kalmıştır.

Fiber Yapılı Sepiyolitten Yüksek Kaliteli Nanolif Üretimi ve LB Nanolif Kaplamalı Ultrafiltrasyon Membranlarında Tıkanma Kontrolü Performansının AFM Destekli Araştırılması



Program Kodu: 1001

Proje No: 113M462

Proje Yürütücüsü:
Doç. Dr. Birgül BENLİ

RAPORUN DEVAMI

(Sayfa 123-)

OCAK 2017
ANKARA

4.9 Sepiyolit Katkılı Membran Üretimi ve Karakterizasyonu

Projenin bu kısmında. PSU ve sepiyolit katkılı PSU membran üretimi ve karakterizasyonu konusunda yapılmış çalışmalar yer almaktadır. Projenin bu bölümü İTÜ bünyesinde bulunan Prof. Dr. Dinçer Topacık Ulusal Membran Teknolojileri Araştırma Merkezi (MEM-TEK) desteği ile birlikte yürütülmüştür. Membran üretiminde merkezin tecrübelerinden yararlanılmıştır. Çalışmada, öncelikle ağırlıkça %18' lik PSU (BASF, 55 kDa molekül ağırlığında), çözücü olarak dimetilasetamid (DMAC), ve değişen miktarlarda 0.1, 0.5, 1, 3 ve 5 g sepiyolit örneğinden kompozit solüsyonları hazırlanmıştır. PSU-SEP kompozitleri Şekil 137' de

gösterilmektedir. Ardından, destek tabakasız ve nonwoven destek tabakası üzerine çekilerek hazırlanan membranların çöktürme ortamı olarak saf su kullanılmıştır. Membran matrisine gözenek oluşturuca madde olarak polivinilpirolidon (PVP, 10kDa) %2 miktarında katılmıştır. Elde edilen membranların sepiyolit miktarları ve yüksek hassasiyetli bir mikrometre yardımıyla membran yüzeyinin en az 10 ayrı noktasından alınan ölçümlerden hesaplanan ortalama membran kalınlıkları Tablo 22’ de verilmiştir.

Tablo 22. Üretilen membranlar ve ortalama membran kalınlıkları

Sepiyolit miktarı	Kullanılan kısaltma	Membran kalınlığı, mm
0.1	18 PSU/0.1 SEP	0,2036
0.5	18 PSU/0.5 SEP	0,1615
1	18 PSU/ 1 SEP	0,15725
3	18 PSU/ 3 SEP	0,1214
5	18 PSU/ 5 SEP	0,0854

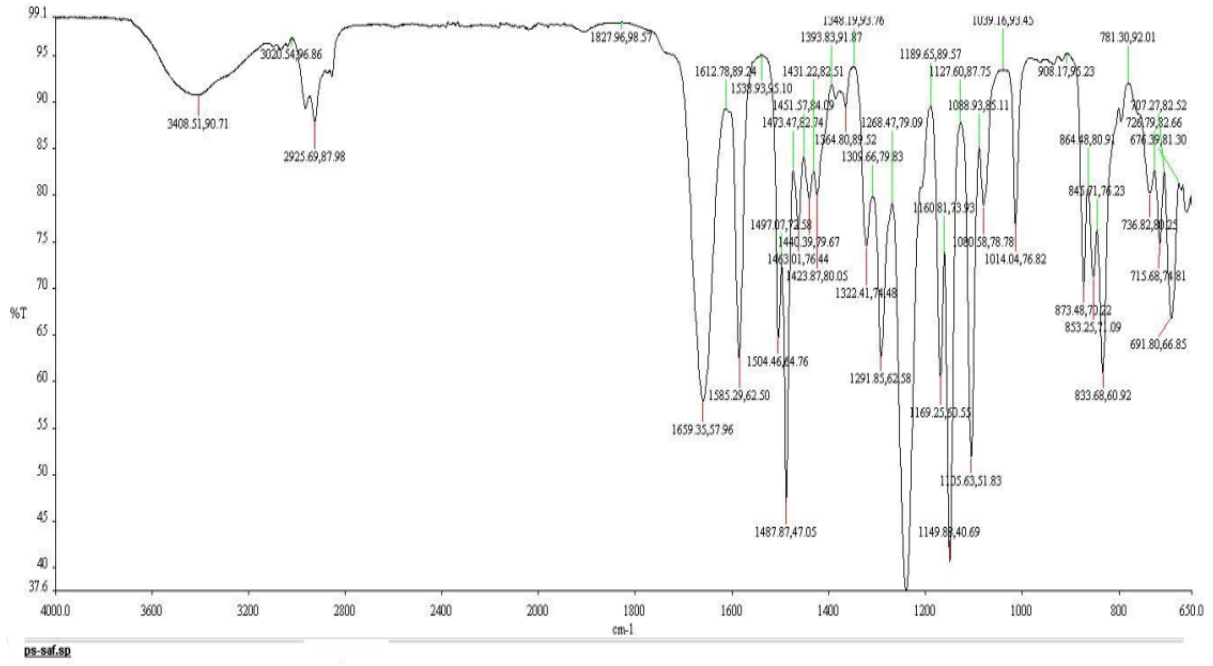


Şekil 137. Membran üretiminde kullanılan SEP/PSU kompozitleri

Üretilen membranlarda sepiyolit miktarının artması kurutma sonrası membran kalınlıklarının azalmasına yol açtığı görülmektedir.

4.9.1 Sepiyolit Katkılı Membranların FTIR Karakterizasyonu

PSU ve sepiyolit arasındaki yapısal mekanizmanın anlaşılabilmesi için örneklerin FTIR spektrumları alınmıştır. Saf PSU membrana ait FTIR spektrumu Şekil 138’ de verilmiştir.



Şekil 138. PSU membrana ait FTR-ATR spektrumu

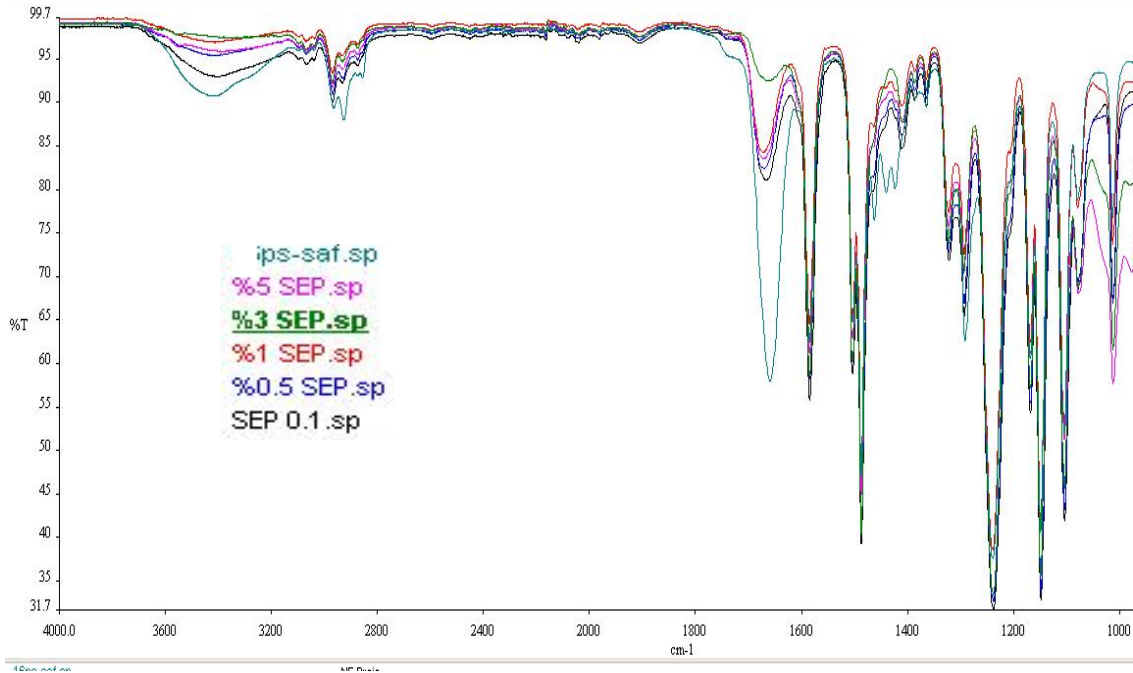
Şekil 138 incelendiğinde, üretilen polisülfon membranın standard polisülfonun karakteristik piklerine 1044 cm^{-1} (SO_3H), 1106 cm^{-1} (C-O), 1150 cm^{-1} ($\text{R}(\text{SO}_2)\text{-R}$), 1241 cm^{-1} (C-O), 1488 cm^{-1} (aromatic bond), 2966 cm^{-1} (aliphatic CH), 2879 cm^{-1} (aromatic CH) and 3362 cm^{-1} (OH) sahip olduğu görülmüştür. Tablo 23’ de üretilen SEP membranlarının FTIR spektrumlarını inceleyebilmek için dalga boyu ve muhtemel kromofor grupları sıralanmıştır.

Sepiyolit ilaveli PSU membranlarına ait FTIR spktrumları saf PSU membranı ile karşılaştırılmıştır (Şekil 138- 141). Çözücü DMAC’ a ait karakteristik pikler C=O gerilme 1736 cm^{-1} , $1760\text{-}1770\text{ cm}^{-1}$, C-N gerilme $1340\text{-}1020\text{ cm}^{-1}$. DMAC’ ın çözücü olarak kullanıldığı durumda, üretilen membranlarda 1630 cm^{-1} kayması amid gruplarının varlığına işaretler. PSU polimer blendine sepiyolit ilavesi ile önemli yapısal değişimlerin meydana geldiği görülmektedir. Sepiyolit ilavesi ile 1630 cm^{-1} daki amid piki giderek azalması sepiyolit tarafından amid gruplarının adsorpsiyonu olarak ifade edilebilir. Bu da hazırlanan membran bileşenleri arasında güçlü bağın olduğunu göstermektedir.

Tablo 23. Temiz ve BSA ile kirlenmiş PSU ve CTA membranların muhtemel kromofor grupları (Salgın, 2004).

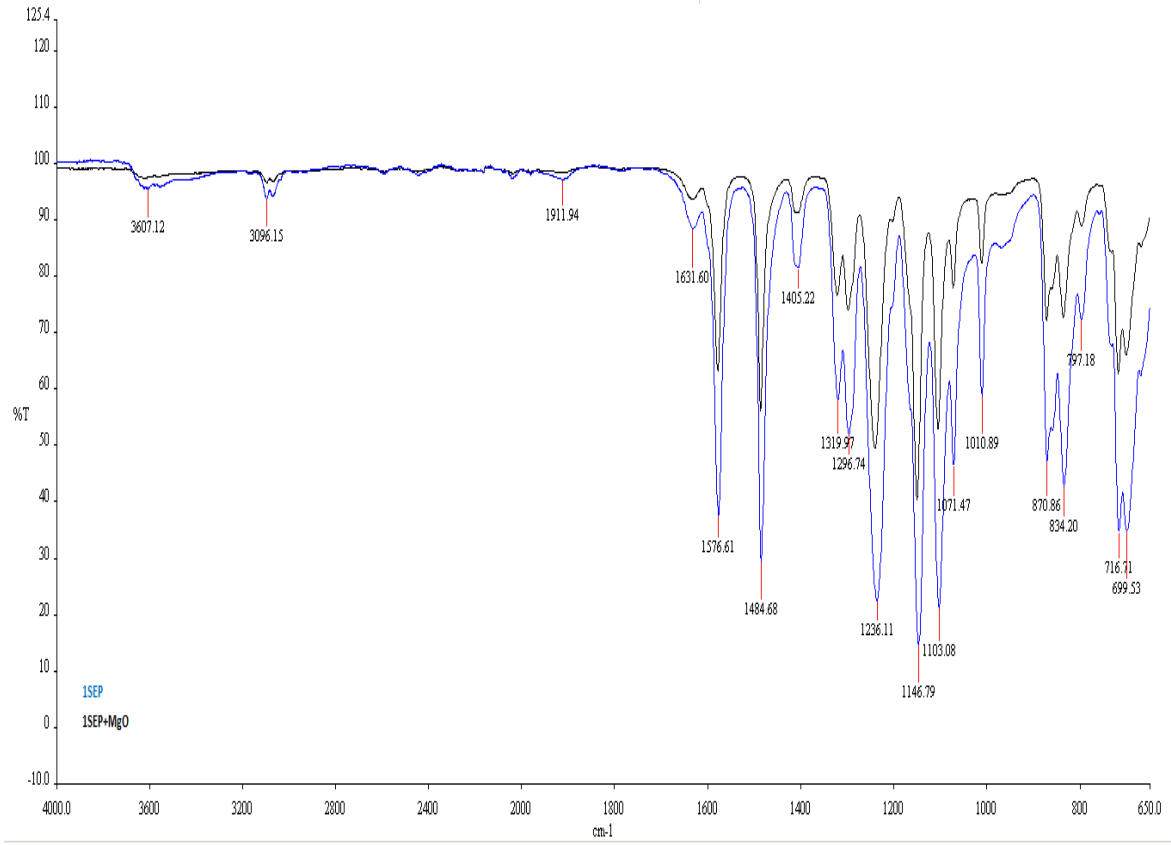
λ, cm^{-1}	Kromofor grup
---------------------------	---------------

3285-3260	N-H	gerilme titreşimleri
3030-3100	C-H	aromatik gerilme titreşimleri
2920-2860	C-H	alifatik gerilme titreşimleri
1745	C=O	gerilme titreşimi, ester grubu CTA
1600-1700	Amid-I,	C=O, gerilme titreşimleri, protein
1578	Aromatik	band, PSU
1585	C=C	aromatik halka gerilme titreşimleri
1535-1540	Amid-II	N-H eğilme titreşimleri, protein
1500	C=C	aromatik halka gerilme titreşimleri
1490	Aromatik	band,
1410	C=C	aromatik halka gerilme titreşimleri
1320	Ar-SO ₄ -Ar,	asimetrik gerilme titreşimleri
1240	Ar-O-Ar,	gerilme titreşimi, ester grubu CTA
1159	C-O-C,	simetrik gerilme, CTA
1150	Ar-SO ₄ -Ar,	simetrik gerilme,
1105	C-C	gerilme titreşimi
1011	C-C	gerilme titreşimi
871	C-C	gerilme titreşimi
835	C-H,	aromatik gerilme titreşimi
760-540	C-Cl	gerilme titreşimi

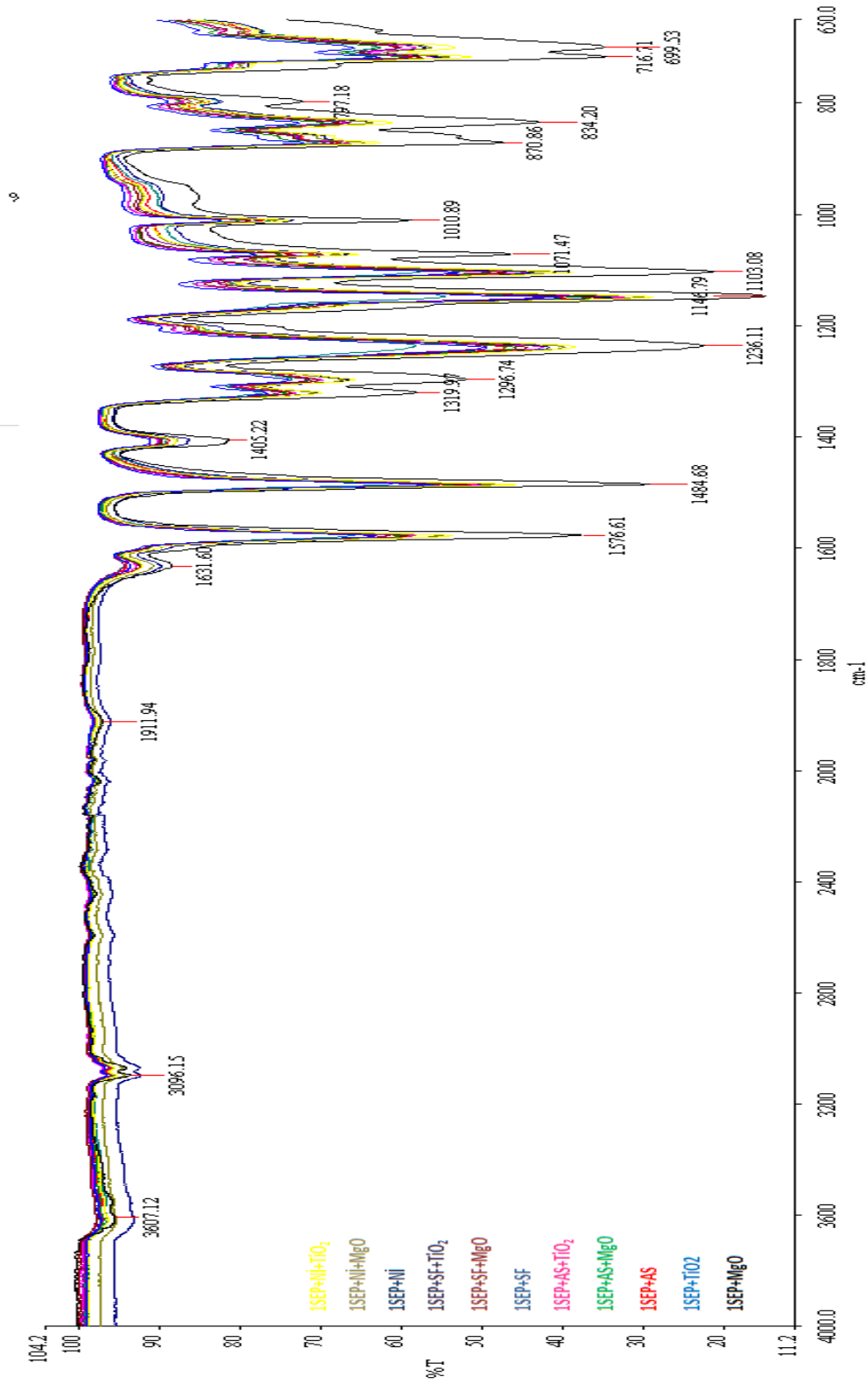


Şekil 139. Üretilen PSU membranların FTIR-ATR spektrumları

FTIR karakterizasyonlara asit işlem görmüş sepiyolit ve nanopartikül ilaveli sepiyolit ile hazırlanan PSU kompozitlerle devam edilmiştir. MgO modifiye sepiyolitın kazandığı yapısal değişim Şekil 140 verilmektedir.



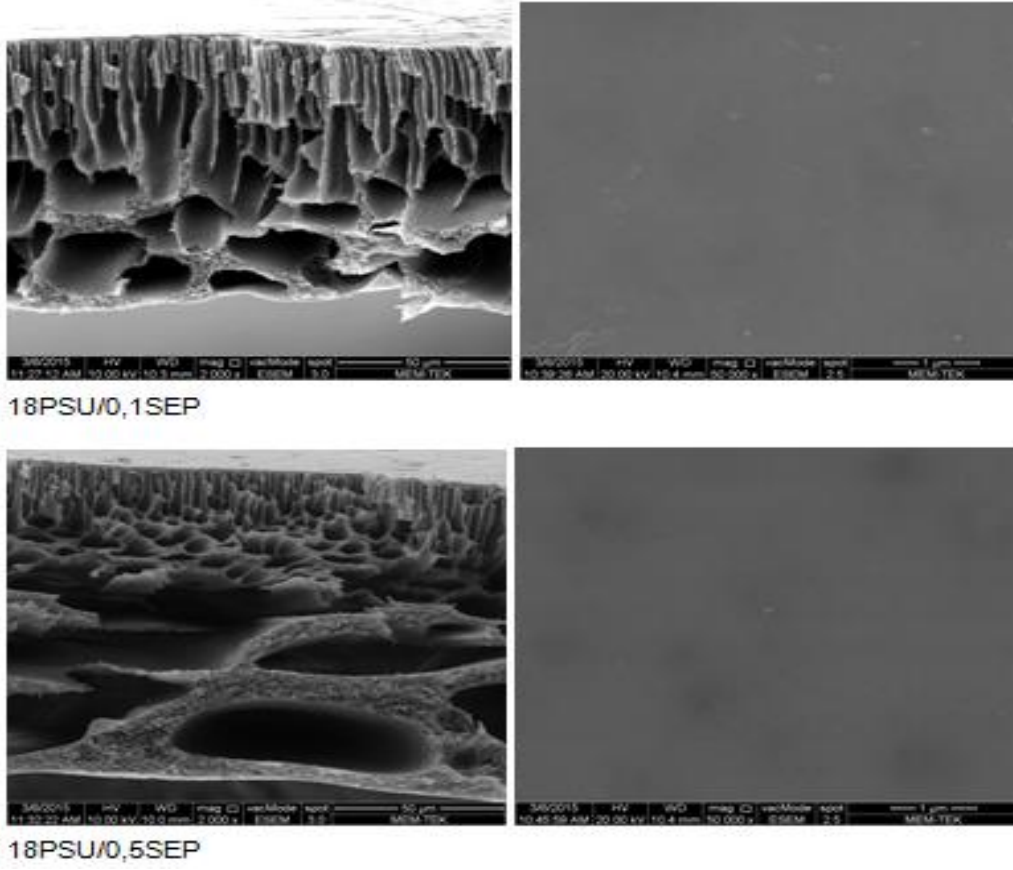
Şekil 140. Sepiyolit ve nanopartikül modifiye sepiyolit FTIR spektrumları



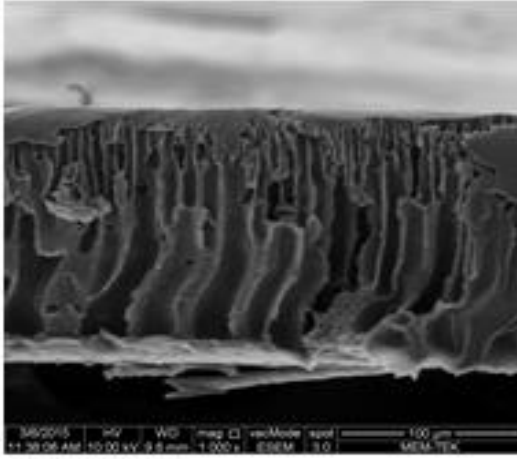
Şekil 141. Asetik asit, sülfürik asit ve nitrik asit ile işlem görmüş sepiyolit içeren PSU membranların FTIR spektrumları

4.9.2 Üretilen Membranların SEM görüntüleri ve EDS Analizi

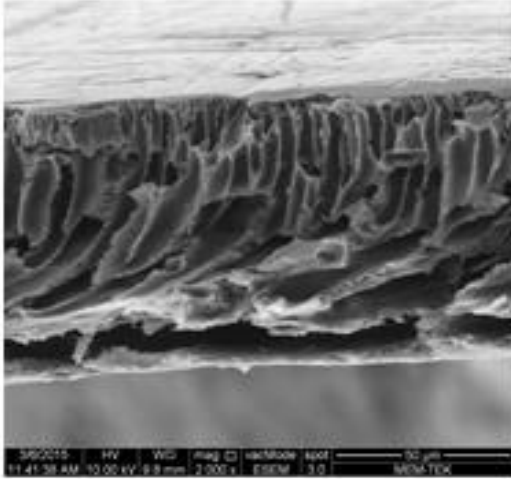
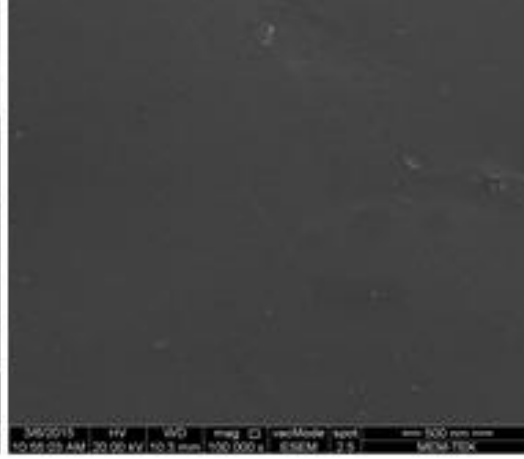
Membran morfolojisini inceleyebilmek için SEM görüntüleri alınmış, üretilen membranların yan kesitten ve üst yüzeyden alınan görüntüleri Şekil 142-143’ de gösterilmektedir.



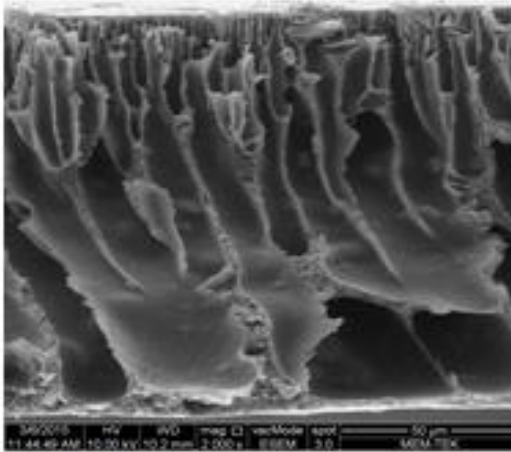
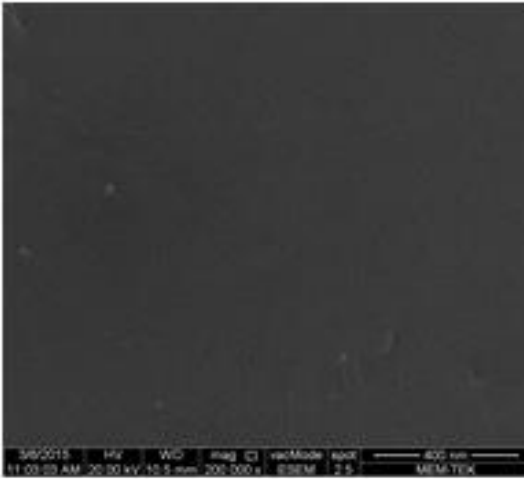
Şekil 142. Üretilmiş membranlara ait yan kesitten ve üst yüzeyden alınan SEM görüntüleri
(a) 18 PSU/0.1 SEP, (b) 18 PSU/0.5 SEP



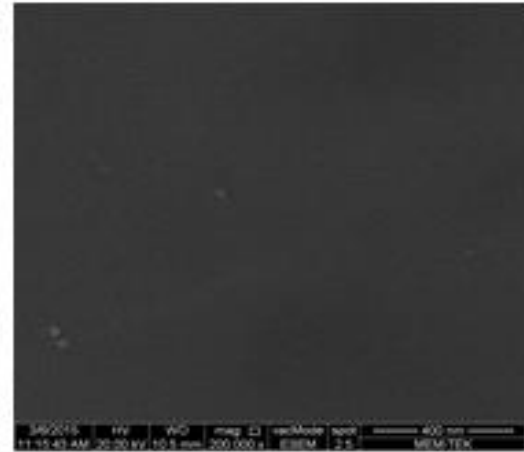
18PSU/1SEP



18PSU/3SEP



18PSU/5SEP

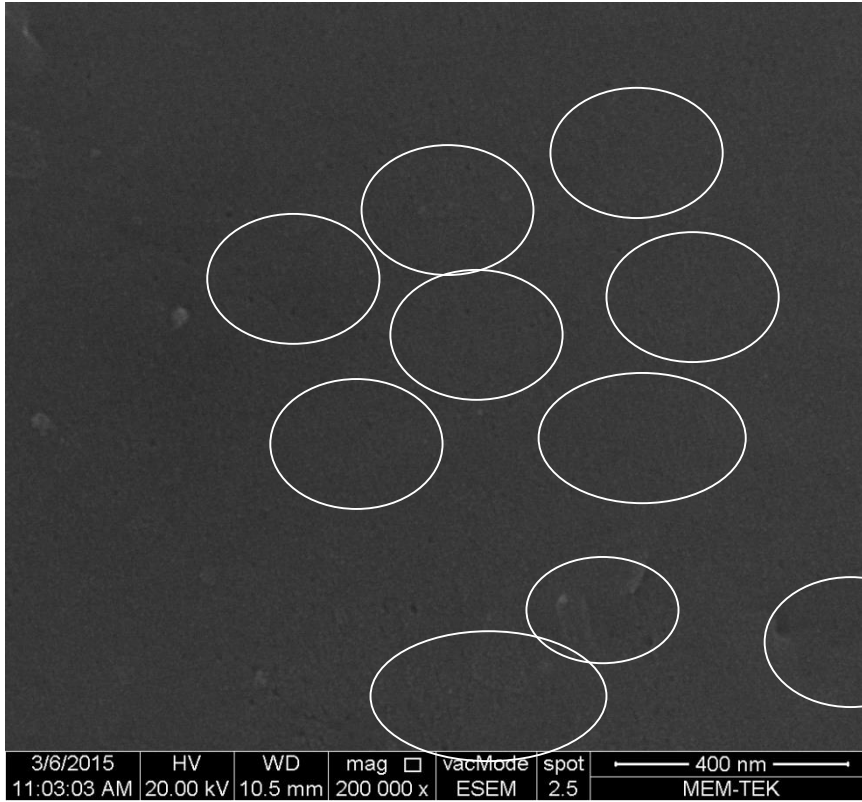


Şekil 143. Üretilmiş membranlara ait yan kesitten ve üst yüzeyden alınan SEM görüntüleri (c) 18 PSU/1 SEP, (d) 18 PSU/3 SEP, (e) 18 PSU/5 SEP)

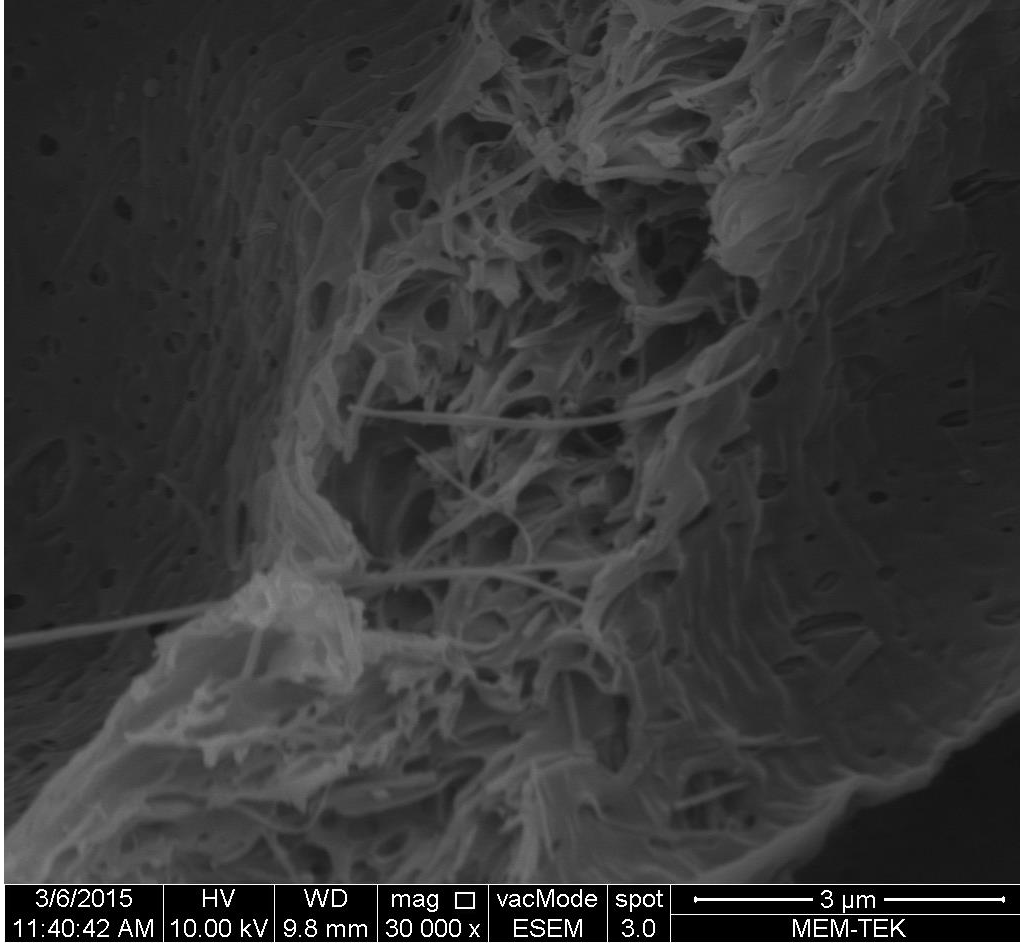
Membranların morfolojileri incelendiğinde ince boşluklu kanallar gözlemlenmektedir. 0,1SEP ve 0,5SEP membranların iç yüzeylerinde daha kalın süngerimsi yapılar bulunmaktadır. Sepiyolit ilavesiyle bu düzensiz boşluklu süngerimsi yapının azaldığı görülmektedir. 1SEP ve 3SEP membranlarında ince boşluklu kanallar genişlemekte ve devam göstermektedir. 18PSU/3SEP membran yüzeyinde gözenekler (Şekil 144) görülmektedir. Şekil 145’ da ise yapıya girmiş sepiyolit lifleri görülmektedir.

Benzer olarak, 18PSU/5SEP membran iç yüzeyinde oluşan gözenekler Şekil 146’ da görüntülenmiştir. Sepiyolit lifleri özellikle daha fazla ilave olduğu 18PSU/5SEP membran kesitinde görülen sepiyolit fiberleri Şekil 147’ de gösterilmektedir.

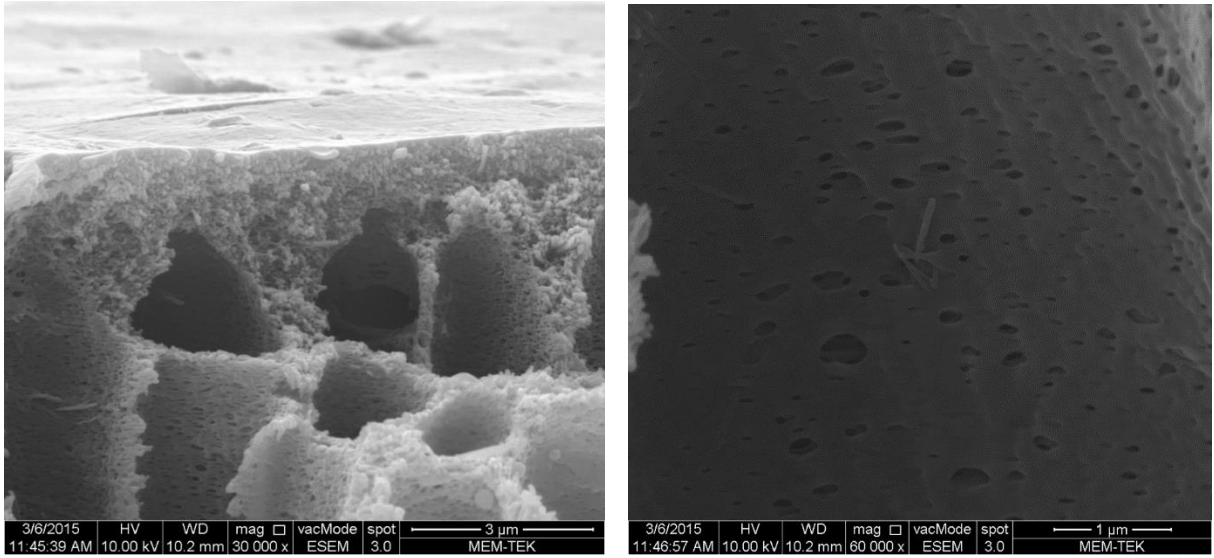
Şekil 148’ da ise düşük konsantrasyonda sepiyolit ilavesine rağmen 18PSU/0,1SEP membranı ince boşluklu kanalına sıkışmış sepiyolit tomarı ve EDS analizi (Şekil 149) görülmektedir.



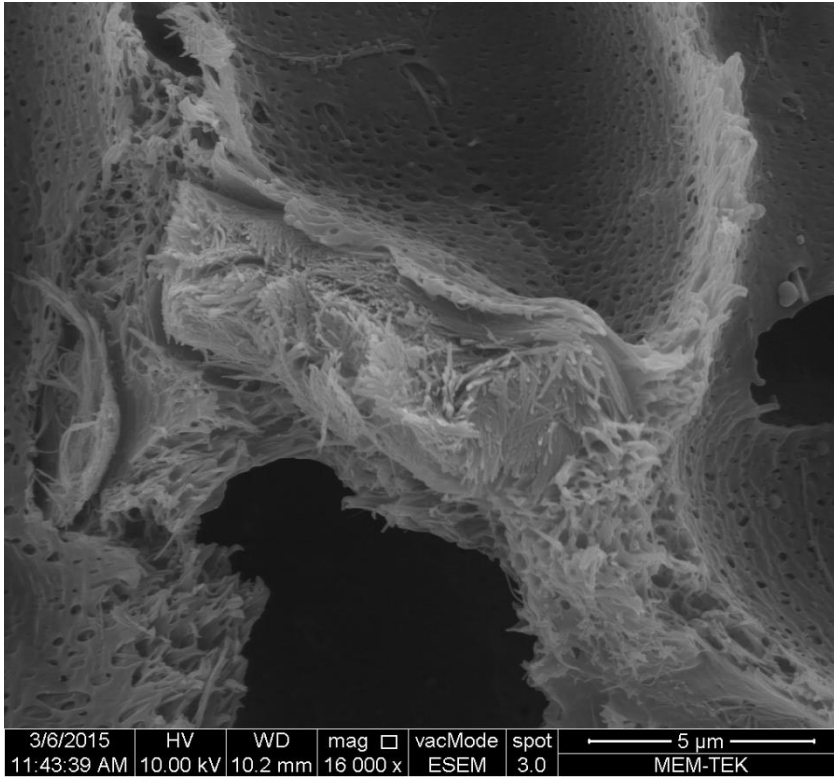
Şekil 144. 18PSU/3SEP membran yüzeyinde oluşan gözenekler



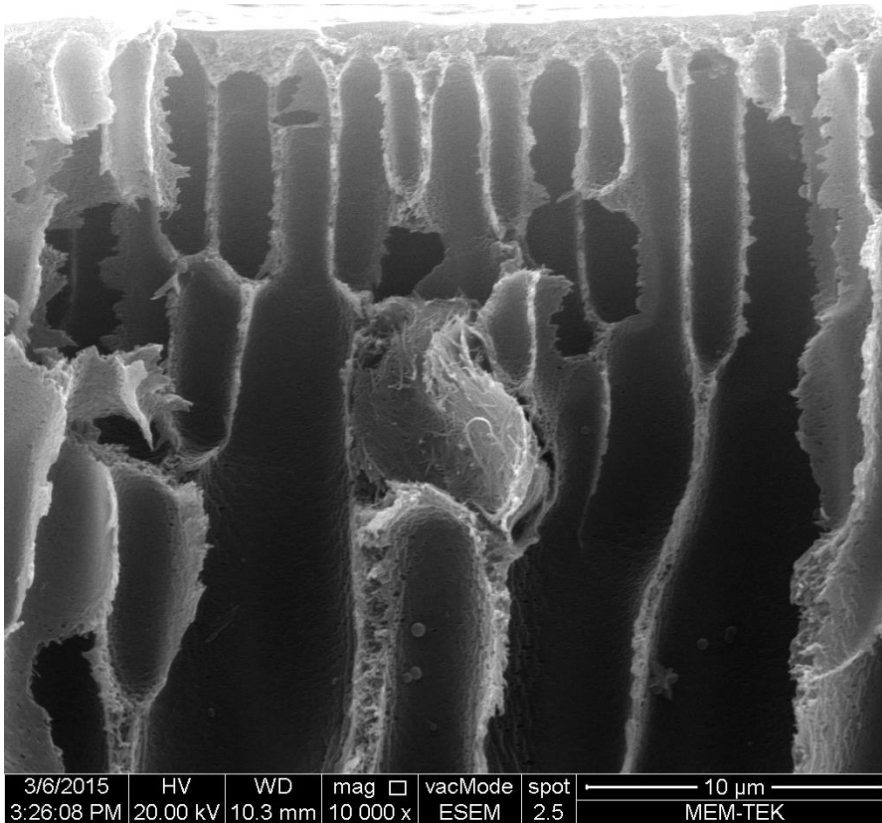
Şekil 145. 18PSU/3SEP membran kesitinde görülen sepiyolit fiberleri



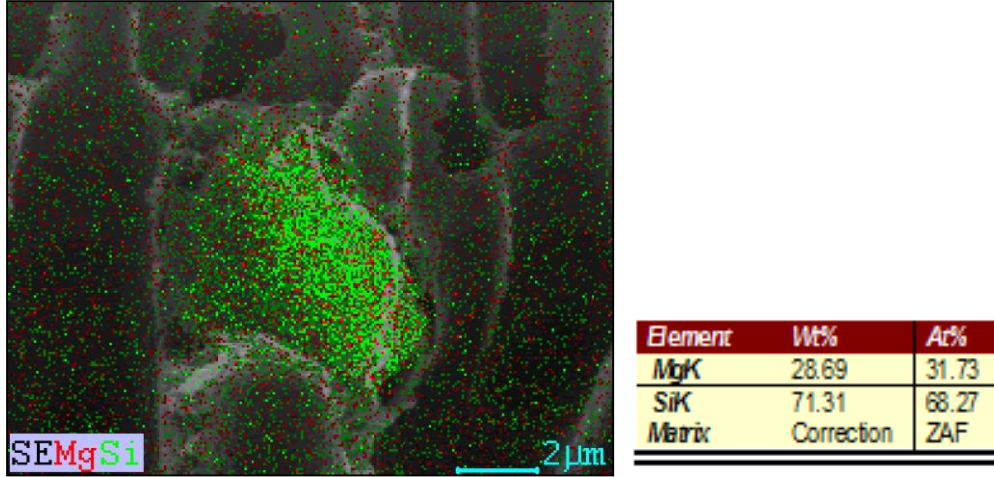
Şekil 146. 18PSU/5SEP membran iç yüzeyinde oluşan gözenekler



Şekil 147. 18PSU/5SEP membran kesitinde görülen sepiyolit fiberleri

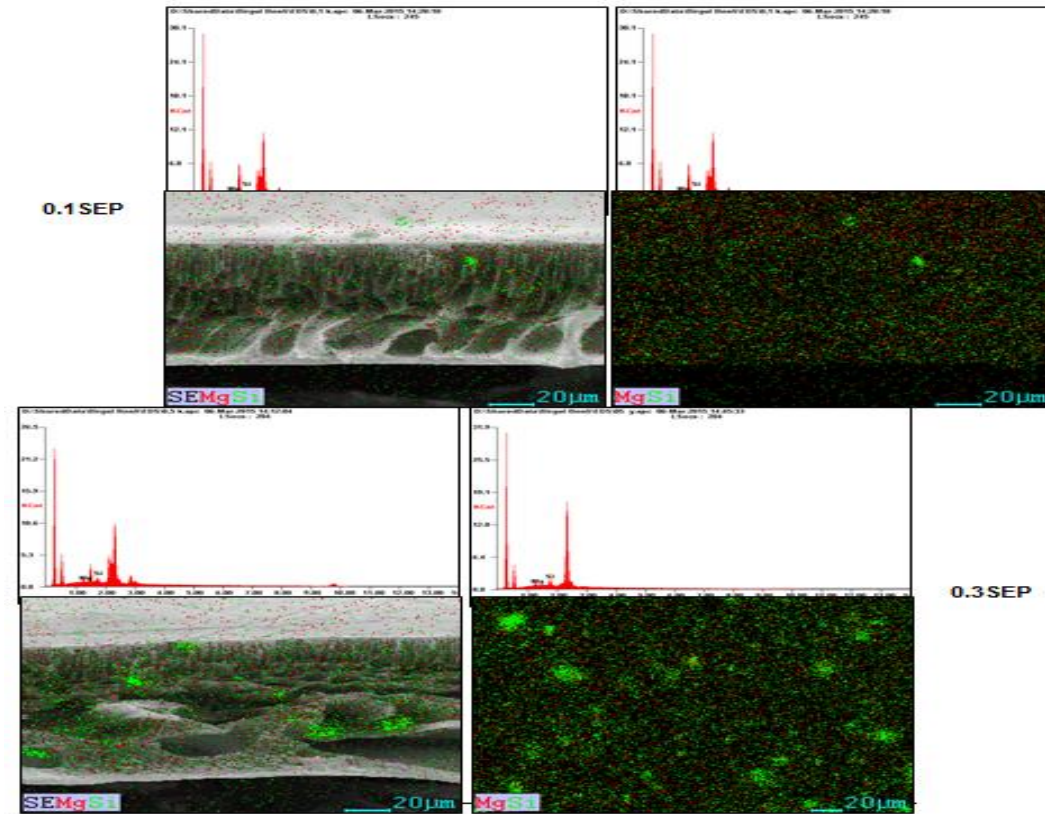


Şekil 148. 18PSU/0.1SEP membranı ince boşluklu kanalına sıkışmış sepiyolit lifleri

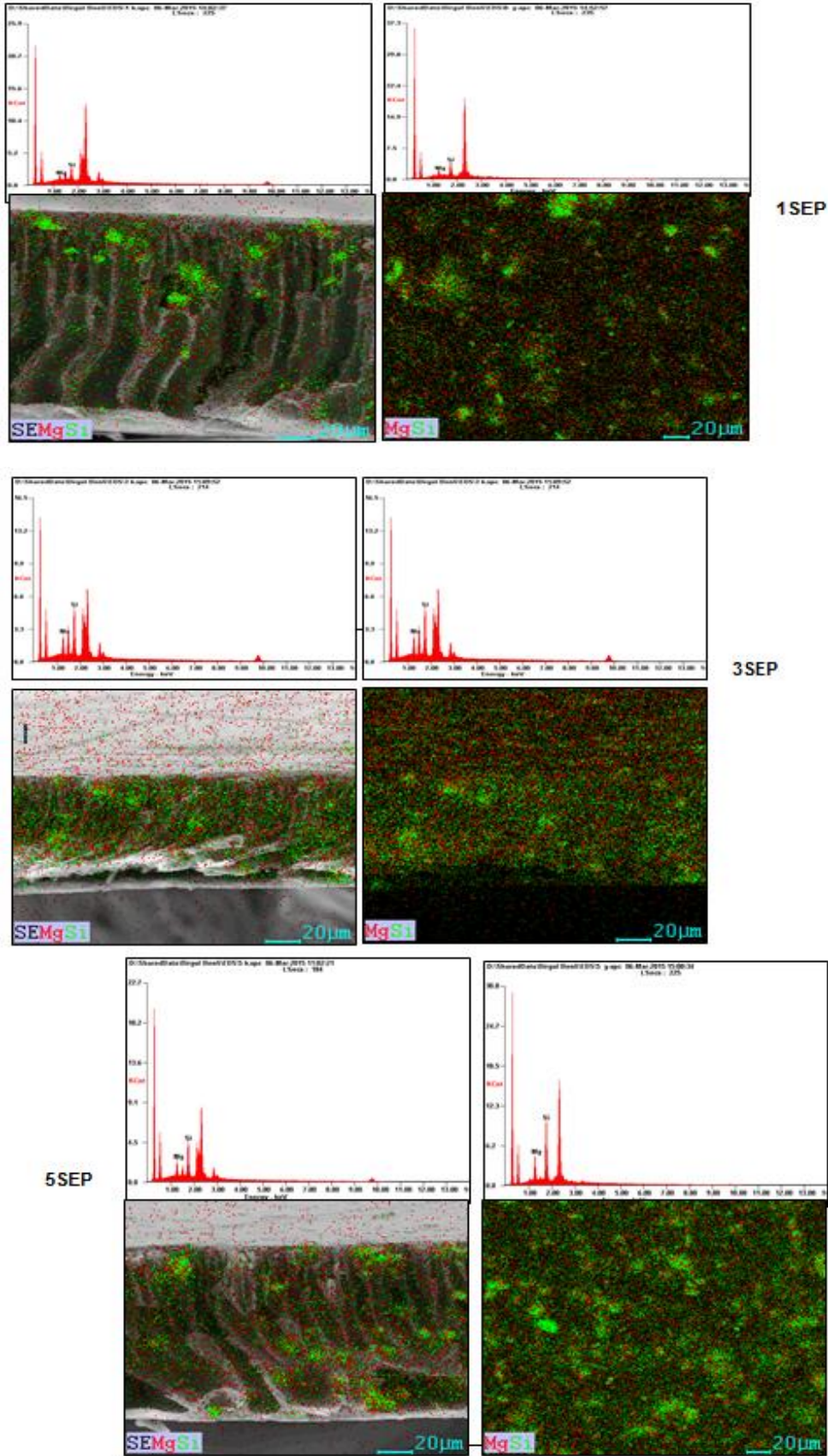


Şekil 149. 18PSU/0.1SEP membranı ince boşluklu kanalına sıkışmış sepiyolit liflerinin EDS analizi

Üretilen membranların yüzeylerinde sepiyolit liflerinin varlığını belirlemek amacı ile SEM analizine paralel olarak elektron mikroskobunda EDS analizleri yapılmıştır. EDS analizinde sepiyolitın kafes yapısında bulunan Mg ve Si takip edilmiştir. Her bir membran için EDS analizi grafikleri Şekil 150’ de verilmiştir.



Şekil 150. Üretilen membranlara ait SEM-EDS görüntüleri (0.1 ve 0.3 SEP)



Şekil 151. Üretilen membranlara ait SEM-EDS görüntüleri (1, 3, 5 SEP)

4.9.3 Üretilen membranların por dağılımları

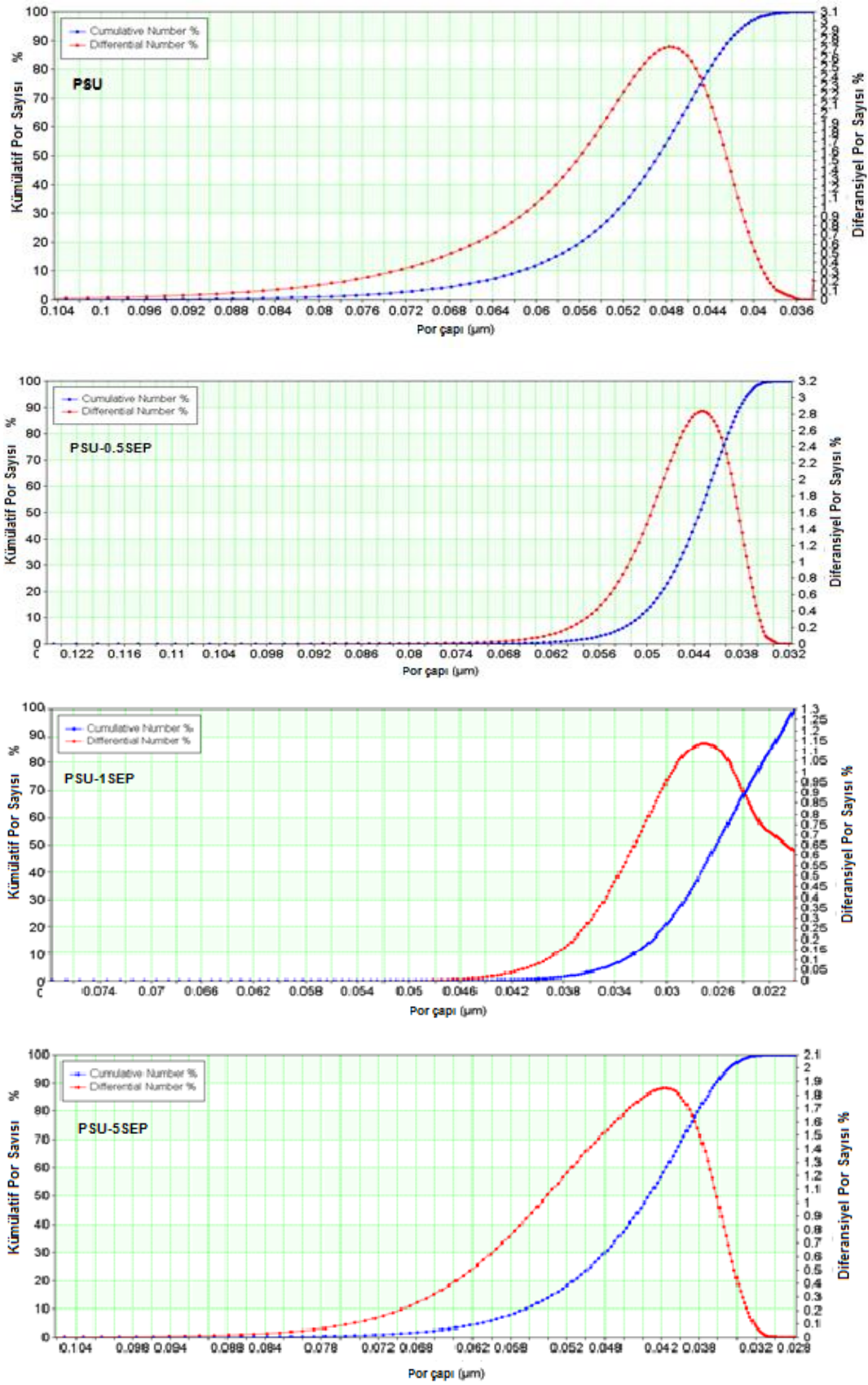
Proje kapsamında üretilen membranlar, kompozit asimetric membranlar olmalarından dolayı, Şekil 142-151' lerdeki SEM görüntülerinden de görüldüğü gibi çok farklı boyutlarda gözenekli bir yapıyla desteklenmiş son derece ince bir yüzey tabakasından oluşmaktadır. Ayırma özellikleri ve geçirimsilik hızları yüzey tabakasında belirlenirken, alt tabaka mekanik destek işlevi görmektedir. Bu nedenle membranların por dağılımlarının tesbiti önemlidir. Hazırlanan membranların por çapına bağlı olarak ölçülen por sayısı dağılımları kümülatif ve diferansiyel dağılımları Şekil 152' de verilmektedir. Tablo 24' den membranların ortalama por dağılımları verilmektedir.

Tablo 24. Üretilen membranlara ait por boyut dağılımı parametreleri

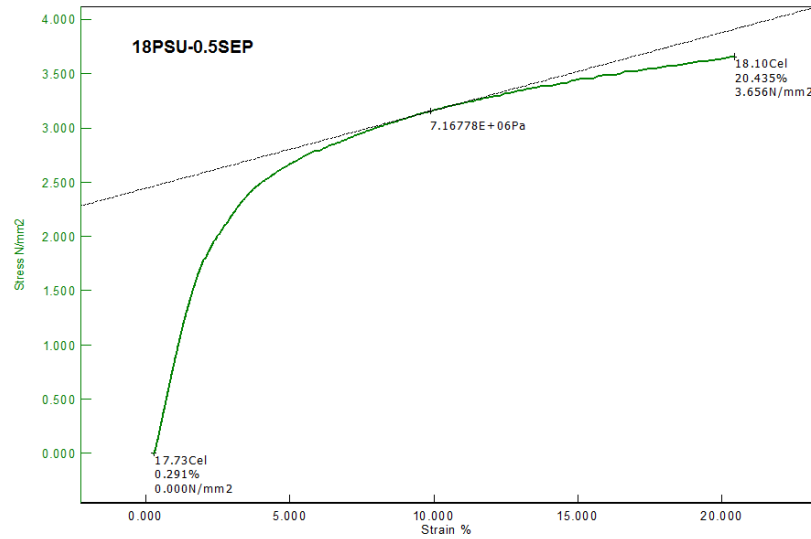
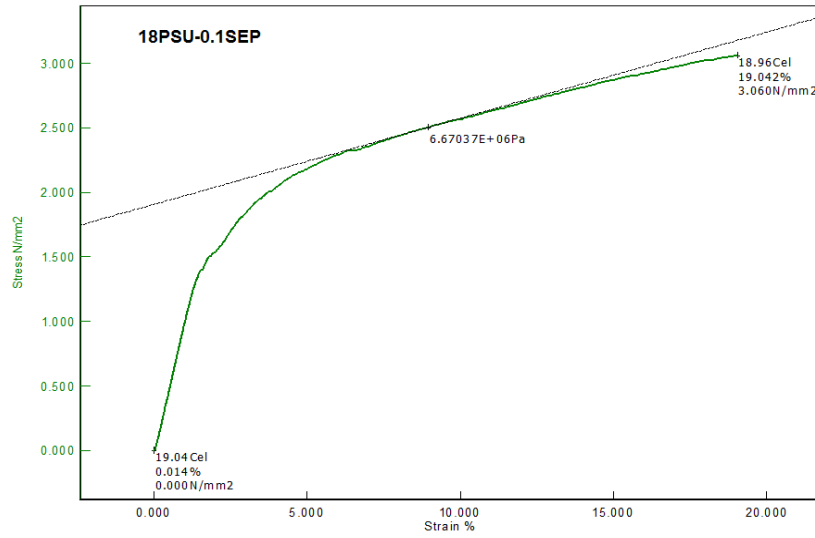
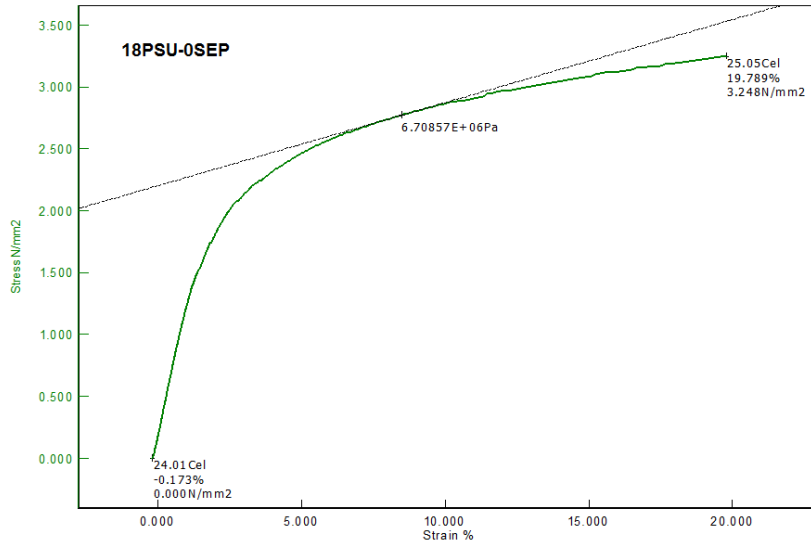
Parametreler	0 SEP	0.5 SEP	1 SEP	5 SEP
Maksimum por sayısı, μm	0.114	0.068	0.029	0.085
Ortalama açık por sayısı, μm	0.052	0.045		0.049
Minimum por sayısı, μm	0.036	0.034	0.021	0.034
Nokta basıncı, bar	5.6	9.44	16.040	7.520
Nokta akış hızı, L/m	0.176	0.22	0.104	0.126
Por sayısı yoğunluğu	5.13E10	5.59E10	1.64E11	6.47E10
Porozite, %	105.4	85.95	93.24	106

4.9.4 Üretilen Membranların Mekanik Karakterizasyonu

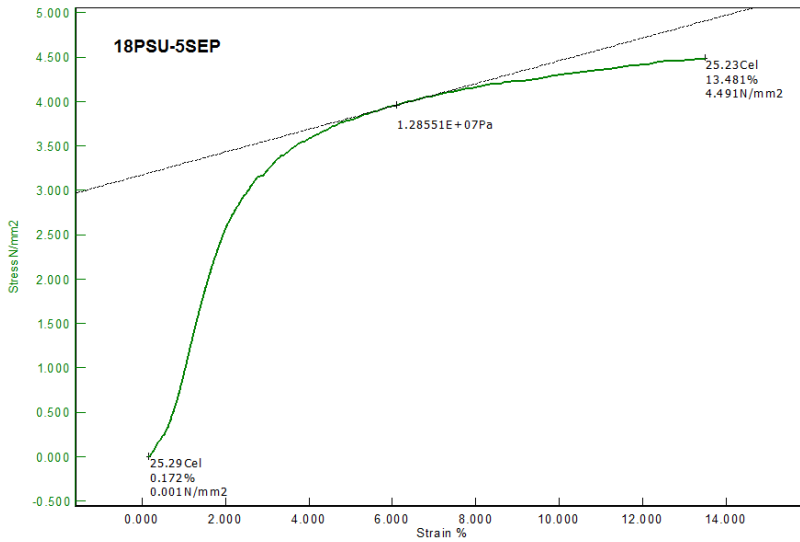
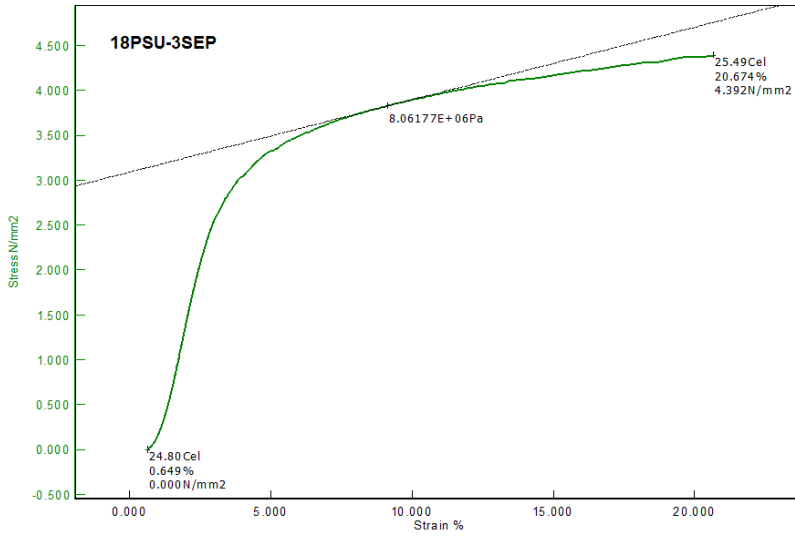
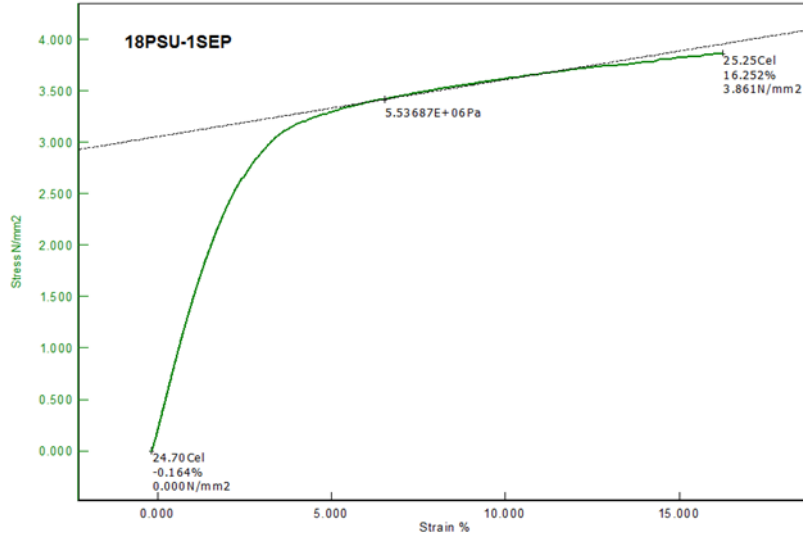
Dinamik Mekanik Analiz Cihazı (DMA) yardımıyla kompozitlerin ısı ve mekanik özellikleri saptanmıştır. Şekil 153-154 verilen DMA grafiklerinden hareketle membranların sertlik derecesi hakkında bilgi veren Young Modülü ile esnekliklerini gösteren % uzama değerleri bulunarak değerlendirilmiştir. Tablo 25' de üretilen membranlara ait DMA sonuçları verilmektedir. Düşük miktarlardaki sepiyolit ilavesi membranların mekanik dayanımını membranın esnekliğini artırarak olumlu yönde iyileştirdiği, yüksek miktarlardaki kil ilavesinin ise beklenildiği üzere kopma anında matris-lif ilişkisinin bozulduğu, %uzama miktarında azalmaya yol açtığı görülmüştür.



Şekil 152. Üretilen membranların por dağılımları



Şekil 153. PSU kompozit membranlara ait DMA grafiği (saf, 0.1 ve 0.3 SEP katkılı)



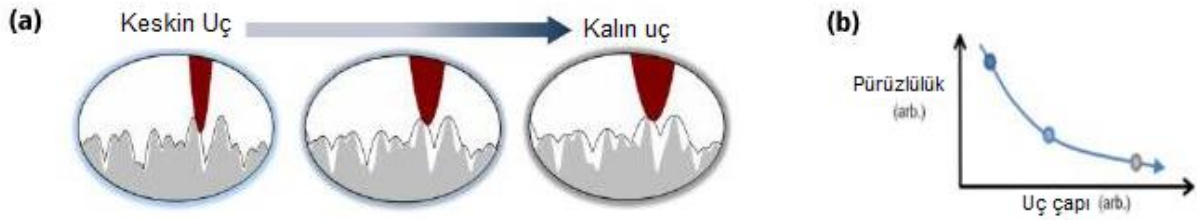
Şekil 154. PSU kompozit membranlara ait DMA grafiği (1, 3, 5 SEP katkılı)

Tablo 25. Üretilen membranların mekanik dayanım analizi sonuçları.

Membran	Young Modülü 10 ⁶ Pa	% Uzama
0 SEP	6.71	19.789
0.1 SEP	6.67	19.042
0.5 SEP	7.17	20.435
1 SEP	5.54	16.252
3 SEP	8.06	20.674
5 SEP	12.85	13.481

4.9.5 Üretilen Membranların AFM Görüntüleri Üzerinden Karakterizasyonu

Çalışmanın bu kısmında üretilen saf ve sepiyolit ilaveli membran yüzeylerinde AFM görüntüleri, temaslı yüzey taramasıyla alınmış, yüzey profili grafik olarak çizilerek topografik yüzey görüntülerinden, yüzey pürüzlülükleri, 3 boyutlu yüzey görüntüleri ve yüzey pürüzlülüğü ölçme parametre değerleri hesaplanmıştır. Şekil 155' de görüldüğü gibi taramada kullanılan uç ile yüzeyin pürüzlülüğü arasında önemli bir ilişki bulunmaktadır. Bu nedenle çalışmada kullanılan kantileverler her ölçüm arasında UV-Ozon altında temizlenmiş ve görüntülere göre sıkça yenilenmiştir.



Şekil 155. AFM görüntülerinde tarama ucu çapı ve pürüzlülük değişimi (Shin, 2012)

Pürüzlülük ölçüm parametreleri aşağıdaki gibi adlandırılır;

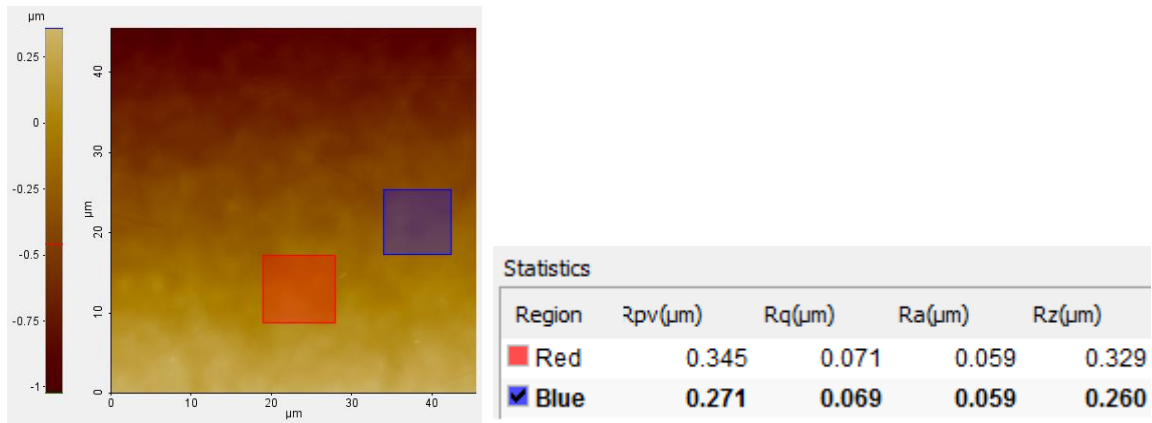
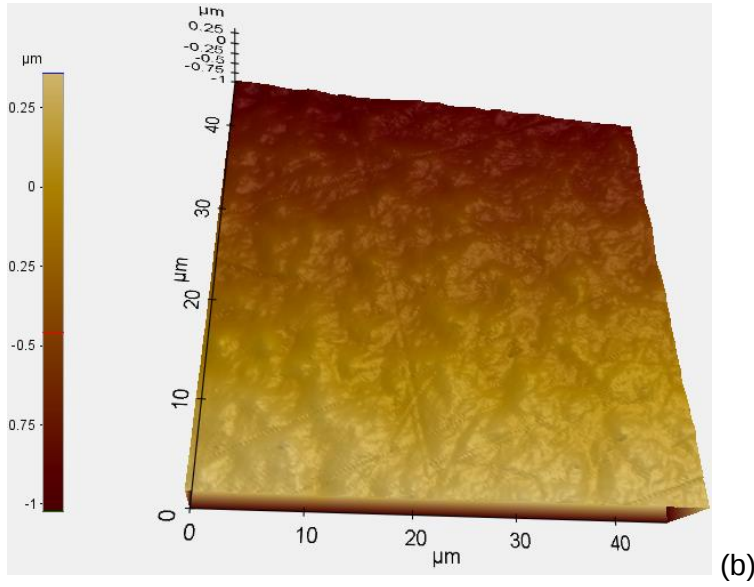
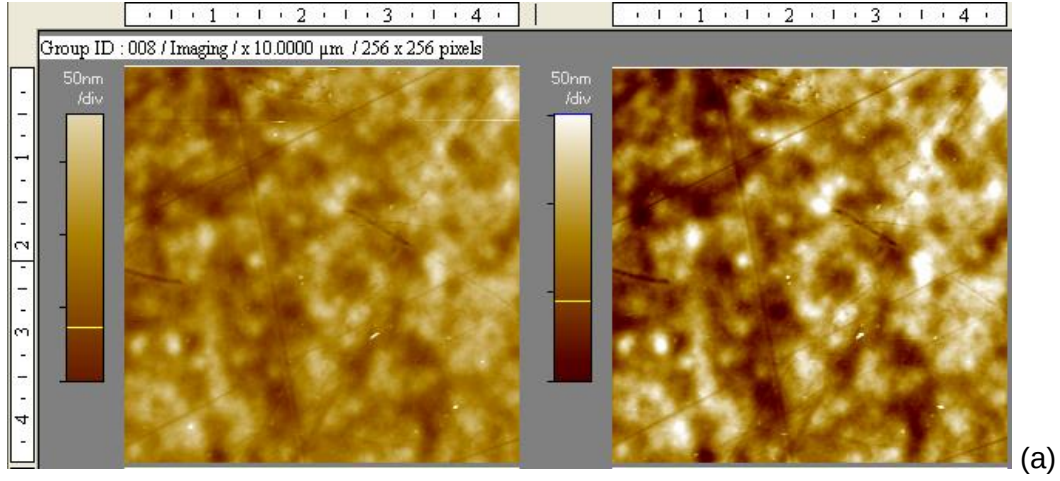
Ra: Aritmetik ortalama sapma

Rz (JIS): 5 tane en yüksek 5 tane en alçak noktanın ortalaması

Rvp (Peak to valley): Tüm ölçüm uzunluğu için maksimum yükseklik ile maksimum derinliğin ortalaması

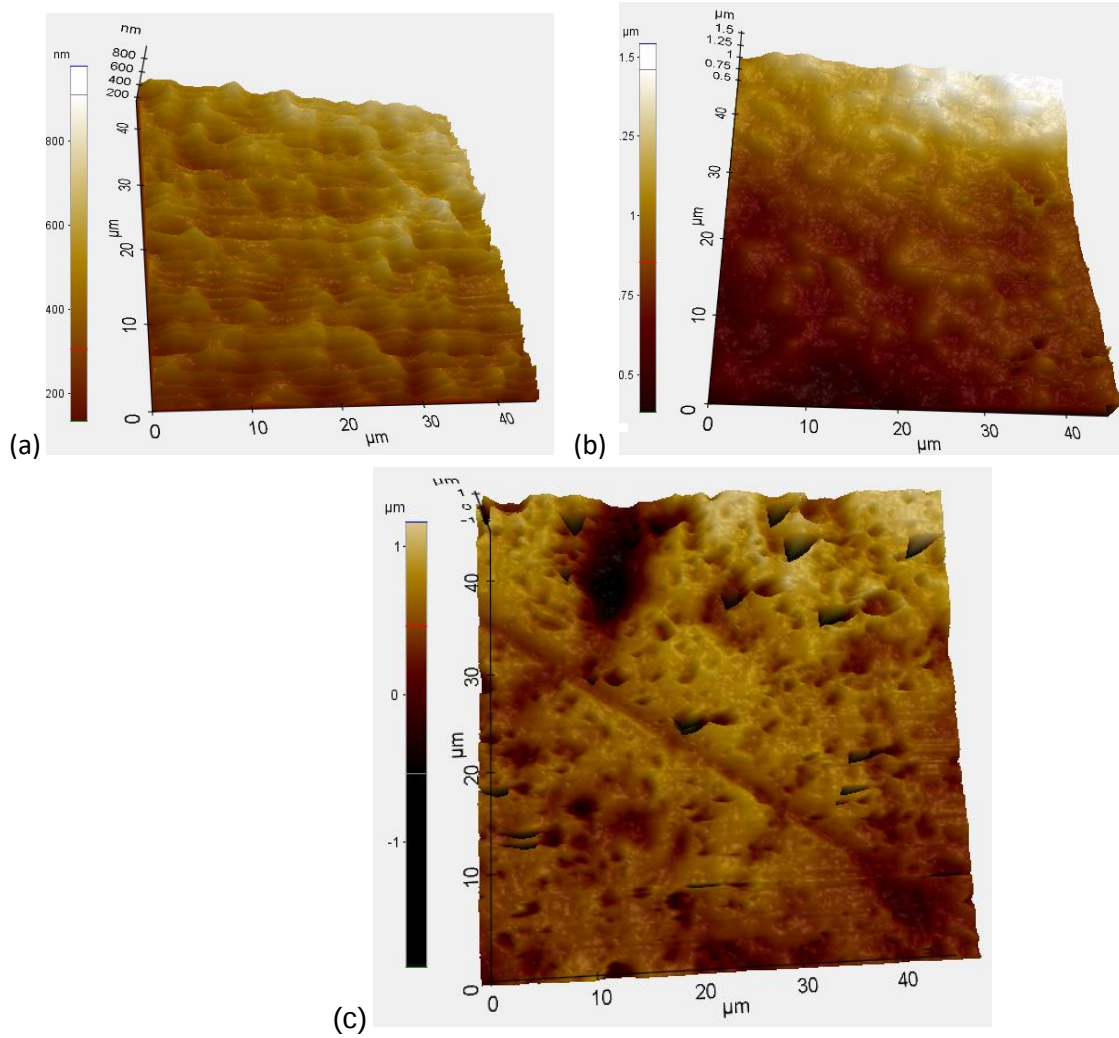
Rq: Aritmetik ortalama sapmaların karakökü anlamındadır. Membranların pürüzlülük değerlerinin tesbiti özellikle temas açısı ölçümleri ve bu ölçümlerden hareketle yüzey enerjisi değerlerinin yorumlanmasında önemlidir. Benli vd. (2011) tarafından yüzey enerjisi ile yüzeyin pürüzlülüğü arasında ters orantılı olduğu, yüzey pürüzlülüğü arttıkça AFM ile kuvvet ölçümlerinden ortaya konulduğu üzere, adhezyon kuvvetinin düştüğü, tersine özellikle düşük R_q değerlerinde adhezyon kuvvetinin hızla arttığı gösterilmiştir.

Saf PSU membrana ait AFM tarama, 3 boyutlu yüzey görüntüsü ve pürüzlülük analizi Şekil 156' da verilmiştir.



Şekil 156. Saf PSU yüzeyinin AFM ölçümleri (a) 50x50 mikron alan görüntüsü, (b) 3 boyutlu AFM görüntüsü, (c) pürüzlülük değerleri

Şekil 157’ de görüldüğü üzere çok küçük miktarda ortama katılan sepiyolit ilavesi yüzeyin pürüzlülüğü üzerinde önemli bir etkisi olmamıştır. Pürüzlülük Şekil 158’ den görüleceği üzere yüksek katı oranında sepiyolit ortama eklendiğinde yüzey üzerinde önemli deformasyonlara yol açıldığı AFM görüntülerinden görülmektedir. Özellikle %3 sepiyolit ilavesi ile süngersi boşluklar oluşmaya başlamıştır. Sepiyolitün tünel ve kanallı moleküler kafes yapısı buna yol açmış olabilir. Zira sepiyolitün bünyesinde bulunan bağıl nemin susuz polimer matrisinde zamanla kabarcığa yol açması ve kuruma sonunda gözenekli bir yapının meydana geldiği düşünülebilir. Bu aynı zamanda sepiyolit-PSU membranlarındaki kuruma esnasındaki kalınlık kaybı ile de ilişkilidir.



Şekil 157. Sepiyolit-PSU membran AFM - 3D görüntüleri(a) %0.3 Sep (b) %1 Sep, (c) %3 Sep

Şekil 158. Sepiyolit-PSU membran pürüzlülük değerleri

4.9.6 Membranların Filtrasyon Performansları: Geçirgenlik Deneyleri

Sepiyolit ilavesiyle üretilen membranların sabit basınç altında zamana karşı akı değişimleri ölçülmüştür. Akının basınçla değişimi Şekil 159’ de verilmektedir.

Şekil 159. Üretilen membranların basınca bağlı akı değişimleri

Şekil 159’ da basınca karşı okunan akı değerlerinden çizilen doğrunun eğimi geçirimlilik parametresini vermektedir. Üretilen membranların membran tipine karşılık geçirimlilik değerleri karşılaştırmalı olarak Şekil 160’ da verilmiştir. Buradaki bilgiler ve SEM resimleri karşılaştırıldığında 0.5 SEP’ in gözenekli bir alt tabana sahip olması akının artmasına neden olabilir. Diğer yandan, 3 SEP beklenen değişimi nispeten yüksek akı ile göstermiştir.

Şekil 160. Üretilen membranların geçirimliliklerinin karşılaştırılması

Metal oksit nanopartikül modifiye sepiyolitlerden üretilen membranların membran tipine karşılık akı değişimleri Şekil 161’ de ve geçirimlilik değerleri Şekil 162’ de verilmiştir. Buradaki bilgiler karşılaştırıldığında SEP+MgO beklenen değişimi nispeten yüksek akı ile göstermiştir.

Şekil 161. Metal oksit nanopartikül modifiye sepiyolitli membranların akı değişimleri

Şekil 162. Metal oksit nanopartikül modifiye sepiyolitli membranların geçirgenlik değerleri

Tıkanmanın azalmasında, süzüntü suyu karakterinin iyileşmesinde ve akının artmasında değişen nanoparçacık ve nanotüp ekleme girişimlerinin başarılı olduğu bilinmektedir. Titanyum, alumina, silika, gümüş, zeolit, demir ve karbon nanotüp gibi nano materyaller en çok tercih edilen malzemeler olup, ortama katılan bu malzemelerin nanopartikül şekil ve boyutunun membranın por dağılımı üzerinde etkili olduğu, özellikle koagülasyon banyosunda faz immersiyouna dayalı çöktürme (phase immersion precipitation) esnasında membrane yapısına etki ettiği vurgulanmaktadır (Akar vd., 2013). Nanoboyutta küresel selenyum nanoparçacıkları (150-175nm) ve bakır nanoparçacıkları (90-105nm) ile yapılan polisülfon membrane çalışmasında (Akar vd., 2013) Cu/PES 0.050 oranında ilavesiyle 231 L/m²h. bar’

dan 69 L/m²h. bar' a düşmüştür. Yine bir başka çalışmada polisülfon membrana beş farklı nanomateriyal (gümüş (Ag), titanyum oksit (TiO₂), alüminyum oksit (Al₂O₃), silikon dioksit (SiO₂) ve karbon nanotüp (CNT)) ilave ederek düz-plaka membran üretimini optimize edilen filtrasyon özelliklerini inceleyen çalışmada, membranların denge durumunda elde edilmiş akı değerleri Saf-PES, AgNP-PES, SiNP-PES ve AlONP-PES membranlar için 14, 17, 4 ve 8 L/m²h olarak bulunmuştur. Değerlerden görülebileceği gibi en yüksek akı değerleri bu işletim periyodunda da AgNP-PES membranda ve en düşük akı değerleri ise SiNP-PES membranda elde edilmiştir (Taş, 2013). Buna karşın proje sonuçlarımızla paralellik gösteren bir başka çalışmada, 154 L/m²h. bar geçirgenlik değeri veren polisülfon membranda akının TiO₂ ilavesinin miktara bağlı olarak önce %0.4 ilave de 234 L/m²h. bar' a artışı daha sonra ise %0.8' de 160 ve %1.2' de 176 L/m²h. bar' a değişimi gözlenmiştir (Şile, 2013). Membran kompozitinin hazırlama aşamasından membran üretimi esnasında koagülasyon şartlarının önemini bir kez daha ortaya koymaktadır. Diğer yandan, metal oksit partikülleri katıldığında oluşan farka hidrofilik yapının (Chung vd., 2017) ve büyük porların oluşumunun (Wu vd., 2017) yol açtığı düşünülmektedir. Wu vd. (2017) %0.8 TiO₂ ilavesinin akıda 1.5 katı artışa yol açtığını göstermiştir. %2 ilaveli ZnO kompozit membranda hidrofobik PSU temas açısı değerinin 65°' den 39°' ye düşmesi, buna karşın akı değerinde 0.89' dan 2.83 neredeyse 2.5 katı artış, ZnO kompozitin TiO₂, SiO₂ ve Ag ilaveli membranlara göre daha daha hidrofilik olmasına bağlanmaktadır (Chung vd., 2017). Benzer durum proje sonuçlarımızda da gözlenmektedir.

4.10 Sepiyolit-PSU Membranların Temas Açısı Ölçümleri ve Yüzey Enerjilerinin Karşılaştırılması

Üretilen membranların temas açısı ölçümü yoluyla hidrofil/hidrofob olması yüzey karakteristiği tesbit edilebilir. Bilindiği üzere membran yüzeyine damlatılan çok küçük bir su damlacığının (5µL) yüzeyle yaptığı temas açısı değeri, damlacık profilinin Young Laplace denklemi (Eşitlik.15) kullanılarak hesaplanır.

$$\cos\theta = \frac{\sigma_s - \sigma_{ls}}{\sigma_l} \quad (15)$$

Temas açısı değeri 90°'nin altında ölçülürse yüzeyin ıslanabileceğini, 90°'nin üstünde yüzeyin ıslatılamayacağını gösterir. 150°'nin üzerindeki yüzeyler süper hidrofobik yüzeyler olarak bilinirler. Ancak, temas açısı ölçümlerin yüzeyin pürüzlülüğü de önemli bir parametredir (Benli vd., 11). Proje kapsamında üretilen membranların yüzey özelliklerini incelemek adına çok sayıda deney yapılmıştır. İlk olarak değişen miktarlarda mekanik dağıtılmış sepiyolit ilaveli hazırlanan PSU-sepiyolit ince film kompozit membranların yüzeylerine 5µL damlatılan saf su damlacığının ölçülen ortalama temas açısı değerleri Tablo 26' da verilmektedir.

Tablo 26. Üretilen membran yüzeylerinin su için temas açısı değerleri

Membran	Temas açısı
0.1SEP	65 ± 1.1
0.5SEP	57 ± 1.5
1SEP	58 ± 0.9
3SEP	60 ± 1.4
5SEP	63 ± 1.3

Temiz membran yüzeylerinin temas açısı değerlerine bakıldığında, PSU polimerine anizotropik sepiyolit fiberlerinin katılması yüzeyler arasında büyük bir fark yaratmamasına rağmen, 0.5 g SEP katkısının ölçülen 57° temas açısı, 5 g SEP ile 63° kadar yükselmiştir (Şekil 163). Bu durumun Şekil 135-136' da gösterilen SEM görüntülerinden yüzeylerin boşluklu ve pürüzlü yapısıyla ilgili olduğu düşünülmüştür.

Lifshitz–van der Waals ve van Oss teorisi birlikte Lewis asit-baz bileşenleri üzerinden serbest yüzey enerjisi ve serbest yüzey enerjisi bileşenleri Eşitlik 6-10' daki gibi hesaplanır (Benli, 2012). Hesaplamalarda farklı polar bileşenlere sahip sıvılar kullanılır. Tablo 6' da ölçümlerde kullanılan sıvılar (etilen glikol, formamid, diiyodometan) ve yüzey enerjisi bileşenlerinin değerleri verilmektedir. Yüzey enerjisi hesaplamalarına ait sonuçlar Tablo 27' da verilmiştir. Sepiyolit katkısı çok düşük miktarlarda bile değişime yol açmıştır.

Şekil 163. Temas açısı ölçümleri sırasında, üretilen membranların yüzeyine damlatılan su damlacığının görüntüsü (a) 0.5 g SEP temas açısı 57° (b) 5 g SEP temas açısı 63°

Tablo 27. Hesaplanan Gibbs serbest yüzey enerjisi ve bileşenleri

	γ^{LW}	γ^+	γ^-	γ^{AB}	γ	$-\Delta G$
0SEP	40.2	0.1	0.2	0.2	40.4	80.9
0.1SEP	39.0	0.0	0.1	0.1	39.1	78.2
0.5SEP	41.2	0.1	0.2	0.3	41.5	83.0
3SEP	40.6	0.1	1.2	0.7	41.3	82.6
5SEP	41.7	0.1	0.0	0.1	41.7	83.5

Sepiyolit miktarının artmasıyla değişim daha da artmıştır. Lifshitz–van der Waals bileşenleri artarken, yüzeyde pozitif yük bölgeleri oluşmuş, membranın daha hidrofob olmasına yol açmıştır. Bu değişime yüzeyin pürüzlülüğü de yol açmış olabilir. Ancak, membran yüzeyleri

sepiyolit ilavesiyle hidrofobik kirlilikler için kirlenmeye açık hale gelmesi, çalışmada modifiye sepiyolit türevlerinin hazırlanması gerekli görülmüştür. Bu nedenle çalışmanın bundan sonraki kısmında, asit işlem sonrası yüzey özellikleri değişen sepiyolit ile alternatif olarak metal oksit modifikasyonlu sepiyolit nanolifleri ilaveli membranlar üzerinde çalışmalara devam edilmiştir.

4.11 AFM Doğrudan Kuvvet Ölçümleri ile Üretilen Nanokompozit Membranların Yüzey Özelliklerinin İncelenmesi

Yüzey görüntülerinin alınmasının ardından tüm numunelerin yüzey özellikleri AFM kuvvet spektroskopisi kullanılarak hava ortamında Şekil 18’ deki Cr-Au kaplamalı kantileverle, membran yüzeyleri arasındaki kuvvet ölçümleri yapılmıştır. Bu sayede yüzeylerin kirlenme potansiyeli araştırılmıştır. Saf PSU ve sepiyolit ilaveli PSU membranların AFM yardımıyla doğrudan kuvvet ölçümleri sonucunda okunan adhezyon kuvveti-mesafe grafiği ve adhezyon enerjisi (J) Şekil 164-167’ de gösterilmektedir. Herbir numuneden alınan 20 adet ölçüm üzerinden hesaplamalar XEI yazılımı sayesinde otomatik yapılmaktadır. Doğrudan kuvvet ölçümleri yardımıyla sepiyolit ilavesinin membranın yüzey özelliklerini değiştirdiği, PSU polimerle kantilever arasındaki adhezyonu gösteren kuvvet-mesafe grafiği üzerinden görülmektedir. Sepiyolit miktarının %3 katı oranına çıkması durumunda, kuvvet-mesafe grafiğinden membran yapısının kil karakterinin arttığı görülmektedir.

Şekil 164. Saf PSU ait kuvvet-z tarayıcı mesafesi değişimi

Şekil 165. %0.3 sepiyolit ilaveli PSU membrana ait kuvvet-z tarayıcı mesafesi değişimi

Şekil 166. %1 sepiyolit ilaveli PSU membrana ait kuvvet-z tarayıcı mesafesi değişimi

Şekil 167. %3 sepiyolit ilaveli PSU membrana ait kuvvet-z tarayıcı mesafesi değişimi

4.12 Metal Oksit Nanopartikül Modifiye Sepiyolit-PSU Membranların Temas Açısı ve Yüzey Enerjisi Değişimleri

PSU polimeri ile üretilen %1 katı oranında mekanik olarak dağıtılmış sepiyolit ile metal oksit nanopartikül modifiye sepiyolit ilaveli hazırlanan PSU temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Şekil 168’ de karşılaştırılmıştır. Temas açısı değerlerine bakıldığında nanopartiküllerin sepiyolit üzerinde olumlu etkisi olduğu, kompozitlerin temas açısı değerlerini sepiyolit katkısından beklendiği gibi. Özellikle nano MgO + Sepiyolit’in saf PSU kompozite ait temas açısı değerlerini 56° kadar düşürdüğü gözlenmiştir. Nano-TiO₂ ilaveli sepiyolit

nanopartikülü de PSU kompozitlerin temas açısı değerlerini 60° değiştirmiştir. Temas açısı değerlerinden hareketle hesaplanan serbest yüzey enerjisi değerleri Şekil 169' da karşılaştırılmıştır. Membran yüzeyleri ne kadar hidrofilik olursa kirlenme o kadar az olacaktır (Richards vd., 2012). Metal oksit nanopartikül ilaveli membranlar, polaritesi yüksek yüzeyleriyle polar suyu kirlilik yapıcı maddelere göre daha çok çekecek olması projenin gösterdiği önemli bir bulgudur. Benzer olarak, Bölüm 2.2.2 ve 2.2.3 içinde bahsedildiği gibi pek çok çalışmada nanoparçacıkların kullanımı önerilmektedir. Özellikle TiO_2 nin membran teknolojisi ve su arıtımında başarılı olarak kullanılırken, Akar (2013) belirttiği gibi selenyum (Se) nanoparçacıklarının membran oluşumu sırasında gözeneklere girerek membran gözenek boyutunu azaltmasına rağmen düşük miktarlarda kullanımlarının 0.02 Se/PES' den 0.05 Se/PES' e artırıldığında, membranların akılarının 2 kat arttığı gözlenmiştir.

Şekil 168. Metal oksit nanopartikül ilaveli kompozitlerin temas açısı değerleri

Şekil 169. Metal oksit nanopartikül ilaveli kompozitlerin yüzey enerjisi değerleri

Diğer yandan, metal oksit partikülleri katıldığında oluşan farka hidrofilik yapının (Chung vd., 2017) ve pürüzlülük azalmış, yüzeydeki gözenek boyutu ve boşluk oranı artmasına (Wu vd., 2017) yol açtığı düşünülmektedir. Bir başka deyişle, membranlar daha hidrofil bir yapıya sahip olmuşlardır. Akı kazanımları artmıştır dolayısıyla daha az kirlenme gerçekleşmiştir. Wu vd. (2017) %0.8 TiO_2 ilavesinin akıda 1.5 katı artışa yol açtığını göstermiştir. %2 ilaveli ZnO kompozit membranda hidrofobik PSU temas açısı değerinin 65° den 39° ye düşmesi, buna karşın akı değerinde 0.89' dan 2.83 neredeyse 2.5 katı artış, ZnO kompozitin TiO_2 , SiO_2 ve Ag ilaveli membranlara göre daha daha hidrofilik olmasına bağlanmaktadır (Chung vd., 2017). Benzer durum proje sonuçlarımızda da gözlenmektedir.

4.13 Asit İşlem sonrası Metal Oksit Modifiye Sepiyolit-PSU Membranların Temas Açısı ile Yüzey Enerjisi Değişimleri

PS polimeri ile üretilen %1PKO'lu sülfürik asit ilaveli ve nanopartikül ilaveli PSU membranları hazırlanmış, membranların yapısında modifiye sepiyolit ilavesiyle meydana gelebilecek yapısal değişimler FTIR spektrumları üzerinden Şekil 170' de kıyaslanmıştır. Membranlar incelendiğinde, MgO ilaveli membranlarda büyük farklılıklar gözlenmektedir. Bu nedenle gerek temas açısı ve gerekse FTIR incelemelerinden metal oksit ilaveli sepiyolitlerin daha başarılı PSU membranı oluşturduğunu söyleyebiliriz.

Gerek seçilmiş asitler olan asetik asit, sülfürik asit ve nitrik asit ile işlem görmüş sepiyolitlerin ve gerekse nanopartikül modifiye sepiyolitlerin katıldığı membranların kirlenme ve biyokirlenme ile ilişkilendirmek adına yüzey özelliğini görmek için kurutulmuş membranlarda temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Sülfürik asit gibi güçlü bir asidin etkisiyle yüzeyi aşınmış sepiyolit liflerinde yapıya giren MgO yapısını bozduğu düşünülebilir. Tüvenan sepiyolitte olduğu gibi MgO nanomalzemenin sülfürik asit katkılı PSU kompozitte temas açısı değerlerini TiO_2 nanomateryaline göre daha fazla düşürdüğü gözlenmiştir.

Lifshitz–van der Waals ve van Oss teorisi birlikte Lewis asit-baz bileşenleri üzerinden serbest yüzey enerjisi ve serbest yüzey enerjisi bileşenleri Eşitlik 6-10 (Benli, 2012) farklı polar bileşenlere sahip sıvılarla yüzey enerjisi bileşenlerinin değerleri Tablo 28’ deki gibi hesaplanmıştır. Hesaplamalar sonrası bulunan Gibbs serbest yüzey enerjisi değerlerinin suya ait temas açısı değerleriyle değişimi Şekil 170’ de verilmiştir.

Tablo 28. Asit işlem sonrası metal oksit modifiye sepiyolit-PSU membranların yüzey enerjileri

	γ^{LW}	γ^+	γ^-	γ^{AB}	γ	$-\Delta G$
PS	40,230	0,074	0,154	0,213	40,443	80,886
1SEP	38,810	0,338	2,720	1,918	40,728	81,455
1SEP+MgO	49,420	0,351	1,323	1,363	50,783	101,565
1SEP+TiO₂	48,270	0,327	1,290	1,299	49,569	99,138
1SEP+Ni	47,570	0,463	0,944	1,321	48,891	97,783
1SEP+Ni+MgO	49,450	0,455	0,680	1,113	50,563	101,125
1SEP+Ni+TiO₂	49,450	0,564	0,530	1,093	50,543	101,086
1SEP+SF	46,240	0,376	1,290	1,392	47,632	95,264
1SEP+SF+MgO	49,560	0,248	0,578	0,758	50,318	100,635
1SEP+SF+TiO₂	49,560	0,334	1,390	1,362	50,922	101,844
1SEP+AS	46,640	0,117	1,710	0,895	47,535	95,069
1SEP+AS+MgO	49,700	0,502	0,970	1,396	51,096	102,191
1SEP+AS+TiO₂	48,300	0,234	0,980	0,958	49,258	98,515

Şekil 170. Ağırlıkça %1 modifiye sepiyolit içeren PSU membranların FTIR spektrumları

4.13.1 Sülfürik Asit İşlemli Sepiyolit-PSU Membranlar

Temas açısı değerlerine sonuçlar Şekil 171’ de karşılaştırılmıştır. Sülfürik asit ilavesinin temas açısını %12 ile %21 oranında düşürdüğünü, nanopartiküllerin sülfürik asitli membranlarda tersine temas açısı değerleri üzerine etkilerinin farklı olduğu gözlenmektedir.

Şekil 171. PSU polimeri ile üretilmiş %1PKO'da sülfürik asit ilaveli nano kil ve nanopartikül ilaveli kompozitlerin temas açısı değerleri ve yüzey enerjisi değerleri

4.13.2 Asetik Asit İşlemlili Sepiyolit-PSU Membranlar

Temas açısı değerlerine sonuçlar Şekil 172' de karşılaştırılmıştır. Asetik asit ilavesinin temas açısını %16 ile %28 oranında düşürdüğünü, nanopartiküllerin asetik asitli kompozitlerde de temas açısı değerleri üzerine etkilerinin farklı olduğu gözlenmektedir. Asetik asit katkılı PSU kompozitte TiO_2 ' inin MgO 'ye oranla temas açısını daha çok düşürdüğü gözlemlenmiştir.

Şekil 172. PSU polimeri ile üretilmiş %1 PKO' da asetik asit ilaveli nanokil ve nanopartikül ilaveli kompozitlerin yüzey enerjisi değerleri

4.13.3 Nitrik Asit İşlemlili Sepiyolit-PSU Membranlar

PSU polimeri ile üretilen %1 PKO'lu nitrik asit ilaveli ve nanopartikül ilaveli kurutulmuş temas açısı ölçümleri Şekil 173'de verilmiştir. Temas açısı değerlerine bakıldığında nitrik asit ilavesinin temas açısını %17 ile %19 oranında düşürdüğünü, nano MgO ve nano TiO_2 'nin varlığının kompozitlerde temas açısı değerleri üzerine etkilerinin olduğu gözlenmektedir. Nitrik asit etkileşimi sonrası PSU kompozitte TiO_2 ve MgO 'nun ilavesinin yüzey özellikleri açısından bakıldığında, önemli bir etkisi bulunmamaktadır.

Şekil 173. PSU polimeri ile üretilmiş %1PKO'da nitrik asit ilaveli nanokil (Ni) ve nanopartikül (MgO/TiO_2) ilaveli kompozitlerin yüzey enerjisi değerleri

4.14 LB Kaplama Çalışmaları

Kaplama çalışmalarında sepiyolit ile uyumlu olabilecek çok sayıda yüzey aktif madde denenmiştir. Şekil de molekülün yüzeyde kapladığı alanla, yüzey basıncı arasında çizilen tipik bir LB grafiği ODA (oktadesilamin) için miktara bağlı olarak siyah çizgi temizlik referans değerine karşı verilmektedir. Benzer olarak, yüzey aktif maddenin taşıyıcı etkisi olmadan sepiyolit dispersiyonları da askıda uzun süre kalabildiğinden sadece sepiyolit nanoliflerini yüzeyde toplayarak sepiyolit liflerinin yüzeyde kapladığı alanla, yüzey basıncı arasındaki değişim Şekil 174' de verilmiştir. Şekildeki grafik MatLAB programında yazılan kodla alınmıştır. Ayrıca, belirtmek gerekir ki LB tekniği sayesinde sepiyolit liflerinden inorganik ince film üretim başarıyla hazırlanabilmiştir. Ardından bu ince filmler hem ODA ortamında hem de su ortamında membran yüzeylerin üzerine daldırma yöntemiyle (dip-coating) kaplanmıştır. İncelemelerde sepiyolit nanoliflerden hazırlanan LB ince filmler 14 katlı ve 2 katlı olmak üzere hazırlanmış, fiziksel özellikleri karşılaştırılmıştır.

Şekil 174. Miktarla bağlı olarak yüzeyde toplanan ODA moleküllerine ait yüzey basıncı grafiği

Şekil 175. Sepiyolit dispersiyonuna ait yüzey basıncı-alan izotermi

Şekil 176. Sepiyolit ince film kaplamasına ait yüzey basıncı-alan izotermi

4.14.1 LB metoduyla PSU membran üzerine 14 tabakalı sepiyolit kaplama

Sepiyolit nanoliflerinin PSU membran yüzeyine ODA yüzey aktif maddesi yardımıyla LB yöntemi kullanılarak hazırlanan 14 tabakalı kaplama Şekil de gösterilmiştir. AFM yüzey görüntüsünden görüldüğü üzere membran yüzeyi üzerinde çok sayıda boşluklu bir yapı oluşmuştur. Şekil 177 de ise aynı yüzey görüntüsü üzerinden membran yüzeyindeki boşlukların boyutlarını gösteren çizgisel taramalar ve Şekil 178' de ise pürüzlülük analizi verilmektedir. Nihayetinde, PSU membran üzerine sepiyolitten 14 tabakalı kaplama AFM

görüntüsü üzerindeki taralı alandan (Şekil 178) alınan büyütülmüş AFM görüntüleri ile çalışmalara devam edilmiştir.

Şekil 177. PSU membran yüzeyine sepiyolit nanoliflerinden LB yöntemi kullanılarak hazırlanan 14 tabakalı kaplamanın $46 \times 46 \mu^2$ alandaki AFM görüntüsü

Şekil 178. AFM görüntü analiziyle PSU membran üzerine 14 tabakalı sepiyolit kaplamanın yüzeyindeki porların büyüklüğü

Şekil 179. AFM görüntü analiziyle PSU membran üzerine 14 tabakalı sepiyolit kaplamanın yüzeyinde yapılan pürüzlülük analizi

Şekil 180. PSU membran üzerine sepiyolitten 14 tabakalı kaplama üzerinden taralı alandan alınan büyütülmüş AFM görüntüleri ile yapı incelemeleri

LB yöntemiyle hazırlanan sepiyolit kaplamalı PSU membran yüzeyinde 5 mikronluk alanlarda yapılan incelemelerde Şekil 181 incelendiğinde yüzeyin aslında çok sayıda sepiyolit lifi ile kaplanmış olduğu görülmektedir. Bu liflerde bölgesel olarak düzenlenme olsa da çoğunlukla rastgele dizilerek sepiyolit liflerinin ağısı yapısı membran yüzeyine LB kaplama sayesinde başarılı bir şekilde taşınmıştır. Ancak yüzeyin pürüzlülük miktarının artması beklenin aksine olumlu olmamıştır. Yüzey daha çok kirlenme eğiliminde kalmıştır.

Şekil 181. Sepiyolit lifleri ile LB yöntemiyle kaplanmış membran yüzeyi

Şekil 182' de 1 mikronluk alandan alınan görüntülerde liflerin üstüste yığıldığı net bir şekilde görülmektedir. Şekil de ise yüzeye ait farklı bir bölgeden alınan AFM görüntüsü nanolif yüzeyi ve oluşan boşluğu bir arada göstermektedir.

Şekil 182. Sepiyolitle kaplanmış membran yüzeyinde oluşan boşluğun 5×5 mikron görüntüsü

Şekil 183' de membran yüzeyinin LB ile kaplanmasında nanolif üretiminin ne kadar önemli olduğunu bir kez daha görmekteyiz. İnce lifler LB küvetinde sıkıştırma kolları sayesinde neredeyse tek yönlü toplanırken, iri lifler dağılımı bozmaktadır. Boşluklarda bu iri liflerin olduğu bölgelerde olduğu gözlenmektedir.

Şekil 183. Sepiyolitle kaplanmış membran yüzeyinin 5x5 mikron görüntüsü

Taralı mavi bölgenin yüzey görüntüsü Şekil 184' de verilmektedir. Bu bölgede alınan AFM görüntüsü ise 2.5x2.5 mikronluk alandan alınmıştır. LB kaplamayı oluşturan nanoliflerin boyut ölçümleri sonunda 85nm çapında oldukları tesbit edilmiştir (Şekil 185). Lifler birbiri ardına eklendiğinden ve daha çok ağsı bir şekilde yerleştiğinden liflerin uzunluk ölçümlerine gerek görülmemiştir. Nanolifler Şekil 185 üzerinde incelendiğinde, sepiyolit liflerini dağıtma başarılı olmuş, nanoboyuta indirilebilmiş, nanoliflerin membran yüzeyine aktarımı projenin önemli bir başarısıdır. Bu sonucu yakalayabilmek adına çok sayıda kimyasal denenmiş ve çok sayıda ölçüm ve görüntü alınmıştır. Proje raporunda nihai başarılı olan hedef odaklı data aktarılmaktadır.

Şekil 184. LB ince film kaplamanın başarısı 2.5x2.5 mikronluk alandan alınan AFM görüntüsü

Şekil 185. LB kaplamayı oluşturan nanoliflerin boyut ölçümleri

Şekil 186' da görüldüğü gibi membran yüzeyi üzerinde çok sayıda delik oluşmuştur. Ortalama olarak 1.4mikron çapındaki deliklerin 1.183-1.969 mikron çap aralığında olduğu görülmektedir.

Şekil 186. LB yöntemiyle 14 katlı sepiyolit kaplamanın boşluk dağılımı

4.14.2 LB metoduyla PSU membran üzerine 2 tabakalı sepiyolit kaplama

Proje kapsamındaki çalışmalarda kaplama sayısını azaltarak, 2 katlı kaplama yapıldığında yüzeydeki boşluklu süngersi yapının aynen kaldığı görülmüştür. Yüzeyin 50x50 mikronluk alandan alınan AFM görüntüsü Şekil 187' de verilmektedir. Kaplama sayısı azalsa da, boşluk çapı 1.624-1.801 mikron aralığında olduğu görülmektedir. Boşluklar, membran yüzeyinde kuruma esnasında meydana gelen deformasyonlar olarak düşünülmüştür. Zira kaplama sayısı arttıkça (14 kaplamada olduğu gibi) boşluk çapı azalmıştır.

Şekil 187. LB kaplama ile membran yüzeyinde 2 katlı moleküler kaplamanın AFM görüntüsü

Şekil 188. LB yöntemiyle 2 katlı sepiyolit kaplamanın boşluk dağılımı

ODA yüzey aktif maddesinin ortamda taşıyıcı molekül olarak bulunması, boşluklardaki yönlendirmelerle de ilişkili olabilir. Yüzeydeki stabil sepiyolit nanolifleri ise boşlukları arasında yönlendirilmiştir. Şekil 189 düşük kaplama sayısında, yönlendirilmiş sepiyolit nanolifleri görülmektedir. İnce taneli yaklaşık 85nm altındaki sepiyolit liflerinin yönlendirilebileceği, Şekil 190’ dan görülmektedir.

Şekil 189. LB kaplama ile membran yüzeyinde 2 katlı sepiyolit kaplaması ve yönlendirilmiş sepiyolit nanolifleri

Şekil 190. Yönlendirilmiş sepiyolit nanoliflerinin boyut incelemesi

ODA yüzey aktif maddesinin kaplamalarda boşluk oluşumuna sebep olup olmadığı veya hafif bir kil olan sepiyolitın tek başına taşıyıcı yüzey aktif madde (ODA) ilavesi olmadan su yüzeyinde kendi özgül ağırlığı ve nanolif yapısı sayesinde membran yüzeyine düzgün bir şekilde aktarılması denenmiş, Şekil 191’ de görülen görüntüler elde edilmiştir. Beklenin aksine lifler aglomere olmuş, düşük stabilite nedeniyle başarı sağlanamamıştır. Öte yandan aglomere sepiyolit içermeyen bölgeden alınan pürüzlülük değerleri ise Şekil 192 ‘ de görülmektedir.

Şekil 191. ODA yüzey aktif maddesiz sepiyolit kaplamanın AFM görüntüleri

Şekil 192. ODA yüzey aktif maddesiz sepiyolit lifleriyle kaplanan membranın pürüzlülüğü

4.14.3 LB Kaplamalı Membranlara ait AFM Doğrudan Kuvvet Ölçümleri ile Yüzey Özelliklerinin İncelenmesi

LB kaplama çalışmalarına ışık tutacak yüzey karakterizasyon yöntemlerinden biri de yüzeylerin AFM kuvvet spektroskopisi kullanılarak hava ortamında kantilever kullanılarak yapılan adhezyon kuvveti ölçümleridir. Projenin bu kısmında, LB kaplamada kullanılacak yüzeylerin

özellikleri tek başına sepiyolit numunesinden hazırlanan pellet üzerinden ve %3 PSU' dan hazırlanan membrandan hazırlanan örnekler üzerinde Adhezyon Kuvvet-mesafe (F-d) ölçümleri yapılmıştır. Şekil 193'de PSU membran yüzeyi üzerinden alınan AFM yüzey görüntüsü sonrasında seçilen en az 15 noktada kuvvet ölçümleri yapılmıştır. Ölçümü alınan noktalar, AFM görüntüleri üzerindeki sayılarla görülmektedir. Şekil 194' da ise PSU membran yüzeyine ait tipik bir Kuvvet-mesafe (F-d) grafiği görülmektedir. AFM kuvvet spektroskopisi kullanılarak hava ortamında kantilever kullanılarak yapılan adhezyon kuvveti ölçüm sonuçları neticesinde kantilever ve membran yüzeyi arasında ölçülen maksimum yük 445.222E-9 N , çekme kuvveti 535.943E-9 N , hesaplanan adhezyon enerjisinin ise 759.994E-15 J olduğu bulunmuştur.

Şekil 193. PSU membran üzerine sepiyolitten 14 tabakalı kaplama AFM görüntüsü

Şekil 194. PSU membran üzerine sepiyolitten 14 tabakalı kaplama yüzeyine ait tipik F-d grafiği Daha sonra sepiyolit peletlerinden hazırlanan yüzeyle ölçümler tekrar edilmiştir. Sepiyolit örneklerinin önce 50 mikronluk ve daha sonra 20 mikronluk alanlardan alınan AFM görüntüleri Şekil 195' de, sepiyolit pelet yüzeyindeki kuvvet- mesafe değişimi Şekil 196' da verilmektedir. Maksimum yük 486E-9 N , çekme kuvveti 12.7E-9 N , hesaplanan adhezyon enerjisinin ise 840.6E-15 J ölçülmüştür.

(b)

Şekil 195. Sepiyolit pellet yüzeyi AFM görüntüleri (a) 50x50 mikron, (b) 20x20 mikron

Şekil 196. Sepiyolit pelet yüzeyine ait kuvvet-z tarayıcı mesafesi değişimi

Şekil 195 ve Şekil 196 karşılaştırıldığında, polimer yüzeyi ile sepiyolit yüzeyi arasında doğrudan kuvvet ölçümleri göstermiştir ki, kantilever ile membran yüzeyi arasında mesafeye bağlı olarak kuvvet eğrisinde farklılıklar görülmektedir. Bu özellikle kaplama çalışmaları için önem arz etmektedir. Zira bu şekilde kaplanmış yüzeyle kaplanmamış yüzey arasındaki farklılık ayırt edilebilecektir.

LB kaplama çalışmaları ardından yüzeylerin özellikleri yüzey görüntüleri yanı sıra AFM kuvvet spektroskopisi kullanılarak hava ortamında Şekil 18' deki Cr-Au kaplamalı kantileverle, SS sepiyolit 14 tabakalı yüzeyler üzerinden kuvvet ölçümleri yapılmıştır. Kaplama çalışmasının başarılı olduğu yapılan bu kuvvet grafikleri üzerinden takip edilmiştir. Kaplamalı yüzeydeki

farklı noktalardan alınan adhezyon eğrilerinden tipik bir kuvvet-mesafe grafiği Şekil 197 'de verilmektedir. Maksimum yük 407E-9 N, çekme kuvveti 41.6-9 N, hesaplanan adhezyon enerjisinin ise 402.9E-15 J ölçülmüştür.

Şekil 197. LB kaplamalı 14 tabakalı sepiyolit kaplamaya ait adhezyon kuvveti ölçümü

4.15 Kirlenmiş Membran Yüzeyleri Üzerine Yapılan Çalışmalar

Seçilen temiz membranın üç boyutlu image ve deflection error görüntüleri sırasıyla Şekil 198 ve 199' de verilmektedir.

Şekil 198. Temiz membranın 45 mikron skaladaki a. 3D, b. Deflection error görünümü

Şekil 199. Temiz membranın 5 mikron skaladaki a. 3D, b. Deflection error görünümü

Filtrasyon sonrası membran yüzeyine üç boyutlu image ve deflection error görüntüleri sırasıyla Şekil 200 ve 201' da verilmektedir.

Şekil 200. Filtrasyon sonrası membran (45 mikron) a. 3D, b. Deflection error görünümü

Şekil 201. Filtrasyon sonrası membran (5 mikron) a. 3D, b. Deflection error görünümü

Hem temiz membranların ve hem de filtrasyon sonrası membranların pürüzlülük parametreleri olan ortalama roughness (Average roughness, Ra), root mean square roughness, Rq ve mean peak-valley, Rpv değerleri Tablo 29' da gösterilmektedir. Roughness parametreleri Park System, XEI data programı yardımıyla Şekil 202' de 45mikron 5 mikron tarama alanlarında hesaplanmıştır. Kirliliğin önemli olduğu bir kez daha görülmektedir.

Şekil 202. Filtrasyon öncesi ve sonrasını temsilen membran yüzeylerindeki değişimler: pürüzlülük parametrelerinin hesabında kullanılan alanlar

Tablo 29. Temiz ve filtrasyon sonrası kullanılmış membranların pürüzlülüğü

Temiz Membran			Filtrasyon Sonrası		
Membran	Rq (nm)	Ra (nm)	Rpv (nm)	Rq (nm)	Rpv (nm)
AFM scan-size:					
45	20.23	14.06	260.32	51.00	377.00
5	6.99	5.40	39.71	11.55	133.88

. SONUÇLAR

Ülkemiz yeraltı zenginliklerinden magnezyum hidrosilikattan oluşan endüstriyel hammadde olan sepiyolit kilinden teknolojik ürün olan nanolif potansiyelinin ortaya çıkarılması, yüksek kaliteli sepiyolit nanoliflerinin üretimi ve üretilen nanoliflerin membran yüzeylerinin modifikasyonunda kullanımı konusunda gerçekleştirilen laboratuvar ölçekli bu proje kapsamında elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

- 1) Projede inorganik nanolif kaynağı olarak kullanılan sepiyolit örnekleri, Eskişehir'in Sivrihisar ilçesi yakınlarından Türk Taciri Bölgesinden gri renkli sepiyolit (SG) ile laboratuvarımızda mevcut açık sarı renkli sepiyolit (SS) örnekleri kullanılmıştır. Maksimum tane boyutu 25cm olan tüvenan sepiyolit örnekleri iki kademeli olarak çeneli kırıcıda tamamı 6 mm altına indirilerek çalışmalarda kullanılmıştır.
- 2) Sepiyolit liflerinin dağıtılması ve reolojik özelliklerin belirlenmesi konusunda önceki çalışmalarımız baz alınarak, 30g katı/L değerinde, % 3 kütle katı oranında reometre yardımıyla hazırlanan dispersiyonların akış davranımları kayma gerilmesi-kayma hızı grafikleri üzerinden tesbit edilmiştir. Görünür viskozite değerleri düşük kayma hızlarında yüksek değerler sergilemekte, kayma hızı arttıkça düşüş göstermekte ve nispeten yüksek kayma hızlarında ise stabil olmaktadır. Görünür viskozite değerlerinin, düşük

kayma hızlarında ani düşüşü ve zamanla viskozitede azalmasının sepiyolit süspansiyonlarının tiksotropi özelliğine sahip olduğuna işaret etmektedir. Ayrıca, reogramlarda gidiş ve gelişler arasındaki farkın büyüklüğü tiksotropi derecesini belirttiğinden, SS sepiyolitinin nispeten SG' den geniş bir alan göstermesi, SS' in tiksotropisinin yüksekliğini göstermektedir.

- 3) Tüvenan sepiyolitinin zenginleştirme çalışmalarında, gravite zenginleştirilmesi ve proje kapsamında geliştirilen havalı akışkan yatak sisteminde yoğunluk esaslı ayırma koşulları denenmiştir. Mozley sarsıntılı masa yaygın olarak ince taneli minerallerin zenginleştirilmesi öncesi endikasyon amaçlı olarak kullanılsa da hızlı ve küçük miktarlarda çalışma olanağı sağlaması sayesinde umud vaad ederek, özellikle küçük ölçekli nanoteknolojik çalışmalarda, alternatif bir zenginleştirme yöntemi olarak projede denenmiş, kurutma ile birlikte kademeli çalışmanın ayırma verimliliğini arttırdığı görülmüştür. Mozley masası çalışmalarına, dar tane boyut aralığından beslenen tüvenan sepiyolit ile kuru-eleme ile (+3.36 – 5 mm) Beslemenin %20' si 11700 cP viskoziteli sepiyolit olarak alınırken, ara ürün 6700 cP viskozite ile %68 fraksiyonunda elde edilebilmiştir. XRD paternlerin genel karakteristiğine baktığımızda silika içeriğinin atıkta arttığını buna karşılık konsantride sepiyolit içeriği yükselirken beklendiği gibi silika içeriğinin azaldığı görülmüştür. Ardından, havalı akışkan yatak sisteminde gravite esaslı çalışmalara hava hızı ile nanolifleri dağıtmanın etkisi, bu sayede kolon boyunca liflerin akışkan yatakta çökmeden kalması sağlanarak, 6 saatlik çalışma süresi sonunda kolon ürünleri XRD mineralojik karakterizasyon takip edilmiş kolon üstünden ve en alt alınan ürün arasındaki fark umud vaad ettiği AFM görüntüleri üzerinden nanolif potansiyelinin incelendiği çalışmalarla görülmüştür. Kolon üzerinden alınan tüm numunelerin XRD yapı karakterizasyonu incelendiğinde ise SG örneğinin çok temiz bir örnek olduğu, buna karşın SS' de silika başta olmak üzere dolomit ve kalsit bir miktar iyileşme olduğu görülmüştür. Havalı akışkan yatakta 30 dak zenginleştirilen ve kolonun üstünden alınan G11 sepiyolit örneğinin AFM görüntülerinden maksimum nanoliflerin ortalama 400 nm' den 200 nm' ye inen çaplarda, uzunlamasına ise 1.5 mikrondan ortalama 700 nm kadar nanoliflere ayrılabilirdiği gösterilmiştir. Bu sonuçlar ticari sepiyolit ile karşılaştırıldığında, daha ince taneli olduğu nanoliflerin başarılı bir şekilde elde edildiği sonucuna varılmıştır.
- 4) Sepiyolitinin liflerine zarar vermeden hassas bir şekilde asit ön işleme tabi tutarak, bünyelerindeki en önemli empürite olan dolomitin uzaklaştırılması kapsamında kimyasal zenginleştirme çalışmaları yapılmıştır. Oda sıcaklığında yapılan deneylerde, asetik asit, sülfürik asit, nitrik asit, sitrik asit, askorbik asit, tartarik asit, okzalik asit ve salisilik asitle 0,1 M , 0,5 M ve 1 M' lik çözeltileri sepiyolit ile muamele edilmiş, kayma hızına bağlı viskozite değişimleri incelenmiştir. Sepiyolitinin hem inorganik hem de organik asitlerin

varlığında viskozitesinin düştüğü, asitlik dereceleri arttıkça viskozitenin düştüğü görülmüş, sülfürik asit, nitrik asit ve sitrik asit gibi nispeten daha kuvvetli asitlerin viskoziteyi daha fazla düşürdüğü tespit edilmiştir. Ayrıca iyon salınımları incelendiğinde; viskozitenin nitrik ve sülfürik asitte en düşük çıkmasının diğer bir sebebi sepiyolitinin yapısında bulunan Mg' nin en fazla bu iki asit ile giderilmesi olduğu düşünülmüştür. Mg iyonlarının sepiyolitinin viskozitesi, tiksotropisi gibi akma davranımı özellikleri üzerindeki etkisini destekler sonuçlar alınmıştır. Sepiyolit bünyesinden salınan Ca^{+2} , Mg^{+2} ve Fe^{+3} iyonları takip edilecek olursa, üzere Ca^{+2} giderme de, Okzalik, Sitrik, Nitrik ve Asetik asitler, Mg- gidermede Sülfürik ve Nitrik asitler ve Fe- giderme de ise Sülfürik, Nitrik ve Okzalik asitler daha fazla etkili olmuştur. Aynı asitlerin konsantrasyonlarının artışı da iyon giderimini arttırmıştır. Asit ön işlemin yanı sıra yüksek hızlı dağıtma ile mekanik olarak dağıtılmış sepiyolitlere, nanopartikül MgO ve TiO_2 ilave edilmesiyle sonraki aşamada hazırlanacak PSU membranlar üzerinde sinerjistik bir etki hedeflenmiş, yapısal değişimler çökme davranımı ve FTIR analizleriyle takip edilmiştir. MgO nanopartiküllerinin yüzeyde tutunması yapıda önemli değişimler göstermezken, TiO_2 ilave edilmesiyle yapı farklılıkları görülmüştür. Kimyasal zenginleştirme sonrası sepiyolit nanoliflerinin AFM görüntüleri üzerinden boyut incelemeleri yapılmış, her bir lifin yüzeyinin pürüzlülük değeri ölçülmüştür. Elde edilen sonuçları pürüzlülük parametresine göre sıralayacak olursak; Sülfürik asit (Rpv:117) > nitrik asit (Rpv:113) > asetik asit (Rpv:76) > okzalik asit (Rpv:69) > sitrik asit (Rpv:48) > tartarik asit (Rpv:44)

- 5) Sepiyolit fiberlerinin çözücü ortamında nasıl davranacağı, farklı polariteye sahip etanol (polarite indeksi, PI 5.1), izopropil alkol (PI 3.9), aseton (PI 5.2), toluen (PI 2.4) ve kloroform (PI 4.1) gibi ortamlar kullanılarak % 3 katı oranında sepiyolite ait FTIR spektrumları, TGA analizi ve viskozite ölçümleri üzerinden incelenmiştir. Çözücü ortamında aglomere olmadan kalabilmesini sağlamak PSU polimerik kompozit matrisinin başarısını ortaya koyacağından hazırlık kısmında, membrane üretimine başlamadan hayati öneme sahiptir. Örneğin, polaritesi en düşük çözücülerden biri olan toluen beklendiği üzere sepiyolit ile ağırsı jel yapı oluşturmamış, toluen ortamında sepiyolit liflerinin dağıtması başarılı olamayarak, aglomere olarak çökmüş ve ve toluen ortamında ayrı katı faz oluşturduğundan viskozite okunamamıştır. Görünür viskozite değeri, su dışındaki çözücülerde beklenenin aksine düşük polariteye sahip kloroformda en yüksek değerde görülürken, etil alkoldeki viskozite değerinin diğer çözücülere göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Öte yandan, farklı su oranlarında çözücülerle hazırlanan sepiyolit süspansiyonlarının kayma gerilimi ve kayma hızı değişimlerinden, su içeriği arttıkça viskozite değerleri düşmektedir. Asetonda ise su ilavesi viskoziteyi olumlu etkilemiştir.

- 6) Mekanik dağıtma ve zenginleştirme sonrası sepiyolit fiberlerinin yüzeylerin antibakteriyellik özelliğinin artırılarak, membran katkısı olarak kullanıldığında ise biyolojik kirlenmenin önüne geçebilecek fonksiyonel katkının geliştirilmesi amacı ile gümüş ve bakır iyonlarının yüzeye entegrasyonu projede Cu^{+2} and Ag adsorpsiyon çalışmaları ve FTIR yapı analizleri ardından antibakteriyellik testleriyle incelenmiştir. Adsorpsiyon modelleri karşılaştırıldığında, Langmuir izotermi daha uygun olduğu görülmüştür. Elde edilen FTIR sonuçları fiziksel adsorpsiyonu destekler niteliktedir. Disk Difüzyon Metoduna göre hem *S.Aureous* ve hem de *E.Coli*' ye göre incelenmiş ve gram pozitif ve gram negatif bakteride saf sepiyolit diskleri herhangi bir antibakteriyel aktivite göstermemişler, disk difüzyon metoduna göre gümüşün bakıra göre daha iyi bir antibakteriyel ajan olduğu sepiyolit için gösterilmiştir. Gümüşün 50 ppm ve 100 ppm değerleri arasında bir farkın olmadığı görülürken, SAM antibiyotik disk ile neredeyse aynı inhibisyon zonunun elde edilmesi, güçlü bir antibakteriyel malzemenin geliştirildiğini göstermektedir. Oysa, bakır benzer etkiyi gösterememiş, bakır iyonlarının aktivitelerinin daha az olduğu tesbit edilmiştir.
- 7) Antibakteriyel kil geliştirilmesi konusunda, çalışmalardan bulunan önceki bulguların teyidi için daha güçlü bir yöntem olan Seri dilüsyon yöntemi ile çalışmalara devam edilmiş ve gözle görülen mikroorganizma üremesini engelleyen en düşük değer olan minimum inhibisyon konsantrasyonu Ag^+ yüklü killerde 50mg/L olarak bulunurken, Cu^{+2} ilaveli sepiyolit örneklerinde ise 100mg/L olarak tesbit edilmiştir. Bu bulgular literatürdeki çalışmalar ile de desteklenmiş Tablo 19-20 da karşılaştırılmıştır. İyon değişimi gerçekleştirilmiş örnekler distile su ile 5 kez yıkandıktan sonra bile ilk seferdeki antibakteriyel etkiyi göstermiştir.
- 8) In-situ Polimerizasyon Yöntemiyle Monomerden Başlayarak PSU Polimer Sentezi kapsamındaki çalışmalarda ise önce asit katalizörlüğünde aseton, fenol ile kondenzasyon reaksiyonu ile Bisfenol A monomeri sentezlenmiş ve FTIR, ^1H NMR, ^{13}C NMR ve GC-MS yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Ardından, sentezlenen polisülfon yapısı DSC çalışması ile karakterize edilerek, bisfenol A polisülfonun camsı geçiş sıcaklığı 93.11°C bulunmuştur. Sentez aşamasında reaksiyon ortamına sepiyolit nanolifleri katılarak in-situ polimerizasyon sırasında dimetilasetamid (DMAC), toluen ve alternatif olarak düşünülen kloroform gibi farklı çözücülerin etkisi viskozite ölçümleriyle incelenmiş, kloroform kullanımının olumlu sonuçları görülmüştür. Sepiyolit (%1 katı oranında) ilaveli olarak hazırlanan kompozitlerden filmler oluşturulmuş, ardından FTIR, NMR, TGA, XRD ve SEM karakterizasyon testleri yapıldığında, sepiyolit ilaveli PSU taneleri 2mikrondan 200 nm' ye kadar değişen tane boyutları olduğu görülmüştür. Sentez aşamasında sepiyolitinin ortama dahil edildiğini, yapıya entegrasyonu ve tanelerin daha

küresel düzgün şekilli olması olumlu etki olarak gözlenmektedir. Sepiyolit kendine has inorganik lifleri SEM görüntülerinde gözlenmemesi, sentez aşamasında sepiyolit polimer matrise katılması, beklendiği gibi çapraz bağlanmanın başarısını ortaya koymaktadır. Kompozitin yapısal karakterizasyonuna bakıldığında, beklendiği üzere %1 sepiyolit katkısı bile polisülfonun termal özellikleri üzerine önemli derecede olumlu etkilediği, nanokompozitlerin daha yüksek Tg değerine sahip olduklarını göstermektedir. Kompozitlerin termal bozunma sıcaklıkları ise düşük olmuştur ki, bu da sentez aşamasında katılımın başarısı, çapraz bağlanma ile açıklanabilir.

- 9) Projenin PSU ve sepiyolit katkılı PSU membran üretimi ve karakterizasyonu kapsamında yapılmış çalışmalar ise İTÜ bünyesinde bulunan Prof. Dr. Dinçer Topacık Ulusal Membran Teknolojileri Araştırma Merkezi (MEM-TEK) ile birlikte yürütülmüştür. Çalışmada, ağırlıkça %18' lik PSU (55 kDa molekül ağırlığında), çözücü olarak dimetilasetamid (DMAC), ve değişen miktarlarda 0.1, 0.3, 1, 3 ve 5 g sepiyolit örneğinden kompozit solüsyonları hazırlanmış, ardından, destek tabakasız ve dokumasız destek tabakası üzerine çekilerek, saf su koagülasyon banyosunda membranlar başarılı bir şekilde hazırlanmıştır. Üretilen membranların karakterizasyonu SEM görüntüleri ve sepiyolit kafes yapısında bulunan Mg ve Si iyonları EDS Analizi ile takip edilmiştir. Membranların morfolojileri incelendiğinde asimetric membrane özelliği gösterdiği, ince boşluklu kanallar gözlenmektedir. % 0.1 ve %0.3 sepiyolitli membranların iç yüzeylerinde daha kalın süngerimsi yapıların bulunduğu, sepiyolit ilavesiyle bu düzensiz boşluklu süngerimsi yapının azaldığı, %1 sepiyolitli membranlarda ise ince boşluklu kanalların devamlılığı görülmektedir. Por sayısı yoğunluğu en fazla $1.64E11$ ile bu membrandan elde edilmiştir. Sepiyolit miktarının artmasıyla %1 Sepiyolit ilavesinden sonra porlar bozulmaya başlamıştır.
- 10) Üretilen Membranların Mekanik Karakterizasyonu Dinamik Mekanik Analiz Cihazı (DMA) yardımıyla düşük miktarlardaki sepiyolit ilavesi membranların mekanik dayanımını membranın esnekliğini arttırarak olumlu yönde iyileştirdiği, yüksek miktarlardaki kil ilavesinin ise beklenildiği üzere kopma anında matris-lif ilişkisinin bozulduğu, %uzama miktarında azalmaya yol açtığı görülmüştür. %3 sepiyolit ilavesinde en yüksek Young Modülü $8.06E6$ Pa (saf PSU $6.71E6$ Pa) ve %uzama 20.674 (saf PSU %uzama 19.789) bulunmuştur.
- 11) Üretilen membranların AFM yardımıyla görüntü üzerinden pürüzlülük değerleri ile yüzey karakterizasyonları yapılmış, membran hazırlanması sırasında az miktarda ortama katılan sepiyolit ilavesi yüzeyin pürüzlülüğü üzerinde önemli bir etkisi olmamıştır. Daha yüksek katı oranında sepiyolit ortama eklendiğinde ise yüzey üzerinde önemli deformasyonlara yol açıldığı AFM görüntülerinden görülmektedir. Özellikle %3 sepiyolit

ilavesi ile süngersi boşluklar oluşmaya başlamıştır. Sepiyolitın tünel ve kanallı moleküler kafes yapısı buna yol açmış olabilir. Zira sepiyolitın bünyesinde bulunan bağlı nemin susuz polimer matrisinde zamanla kabarcığa yol açması ve kuruma sonunda gözenekli bir yapının meydana geldiği düşünülebilir.

- 12) Membranların filtrasyon performansları ise geçirgenlik deneyleri ile sabit basınç altında zamana karşı akı değişimleriyle ölçülmüştür. Üretilen membranların membran tipine karşılık geçirimsizlik değerleri karşılaştırıldığında, tıpkı SEM ve AFM resimleri karşılaştırıldığında olduğu gibi %0.5 sepiyolitli membranlar gözenekli bir alt tabana sahip olarak akının artmasına neden olmuş, %3 sepiyolit ilaveli membrandan beklenen değişim nispeten yüksek akı ile elde edilmiştir. Ayrıca, geçirimsizlik deneylerinde sepiyolit nanolif üretimi esnasında başarı gösteren metal oksit nanopartikül modifiye sepiyolitlerden üretilen membranlar da denenmiş ve MgO modifiye sepiyoliti kullanarak hazırlanan membranlar saf PSU membrane göre yaklaşık %50 daha yüksek akı elde edilmiştir.
- 13) Üretilen membranların temas açısı ölçümü yoluyla hidrofil/hidrofob olması yüzey karakteristiği araştırılmış, Liftshitz–van der Waals ve van Oss teorisi birlikte Lewis asit-baz bileşenleri üzerinden serbest yüzey enerjisi ve serbest yüzey enerjisi bileşenleri hesaplandığında, serbest yüzey enerjisi %0.1 sepiyolit ilavesinde azalmış, sepiyolit miktarının artmasıyla saf PSU dan daha da artması, Liftshitz–van der Waals bileşenleri artması, yüzeyde pozitif yük bölgeleri oluşmuş, membranın daha hidrofob olmasına yol açmıştır. Ancak, membran yüzeyleri sepiyolit ilavesiyle hidrofobik kirlilikler için kirlenmeye açık hale gelmiştir. Bu değişime yüzeyin pürüzlülüğü de yol açmış olabilir, SEM görüntüleri yüzeyin süngerimsi hale geldiğini önceki bulgulardan teyid edilirken, pürüzlülük değeri AFM görüntülerinden okunmuştur. Ayrıca, AFM ile doğrudan kuvvet ölçümleri yardımıyla sepiyolit ilavesinin membranın yüzey özelliklerini değiştirdiği, PSU polimerle kantilever arasındaki adhezyonu gösteren kuvvet-mesafe grafiği üzerinden görülmektedir. Sepiyolit miktarının %3 katı oranına çıkması durumunda, kuvvet-mesafe grafiğinden membran yapısının kil karakterinin arttığı görülmektedir. Nanopartikül modifiyeli sepiyolit kullanıldığında ise literatürde 75° (Asfardjani vd. 1991) olarak görülen saf PSU temas açısı, MgO ile temas açısının 56° kadar düşürdüğü nano-TiO₂ ilaveli sepiyolit nanopartikülü ile PSU kompozitin temas açısı değerleri 60° olarak ölçülmüştür. Son olarak, PSU polimeri ile üretilen asetik asit, sülfürik asit ve nitrik asit ile işlem görmüş ve nanopartikül ilaveli sepiyolitler kullanılarak hazırlanmış, membranların yapısal değişimleri karşılaştırılmış, MgO ilaveli membranlarda büyük farklılıklar gözlenmiştir. Bu nedenle gerek temas açısı ve gerekse FTIR incelemelerinden metal oksit ilaveli sepiyolitlerin daha başarılı PSU membranı oluşturduğunu söyleyebiliriz.

- 14) Gümüş iyonlarının süzme esnasındaki salınımı %3 sepiyolit ilaveli (%1 Ag içeren) PSU membranın saf suyun sürekli sirkülasyonlu bir filtre hücresi içerisinde 4 gün boyunca süren süzme işlemi incelenmiştir. AA spektrofotometre ile yapılan gümüş analizlerinden ilk iki gün boyunca cihazın ölçüm sınırlarının altında kalan gümüş içeriği aynı konsantre akımında 3. gün de 0.010mg/L gümüş içeriğine, 4.gün sonunda ise 0.011mg/L gümüş tesbit edilmiştir. Filtrasyon süzöntüsü sirküle edildiğinden konsantre olarak gümüş içeriği süzöntüde okunduğu unutulmamalıdır. Yine de sözkonusu gümüş içeriği EPA'nın içme suyu için belirlemiş olduğu standart değer olan 0.1 mg/L değerinin altında kalmıştır.
- 15) Sepiyolit nanolifleri (85 nm çaplı) PSU membran yüzeyine ODA yüzey aktif maddesi yardımıyla Langmuir-Blodgett ince film kaplama yöntemi ile yüzeyde başarılı bir şekilde sepiyolit fiberlerinden literatürde ilk kez stabil ince filmler oluşturulmuştur. Daha sonra daldırma yöntemiyle 14 tabakalı ve 2 tabakalı sepiyolit nanolif filmleri yine literatürde ilk defa üretilmiş, hazırlanan bu filmler AFM yüzey görüntüleriyle karakterize edilmiştir. Ancak, AFM görüntülerinden tesbit edildiği üzere membran yüzeyi üzerinde çok sayıda boşluklu bir yapı oluşmuş, yüzeyin pürüzlülük miktarının artması beklenin aksine olumlu olmamıştır. 14 tabakalı sepiyolit kaplanmış membranlara ait görüntülerden, ortalama 1.4mikron çapındaki deliklerin 1.183-1.969 mikron çap aralığında olduğu görülmektedir. Kaplama sayısı azalsa da, boşluk çapı 1.624-1.801 mikron aralığında olduğu görülmektedir. Boşluklar, membran yüzeyinde kuruma esnasında meydana gelen deformasyonlar olarak düşünülmüştür. Zira kaplama sayısı arttıkça (14 kaplamada olduğu gibi) boşluk çapı azalmıştır. Yine de, yüzey daha çok kirlenme eğiliminde kalmıştır.
- 16) LB kaplamalı membranlara ait AFM doğrudan kuvvet ölçümleri ile yüzey özelliklerinin incelendiğinde, hava ortamında kantilever kullanılarak yapılan adhezyon kuvveti ölçüm sonuçları neticesinde kantilever ve membran yüzeyi arasında ölçülen maksimum yük çekme kuvveti 535.943×10^{-9} N, sepiyolit yüzeyinde çekme kuvveti 12.7×10^{-9} N' a düşerken, 14 tabakalı sepiyolit nanolif kaplanmış membranda 241.36×10^{-9} N olması, yüzeyde sepiyolit fiberlerinin etkisinin PSU membranla birlikte görülmesi şeklinde açıklanabilir. Bu sonuçlar doğrultusunda, yüzey saf PSU göre daha az kirlenebileceği söylene de yüzeyin pürüzlülüğündeki yadsınamaz artış hidrofobikliğin artmasına yol açacaktır.
- 17) 2 tabaka sepiyolit ile kaplanmış PSU membran yüzeyinde boşluklar arasında stabil 85nm altındaki sepiyolit nanoliflerinin yönlendirilmiş olması, proje kapsamında ortaya konan önemli bulgulardandır. Bu sayede, proje kapsamında tamamlanmış olan LB kaplama çalışmalarından edinilen bilgiler eşliğinde, farklı taşıyıcı ortamların kullanımı üzerinde çalışılması gereken öneriler arasında sayılabilir. Ayrıca, öneriler arasında PSU ile uyumlu daha hidrofilik yapıların kullanımı sayılabilir. Bu konuda özellikle nano

metaloksit yapıların olumlu kazanımları olduğu açıktır, kaplama çalışmalarına farklı çalışmalara devam etmek mümkündür.

Sonuç olarak, sepiyolit doğal olarak anizotropik yapıda hem hidrofilik ve hem de hidrofobik bileşenlere sahip bir kil malzemedir. Bu nedenle proje kapsamında mekanik dağıtma, asit işleme, nano metal oksit yapıların ilavesiyle ve bunların bir arada kullanımı ile sinerjik etki oluşturulması denemiş ve olumlu sonuçlar alınmıştır. Elde edilen nanolifler 85 nm den daha az olduğu AFM görüntü analizleriyle ortaya konmuştur. Bu kil yapılar LB kaplama malzemesi olarak kullanıldığında ise çok daha ince boyutta nanolifler olarak membran yüzeylerine başarıyla taşınabilmiştir. PSU membranlar konusunda edindiğimiz kadarıyla sepiyolit katkıları ilk kez kullanılmıştır. Projenin bir diğer ilki nanolif stabilitesinin korunmuş olması ve bir taşıyıcı ortam sayesinde membran yüzeyinde inorganik ince film kaplanmanın gerçekleştirilmesi olup, nanoteknolojinin farklı kullanım alanları ve bakış açıları adına önem arz etmektedir.

KAYNAKLAR

- Abdul-Latif, N., Weaver, C. E. 1969. "Kinetics of acid-dissolution of palygorskite (attapulgit) and sepiolite", *Clays & Clay Minerals*, 17, 169-178.
- Açıkbaş, Y., Evyapan, M., Ceyhan, T., Çapan, R., Bekaroğlu, Ö. 2007. "Characterization of Langmuir-Blodgett films of new multinuclear copper and zinc phthalocyanines and their sensing properties to volatile organic vapours", *Sensors & Actuators, B*, 123, 1017-1024.
- Akar, A., Asar, B., Dizge, N., Koyuncu, İ., 2013. "Investigation of characterization and biofouling properties of PES membrane containing selenium and copper nanoparticles", *Journal of Membrane Science*, 437, 216–226.
- Alvarez, A., Castillo, A., Perez Castell, R., Santaren, J., Sastre, J.L. 1985. "New trends in the use of sepiolite", *Abstracts, Int. Clay Conf.*, Denver, p. 7.
- Ambikadevi, V.R., Lalithambika, M. 2000. "Effect of organic acids on ferric iron removal from iron-stained kaolinite", *Applied Clay Science* 16, 133–145.

- Aznar, A.J., Casal, B., Ruiz-Hitzky, E., Lopez-Arbeloa, F., Santaren, J., Alvarez, A. 1992. "Adsorption of methylene blue on sepiolite gels: Spectroscopic and rheological studies", *Clay Miner*, 27, 101-108.
- Balci, S.. 1995. "Sepiyolitin ısı bozulması ve asit ön aktivasyonunun gözenek yapısı üzerine etkileri", *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, İzmir, 221-231.
- Balta, S., Sotto, A., Luis, P., Benea, L., Van der Bruggen, B., Kim, J. 2012. "A new outlook on membrane enhancement with nanoparticles: the alternative of ZnO", *J. Membr. Sci.*, 389, 155-161.
- Bao, Q., Zhang, D., Qi, P. 2011. "Synthesis and characterization of silver nanoparticle and graphene oxide nanosheet composites as a bactericidal agent for water disinfection", *J. Colloid Interface Sci.*, 360, 463-470.
- Benli, B., Assemi, S., Nalaskowski, J., Çelik, M.S. 2011. "Evaluation of Adhesion Forces in Alginate - Filler System Using AFM Colloidal Probe Technique", *Journal of Adhesion Science and Technology*, 25, 1159-1173.
- Benli, B., Du, H., Celik, M.S. 2012. "The anisotropic characteristics of natural fiber sepiolite as revealed by contact angle, surface free energy, AFM and molecular dynamics simulation", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 408, 22-31.
- Bin, L., Chen, Y., Zhu, L., Ruidong, Y. 2008. "Effect of Microbial Weathering on Carbonate Rocks", *Earth Science Frontier*, 15, 6, 90-99.
- Bin, L., Ding, L., Zhang, Z., Teng H. 2009. "Microbial weathering of Limestone and Dolomite", *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 73, 13, A760.
- Bottino, C., Capannelli, A., Del Borghi, M., Colombin, C. 2001. "Water treatment for drinking purpose: ceramic microfiltration application", *Desalination*, 141, 75-79.
- Carroll, D., Starkey, H. 1971. "Reactivity of clay minerals with acids and alkalies", *Clays and Clay Minerals*, 19, 321-333.
- Chung, Y.T., Mahmoudi, E., Mohammad, A., Benamor, A., Johnson, D., Hilal, N., 2017. "Development of polysulfone-nanohybrid membranes using ZnO-GO composite for enhanced antifouling and antibacterial control", *Desalination*, 402, 123-132.
- Çetisli, H., Gedikbey, T. 1990. "Dissolution kinetics of sepiolite from Eskişehir (Turkey) in hydrochloric and nitric acids", *Clay Minerals*, 25, 207-215.
- Çetişli, H. 1985. "Asetik Asit ile n-Bütanolün Eskişehir Sepiyoliti Üzerine Esterleşmesi", *A.Ü. Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 1, 109-117.
- Diagne, F., Malaisamy, R., Boddie, V., Holbrook, R. D., Eribo, B., Jones, K.L. 2012. "Polyelectrolyte and Silver Nanoparticle Modification of Microfiltration Membranes To Mitigate Organic and Bacterial Fouling", *Environ. Sci. Technol.*, 46, 4025-4033.

- Doyen, W., Adriansens, W., Molenberghs, R. Leysen, B., 1996. "A Comparison Between Polysulfone, Zirconia and Organo-mineral Membranes for Use in Ultrafiltration", J. Membrane Sci., 113, 247.
- Evyapan, M. 2012. "Bor İçerikli Langmuir–Blodgett İnce Filmlerin Elektrik Özelliklerinin ve Organik Buharlara Karşı Duyarlılıklarının İncelenmesi", Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı.
- Galan, E., Singer, A. 2011. "Developments in Palygorskite-Sepiolite Research, A New Outlook on these Nanomaterials". Developments in Clay Science 3, Elsevier, Oxford, UK.
- Genne, I., Kuypers, S., Leysen R. 1996. "Effect of The Addition of ZrO_2 to Polysulfone Based UF Membranes", J. Membrane Sci., 113, 343.
- Gonzalez, F., Pesquera, C., Benito, I., Mendioroz S., Pajares, J.A. 1989. "Mechanism of Acid Activation of Magnesian Palygorskite". Clays and Clay Minerals, 37, 258-262.
- Huang, W. H., Keller, W. D. 1971. "Dissolution of clay minerals in dilute organic acids at room temperature", The American Mineralogist, 56.
- Imer, D.Y., Kose, B., Altınbaş, M., Koyuncu, I. 2013. "The production of polysulfone (PS) membrane with silver nanoparticles (AgNP): Physical properties, filtration performances, and biofouling resistances of membranes", Journal of Membrane Science, 428, 620–628.
- Inukai, K., Miyawaki, R., Tomura, S., Shimosaka, K., Irkeç, T., 2014. "Purification of Turkish Sepiolite through Hydrochloric Acid Treatment", App. Clay Sci., 9, 11-29.
- Jacobson, A., Wu, L. 2009. "Microbial dissolution of calcite at $T=28^\circ C$ and ambient pCO_2 ", Geochimica et Cosmochimica Acta, 73, 2314–2331.
- Jimenez-López, A., López-González, D., Ramírez-Sáenz, A., Rodríguez-Reinoso, F., Valenzuela-Calahorra, C., Zurita-Herrera, L. 1978. "Evolution of surface-area in a sepiolite as a function of acid and heat-treatments", Clay Minerals, 13, 375–385.
- Konhauser, K. 2007. "Introduction to Geomicrobiology", First Edition, Chapter 5: Microbial weathering, 192 – 211.
- Koseoğlu, H. 2011. "Kimyasal Eklentiler ile Membran Biyoreaktör Proseslerinde Tıkanma Kontrolü", Süleyman Demirel Üniversitesi, Doktora Tezi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Isparta.
- Lee, S. Tran, T. 2007. "Dissolution of iron oxide using oxalic acid", Hydrometallurgy 87, 91–99.
- Liu, L., Liu, Z., Bai, H., Delai Sun, D. 2012. "Concurrent filtration and solar photo-catalytic disinfection/degradation using high-performance Ag/TiO_2 nanofiber membrane", Water Res.46,1101–1112.
- Mandal, S.K., Banerjee, P.C. 2004. "Iron leaching from China clay with oxalic acid: effect of different physico-chemical parameters", Int. J. Miner. Process. 74, 263– 270.

- Morimoto, K., Nakae, T., Ohara, K., Tamura, K., Nagaoka, T., Sato, T. 2012. "Dual emitting Langmuir–Blodgett films of cationic iridium complexes and montmorillonite clay for oxygen sensing", *New Journal of Chemistry*, 36, 12, 2467-2471.
- Özdemir, M., Kipçak, İ. 2005. "Dissolution kinetics of sepiolite in hydrochloric acid and nitric acid", *Clays and Clay Minerals*, 52, 714-720.
- Parhizkar, M., Prasanth Kumar, N., Shukla, B., Srinivasa, R. S., Vitta, S. Nigvendra Kumar, Talwar, S. S., Major, S. S. 2005. "ZnS nanoclusters in LB multilayers". *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 257-258, 7-182.
- Park, J.Y., Acar, M., Akthakul, A., Kuhlman, W., Mayes, A.M. 2006. "Polysulfone-graft-poly(ethylene glycol) graft copolymers for surface modification of polysulfone membranes", *Biomaterials* 27, 856–865.
- Radojevic, M., Jovic, V. Karaulic, D. Vitorovic, D., 2002. "Study of sepiolite from Goles (Kasuvo, Yugoslavia). II. Acid Activation, *J. Serb. Chem. Sos.*, 67, 7, 499-506.
- Ray, S., Gault, H. R., Dodd, C. G. 1957. "The separation of clay minerals from carbonate rocks", *Am. Mineralogist*, 42, 681-686.
- Richards, H.L., Baker, P.G.L., Iwuoha, E. 2012. "Metal Nanoparticle Modified Polysulfone Membranes for Use in Wastewater Treatment: A Critical Review", *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, 2, 183-193.
- Rodriguez-Reinoso, F., Ramirez-Saenz, A., Lopez-Gonzalez, J. De D., Valenzuela-Calahorra, C. and Zurira-Herrera, L. 1981. "Activation of a Sepiolite with Dilute Solutions of HNO₃ and Subsequent Heat Treatments: III. Development of Porosity", *Clay Minerals*, 16, 315-323.
- Sabah, E., Çelik, M.S. 1998. "Sepiolite: Formation, Properties and Utilization", Radar Printing, Konya, 168.
- Sabah, E., Turan, M., Çelik, M.S. 2002. "Adsorption Mechanism of Cationic Surfactants onto Acid- and Heat Activated Sepiolites", *Water Research*, 36, 3957–3964.
- Sarıkaya, Y., Ceylan, H. 1989. "HNO₃ Aktivasyonu ve Isıl İşlenmiş Eskişehir Sepiolitinin Yüzey Asitliği Üzerine Etkisi", *Doğa TU*, 13, 2, 130-137.
- Shaomin Liu, K. Li. 2003. "Preparation of TiO₂/Al₂O₃ composite hollow fiber membranes", *J. Membr. Sci.*, 218, 269-277.
- Singh, R. 1998. "Industrial Membrane Separation Processes", *Chemtech*, 4, 33-44.
- Suk, D.E., Matsuura, T. 2006. "Membrane-Based Hybrid Processes: A Review", *Separation Science and Technology*, 41, 595–626.
- Şile, M. 2013. "Fabrication and characterization of nanocomposite flat-sheet polymeric membranes", *İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi*.

- Taş, B. 2013.” Nanomalzemeler kullanılarak üretilen düz plaka membranların ve membran biyoreaktörlerde kullanılması ve biyokirlenme davranışları”, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Taurozzi J. S. 2008. “Nanoparticle-Polymer Composite Membranes: Synthesis, Characterization and Environmental applications”. Doctorate Thesis, Michigan State University, Environmental Engineering.
- Umemura, Y., Onodera, Y., Yamagishi, A. 2003. “Layered structure of hybrid films of an alkylammonium cation and a clay mineral as prepared by the Langmuir–Blodgett method”, Thin Solid Films, 426, 216–220.
- Uzunoğlu, T. 2008. “İi-Vi Yarı iletken nanoparçacık içeren organik Langmuir Blodgett ince filmlerin özelliklerinin incelenmesi”, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Mühendisliği ABD.
- Valentín, J.L., López-Manchado, M.A., Rodríguez, A. Posadas, L. 2007. “Novel anhydrous unfolded structure by heating of acid pre-treated sepiolite”, Applied Clay Science, 36, 4, 245–255.
- Wang, X., Li, Q. 2003. “Dissolution of kaolinite induced by citric, oxalic, and malic acids”, Journal of Colloid and Interface Science, 290, 481–488.
- Wu, H., Liu, Y., Mao, L., Jiang, C., Ang, J., Lu, X. 2017. Doping polysulfone ultrafiltration membrane with TiO₂-PDA nanohybrid for simultaneous self-cleaning and self-protection, Journal of Membrane Science, 532, 20–29.
- Yebra-Rodriguez, A., Martin-Ramos, J.D., Del Rey, F., Viseras, C., Lopez-Galindo, A. 2003. “Effect of acid treatment on the structure of sepiolite”. Clay Minerals, 38, 353-360.
- Yeniyol, M. 1992. “Yenidoğan (Sivrihisar) sepiyolit yatağının jeolojisi, mineralojisi ve oluşumu”, MTA Dergisi 114, 71-84.
- Zaihua, L., Wolfgang, D. 2001. “Kinetics and rate-limiting mechanisms of dolomite dissolution at various CO₂ partial pressures”, Science in China, 44, 5, 500-509.
- Zhu, B. L., Chen, X., Xu, L. M., Liu, H. G., Sui, Z. M., Liu, J. 2005. “Fabrication of ZnS semiconductor nanodisks in layered organic–inorganic solid templakas”. Thin Solid Films, 474, 114-118.
- Zodrow, K.R. 2009. “Polysulfone Ultrafiltration Membranes Impregnated with Silver Nanoparticles Show Improved Biofouling Resistance and Virus Removal”, Rice University, Houston.