

**SIVI MEMBRAN TEKNOLOJİSİ KULLANILARAK
BAZI METAL KATYONLARININ TRANSPORT
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Pamukkale Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi
Kimya Anabilim Dalı**

Ahmet KAYA

Danışman: Yard. Doç. Dr. H.Korkmaz ALPOĞUZ

Mayıs 2008

DENİZLİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ ONAY FORMU

Ahmet KAYA tarafından Yard. Doç. Dr. Hamza Korkmaz ALPOĞUZ yönetiminde hazırlanan “**Sıvı Membran Teknolojisi Kullanılarak Bazı Metal Katyonlarının Transport Özelliklerinin İncelenmesi**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Halil ÇETİŞLİ

Jüri Başkanı



Doç. Dr. Esengül KIR

Jüri Üyesi



Yard. Doç. Dr. H. Korkmaz ALPOĞUZ

Jüri Üyesi (Danışman)

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
.../.../..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mehmet Ali SARIGÖL

Müdür

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğini beyan ederim.

İmza :
Öğrenci Adı Soyadı : Ahmet KAYA

TEŞEKKÜR

Tez çalıőmam sűresince bűyűk ilgi ve anlayıőını gűrdűđűm, bilgi ve desteđi ile beni bu çalıőmaya yűnlendiren tez danıőmanım, deđerli hocam sayın Yrd. Doç. Dr. Hamza Korkmaz ALPOĐUZ' a minnettarlıđını belirtir, sonsuz saygı ve űkranlarımı sunarım. Ayrıca beni bugűnlere getiren ve benden hiçbir zaman maddi ve manevi desteđini esirgemeyen canım annem babama ve hayatımın anlamı eőim ve kızıma sevgi, saygı ve teőekkűrlerimi sunarım.

ÖZET

SIVI MEMBRAN TEKNOLOJİSİ KULLANILARAK BAZI METAL KATYONLARININ TRANSPORT ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Kaya, Ahmet

Yüksek Lisans Tezi, Kimya ABD

Tez Yöneticisi: Yrd. Doç. Dr. H.Korkmaz ALPOĞUZ

Mayıs 2008, 67 Sayfa

Bu çalışmada, sıvı membran sisteminde taşıyıcı olarak *p-tert*-bütil kaliks[4]aren amin türevi kullanılarak dikromat halindeki Cr^{6+} iyonunun donör fazdan akseptör faza transportu incelenmiştir. Transport verimi üzerine farklı sıcaklık, karıştırma hızı, çözücü, donör ve akseptör faz pH'ları, taşıyıcı ligand derişimleri ve donör faz kromat derişimlerinin etkisi çalışılmıştır. Buna bağılı olarak kinetik parametreler (k_1 , k_2 , R_m^{max} , t_{max} , J_a^{max} , J_d^{max}), iki ard arda, tersinmez, I. mertebe reaksiyonların kinetik kuralına göre hesaplandı. Kinetik verilerin sonucu olarak Cr^{6+} metal katyonunun Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ ve Pb^{2+} metal katyonlarına göre seçimli olduğu tespit edildi. Farklı sıcaklıklardaki transport deneylerinin sonucu olarak; aktivasyon enerjileri *p-tert*-bütil kaliks[4]aren amin türevi bileşiğı için kompleksleşme ve dekompleksleşme reaksiyonları için sırasıyla -5.94 kJ/mol ve -12.51 kJ/mol olarak bulunmuştur. Bulunan bu değerler, transport işlemi boyunca gerçekleşen reaksiyonların difüzyon kontrollü olduğunu göstermiştir. Sonuç olarak, deneyler *p-tert*-bütil kaliks[4]aren amin türevinin yığın sıvı membranlarda Cr^{6+} transportu için iyi bir taşıyıcı olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Yığın sıvı membran, *p-tert*-bütil kaliks[4]aren, Cr^{6+} taşınımı, Taşınım kinetiğı.

Prof. Dr. Halil ÇETİŞLİ

Doç. Dr. Esengül KIR

Yrd. Doç. Dr. H.Korkmaz ALPOĞUZ

ABSTRACT**THE INVESTIGATION OF TRANSPORT PROPERTIES OF SOME METAL CATIONS USING LIQUID MEMBRANE TECHNOLOGY**

Kaya, Ahmet

M. Sc. Thesis in Chemistry

Supervisor: Asst. Prof. Dr. H.Korkmaz ALPOGUZ

May 2008, 67 Pages

In this study, it was studied that transport properties of Cr^{6+} ions which is in dichromate form from donor phase into acceptor phase using *p-tert*-butylcalix[4]arene derivative as a carrier in bulk liquid membrane system. The influence of pH on donor and acceptor phase, effect of chromate and carrier concentration, type of solvent, stirring speed, and temperature were investigated. From the results, the kinetic parameters (k_1 , k_2 , R_m^{\max} , t_{\max} , J_a^{\max} , J_d^{\max}) were analyzed in the formalism of two, consecutive, irreversible first-order reactions. The kinetic parameters show that Cr^{6+} is more selective metal cation than Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ and Pb^{2+} . The activation energy values are calculated as -5.94 kJ/mol and -12.51 kJ/mol for extraction and reextraction, respectively. The values of calculated activation energy indicate that the process is diffusionally controlled by chromate ions. As a result, the experiments demonstrated that *p-tert*-butylcalix[4]arene derivative is a good carrier for Cr^{6+} transport through liquid membranes.

Keywords: Bulk liquid membrane, *p-tert*-butylcalix[4]arene, Transport of Cr^{6+} , Transport kinetics.

Prof. Dr. Halil ÇETİŞLİ

Assoc. Prof. Dr. Esengül KIR

Asst. Prof. Dr. H.Korkmaz ALPOĞUZ

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
YÜKSEK LİSANS TEZİ ONAY FORMU.....	i
BİLİMSEL ETİK SAYFASI.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
TABLolar DİZİNİ.....	ix
SİMGELEr VE KISALTMALAR.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE LİTERATÜR TARAMASI.....	4
2.1 Difüzyon.....	4
2.2 Sıvı Membranlarda Taşıyıcı Transport.....	6
2.2.1 Taşıyıcı transportun temel ilkeleri.....	6
2.2.2 Tek maddeli transport.....	7
2.2.3 Ortak transport-İyon çiftlerinin kolaylaştırılmış difüzyonu.....	10
2.2.4 Karşılıklı transport.....	11
2.2.5 Difüzyon ve kinetik rejimler.....	12
2.3 Sıvı Membranların Kullanım Alanları.....	14
2.4 Sıvı Membran Transport Çeşitleri.....	14
2.4.1 Yığın (bulk) sıvı membranlar.....	14
2.4.2 Destekli sıvı membranlar.....	18
2.4.3 Emülsiyon sıvı membranlar.....	19
2.5 Ağır Metallerin Çevresel Etkileri.....	20
2.5.1 Krom.....	21
2.5.1.1 Kromun fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	21
2.5.1.2 Kromun insan sağlığına etkileri.....	22
2.5.2 Kurşun.....	22
2.5.3 Civa.....	23
2.6 Kaliksarenler.....	23
2.6.1 Molekül veya iyon taşıyıcı kaliksarenler.....	25
2.6.2 Kaliksarenlerin alkali ve geçiş metalleriyle olan kompleksleri.....	27
2.6.3 Kaliksarenlerin anyon kompleksleri.....	27
2.7 Yığın Sıvı Membran Transport Mekanizması.....	28
2.8 Kinetik Prosedür.....	31
3. MATERYAL VE METOT.....	35
3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	35
3.2 Kullanılan Aletler.....	35
3.3 Kullanılan Ligand.....	36
3.4 Yığın Sıvı Membran Transport Çalışmaları.....	36
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR.....	42

4.1 Seçimlilik.....	42
4.2 pH Etkisi.....	43
4.3 Sıcaklık Etkisi.....	46
4.4 Taşıyıcı Ligand ve Donör Faz Dikromat Konsantrasyonunun Etkisi.....	51
4.5 Karıştırma Hızı Etkisi.....	53
4.6 Çözücü Etkisi.....	55
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	58
KAYNAKLAR.....	60
ÖZGEÇMİŞ.....	67

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Yüksek derişimli bölgeden daha düşük derişimli bölgeye madde akışı.....	5
Şekil 2.2 Bir L taşıyıcısı ile tek bir A maddesinin şematik transportu.....	8
Şekil 2.3 Kararlı halde, bir A maddesinin transport işlemine ait konsantrasyon profiline gösterilişi.....	8
Şekil 2.4 Ortak transport işleminin şematik mekanizması.....	10
Şekil 2.5 Karşılıklı transport olayının şematik mekanizması.....	11
Şekil 2.6 Çözelti-membran fazı ve ara yüzeylerde meydana gelen olayların şematik olarak gösterimi.....	12
Şekil 2.7 Destekli sıvı membranlar için kullanılan deney düzeneği.....	18
Şekil 2.8 Emülsiyon sıvı membran prosesinin şematik gösterimi.....	20
Şekil 2.9 Halkalı tetramerin eldesi ve değişik yapı modelleri.....	24
Şekil 2.10 Kaliks[n]arenler.....	25
Şekil 2.11 Kaliksarenlerin kompleks oluşturması.....	26
Şekil 2.12 Kaliks[4]aren ile toluen molekülünün kompleks yapısı.....	26
Şekil 2.13 Kaliks[4]arenin alkilamonyum türevinin kromat anyonu ile değişik pH'lardaki şematik gösterimi.....	27
Şekil 2.14 Kaliks[4]aren türevinin dikromat ($Cr_2O_7^{2-}$) anyonu ile kompleksleşmesi	28
Şekil 2.15 Yığın sıvı membranlarda ortak transporta ait transport mekanizması.....	29
Şekil 3.1 5,11,17,23- tetra- <i>tert</i> -bütil, 25,27-bis (benzilamino etoksi)-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren.....	36
Şekil 3.2 Yığın sıvı membran transport deneyleri için kullanılan deney düzeneği...	37
Şekil 3.3 Potasyum dikromat çözeltisine ait kalibrasyon grafiği.....	38
Şekil 3.4 Civa-pikrat çözeltisine ait kalibrasyon grafiği.....	41
Şekil 4.1 Donör fazın farklı pH'larının hız sabitlerine etkisi.....	45
Şekil 4.2 <i>p-tert</i> -bütil kaliks[4]aren amin türevi taşıyıcısı için sıcaklığa karşı t_{max} grafiği.....	47
Şekil 4.3 Sıvı membranlarda taşıyıcı olarak <i>p-tert</i> -bütil kaliks[4]aren amin türevi bileşiği kullanılarak Cr^{6+} metal katyonunun donör, membran ve akseptör fazlardaki konsantrasyonlarının zamanla değişimi.....	48
Şekil 4.4 Sıvı membranlarda <i>p-tert</i> -bütil kaliks[4]aren amin türevi taşıyıcısı kullanılarak, farklı sıcaklıklarda akseptör fazdaki Cr^{6+} iyonu konsantrasyonlarının zamanla değişim grafiği.....	49
Şekil 4.5 <i>p-tert</i> -bütil kaliks[4]aren amin türevi taşıyıcısı için farklı sıcaklıklardaki Arrhenius grafiği.....	50
Şekil 4.6 Taşıyıcının farklı konsantrasyonlarında hız sabitlerinin değişimi.....	52
Şekil 4.7 Membran giriş (k_1) ve çıkış (k_2) hız sabitleri üzerine karıştırma hızının etkisi.....	54
Şekil 4.8 Kullanılan üç farklı çözücü sistemi ile membran giriş (k_1) ve çıkış (k_2) hız sabitlerinin değişimi.....	56

TABLOLAR DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 2.1 Temel endüstrilerden atılan metal türleri.....	21
Tablo 3.1 Farklı konsantrasyonlardaki potasyum dikromat çözeltilerinin absorbans değerleri.....	38
Tablo 3.2 <i>p-tert</i> -bütil kaliks[4]aren amin türevinin taşıyıcı olarak kullanıldığı hacimli sıvı membranlarda dikromat iyonuna ait donör ve akseptör fazlardaki ölçülen absorbansları ve hesaplanan konsantrasyon değerleri.....	39
Tablo 3.3 Farklı konsantrasyonlardaki civa-pikrat çözeltilerinin absorbans değerleri.....	40
Tablo 4.1 Sıvı membranlarda taşıyıcı olarak <i>p-tert</i> -bütil kaliks[4]aren amin türevi bileşiği kullanılarak, bazı metal katyonlarının transportuna ait kinetik veriler.....	42
Tablo 4.2 Farklı donör faz pH'larında Cr^{6+} taşınımı için kinetik parametreler...	44
Tablo 4.3 Farklı akseptör faz pH'larında Cr^{6+} taşınımı için kinetik sonuçlar.....	46
Tablo 4.4 Sıvı membranlarda taşıyıcı olarak <i>p-tert</i> -bütil kaliks[4]aren amin türevi bileşiği kullanılarak, farklı sıcaklıklarda Cr^{6+} iyonu için elde edilen kinetik veriler.....	47
Tablo 4.5 Yığın sıvı membranlarda taşıyıcı olarak <i>p-tert</i> -bütil kaliks[4]aren amin türevi bileşiği kullanılarak, farklı taşıyıcı konsantrasyonlarında Cr^{6+} iyonu için elde edilen kinetik veriler.....	51
Tablo 4.6 Donör fazın farklı kromat konsantrasyonlarında Cr^{6+} taşınımı için kinetik parametreler.....	53
Tablo 4.7 Sıvı membranlarda taşıyıcı olarak <i>p-tert</i> -bütil kaliks[4]aren amin türevi bileşiği kullanılarak, farklı karıştırma hızlarında Cr^{6+} iyonu için elde edilen kinetik veriler.....	53
Tablo 4.8 Yığın sıvı membranlarda taşıyıcı olarak <i>p-tert</i> -bütil kaliks[4]aren amin türevi bileşiği kullanılarak, farklı farklı çözücülerde Cr^{6+} iyonu için elde edilen kinetik veriler.....	55
Tablo 4.9 Çözücülerin fizikokimyasal özellikleri.....	56

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

λ_{mak}

Açıklama

Maksimum absorpsiyon dalgaboyu

Kısaltmalar

a

Akseptör (alıcı) faz

C_a

Akseptör fazdaki metal konsantrasyonu

C_d

Donör fazdaki metal konsantrasyonu

C_m

Membran fazdaki metal konsantrasyonu

d

Donör faz

J_a^{max}

Maksimum membran çıkış hızı

J_d^{max}

Maksimum membran giriş hızı

k_1

Maksimum membran giriş hız sabiti

k_2

Maksimum membran çıkış hız sabiti

m

Membran faz

R_a

Akseptör fazdaki indirgenmiş metal konsantrasyonu

R_d

Donör fazdaki indirgenmiş metal konsantrasyonu

R_m

Membran fazdaki indirgenmiş metal konsantrasyonu

t

Zaman

t_{max}

Membran fazda metal konsantrasyonunun maksimum olduğu süre

ϵ_0

Dielektrik sabiti

n_D

Refraktometrik indeks

μ

Dipol moment

η

Viskozite

V_m

Molar hacim

1. GİRİŞ

Hızlı sanayileşme, nüfustaki hızlı artış ve kentleşme, yetersiz alt yapı ve sanayi kuruluşlarının pek çoğunda arıtım tesisinin bulunmayışı çevre kirliliğini oluşturmaktadır. Özellikle gelişmekte olan ülkelerde evsel ve endüstriyel atıkların yeterince arıtılmadan nehir, göl ve deniz gibi alıcı ortamlara verilmesi ekolojik sistem için ciddi problemler oluşturmaktadır. Bu ekolojik dengede en önemli inorganik kirlilik parametresi ise ağır metallerdir. Bazı metaller canlılar için önemli olmasına rağmen belirli bir derişimden sonra canlı bünyesinde birikip toksik etki oluşturmaktadırlar (Kayar ve Çelik 2003). Bu metallerin ve bileşiklerin uzaklaştırılması için kimyasal çöktürme, elektrodializ, iyon değiştirme, destilasyon, ters osmoz, solvent ekstraksiyon, ultrafiltrasyon ve sıvı membranlar kullanılan tekniklerden bazılarıdır (Patterson 1985, Neplenbroek vd 1992). Bu tekniklerin kullanıldığı ayırma ve saflaştırma proseslerinde, toksik metallerin seçimli olarak ayrılması ve uzaklaştırılması çok önemlidir.

Endüstriyel ve analitik kimyada, farklı türlerden meydana gelen bir kompleks karışımından bir türün ayrılması çok önemlidir. Yukarıda belirtilen ayırma ve saflaştırma tekniklerinden olan solvent ekstraksiyon prosesi, sulu çözeltilerden metal iyonlarının geri kazanılması ve ayrılmasında çok yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu metotta, nispeten organik çözücülerin fazla miktarda kullanılması ve sık sık klorlanma olması karşılaşılan problemlerdendir (Safavi ve Shams 1999). Bu nedenle günümüzde çok popüler bir bilim haline gelen membran teknolojisinin alternatif metotlarından biri olan sıvı membran tekniği çok fazla önem kazanmıştır. Sıvı membran prosesi, tek bir adımda ekstraksiyon ve ekstrakte edilen metal iyonlarının sökülmesi proseslerinden meydana geldiği için, çözücü ihtiyacını azaltmakta ve daha ekonomik olarak gerçekleşmektedir. Bu sebepten sıvı membran prosesleri dünyadaki bir çok araştırmacının ilgisini çekmekte ve çeşitli metal iyonlarının ayrılması için oldukça fazla çalışma yapılmaktadır (Jonsson ve Mathiassan 1992, Saito 1993, Safavi ve Rastegarzadeh 1995, Chaudry vd 1996, Hiratani vd 1997, Alpoğuz 2002).

Sıvı membran tekniği, tek bir adımda iki prosten meydana gelmektedir. Bu teknikte ilk olarak; sulu donör çözeltiden, taşıyıcı molekülleri içeren organik faza metal

iyonunun ekstraksiyonu ve daha sonra da, membran fazdaki metal iyonunun akseptör faza ekstraksiyonu proseslerinden oluşmaktadır.

Yığın sıvı membranlar laboratuvar şartlarında çok kullanılmaktadır. Yığın sıvı membranlar, sulu donör ve akseptör fazları birbirinden ayıran organik (membran) fazdan oluşmaktadır.

Destekli sıvı membranlarda, sıvı membran faz, mikro gözenekli bir desteğin (örneğin mikro gözenekli polipropilen fiberler) gözenekleri içerisine yerleştirilmiş organik sıvıdır. Organik sıvı, mikro gözenekli destek ile temas ettirildiği zaman kolayca gözenekleri ıslatır (Ho ve Poddar 2001). İnce tabaka destekli sıvı membranlar, laboratuvar şartlarında kullanılmakta fakat endüstriyel alanda kullanılmamaktadır. İnce tabaka destekli sıvı membran, donör ve akseptör fazlar arasındaki sette, organik sıvı ve taşıyıcı ile doldurulan gözenekli bir yapıya sahip polimerik membrandan ibarettir. Delikli lif destekli sıvı membranların dizaynı, büyük bir elektrik kablosuna benzemektedir. Liflerdeki gözeneklerin organik faz ile doldurulması suretiyle transport gerçekleştirilmektedir. Delikli lif destekli sıvı membranlarda, donör/akseptör fazların kolaylıkla geri kazanılabilmesi ve yüzey alanı ile membran kalınlığının hızlı transporta imkan sağlaması, bu tip membranların avantajlı yönleridir. Delikli lif destekli sıvı membranlarda, çok hidrofobik membran çözücülerinin muhafaza edilmesindeki zorluklar ve yüksek maliyetli olmaları dezavantajlı yönleridir. İki delikli lif destekli sıvı membranlarda ise, delikli liflerin bir kanalının içerisinde ve dışında donör faz, bir diğer deliğin içerisinde ve dışında akseptör faz bulunmaktadır. Membran faz bu iki sulu faz ile kontak kurularak karıştırılmaktadır. İki delikli lif destekli sıvı membranların, çözücüler için daha düşük hidrofobiklik özelliği ve nispeten yüksek transport hızına sahip olmaları avantajlı yönleridir. Bir komşu sınır tabakası oluşturulmasının, emülsiyon sıvı membranlara ya da delikli lif destekli sıvı membranlara göre yavaş olması, kirlilik probleminin bulunması ve yüksek maliyetli olması iki delikli lif destekli sıvı membranların dezavantajlı yönleridir (Pattillo 1995).

Emülsiyon sıvı membranlar, birbirine karışmayan iki faz arasında su-yağ (W/O) emülsiyonu gibi stabil bir emülsiyon oluşturmak ve daha sonra da bu hazırlanan emülsiyonu ekstraksiyon için karıştırma işlemiyle birlikte üçüncü, sürekli bir faza dağıtmak suretiyle oluşturulmaktadır (Lin ve Long 1997, Okamoto vd 2000, Bhowal ve Datta 2001).

Bu çalışmada yığın sıvı membran sisteminde taşıyıcı olarak *p-tert*-bütil kaliks[4]aren amin türevinin taşıyıcı olarak etkinliği dikromat halindeki Cr^{6+} iyonunun donör fazdan akseptör faza transportu ve transport mekanizması kinetik parametreleri belirlenerek incelenmiştir. Transport işlemi için optimum çalışma şartlarını belirlemek üzere sıcaklık, karıştırma hızı, çözücü cinsi, donör ve akseptör faz pH'ları, taşıyıcı ligand derişimi, donör faz kromat derişiminin etkisi incelenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER VE LİTERATÜR TARAMASI

2.1 Difüzyon

Moleküller ve iyonlar sabit sıcaklık ve basınçta kimyasal potansiyellerinin büyük olduğu yerden küçük olduğu yere doğru kendiliğinden yayınırlar. Bu yayınma olgusuna difüzyon denir. Tersinir yayınma sırasındaki $d\mu$ kimyasal potansiyel değişimini δw_{tr} iş alışverişine eşit alınarak;

$$\delta w_{tr} = d\mu = (\partial\mu / \partial x)_{T,P} dx = - f dx \quad (2.1.1)$$

bağıntısı ile yazılabilir. Burada, sabit sıcaklık ve sabit basınçta kimyasal potansiyelin x konu ile değişme hızına termodinamik kuvvet adı verilmektedir. Termodinamik kuvvet $f \equiv - (\partial\mu / \partial x)_{T,P}$ şeklinde gösterilmektedir.

Bir çözelti içinde hareket eden partiküllerin aktifliği a ile gösterildiğinde kimyasal potansiyel

$$\mu = \mu^* + RT \ln a \quad (2.1.2)$$

olur. Eğer çözelti düzgün değil yani aktiflik ya da molarite konuma bağlı ise gerçek ve ideal çözeltilerde hareket eden partiküller için termodinamik kuvvetler sırasıyla

$$f = -RT \left(\frac{\partial \ln a}{\partial x} \right)_{T,P} \quad (2.1.3)$$

$$f = -RT \left(\frac{\partial \ln c}{\partial x} \right)_{T,P} = - \frac{RT}{c} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{T,P} \quad (2.1.4)$$

şeklinde verilebilir.

Fick'in birinci difüzyon yasası

Partiküllerin sürükleyicisi olan f termodinamik kuvveti Stokes sürtünme kuvvetine eşit olduğunda partiküller sabit değere ulaşan v göçme hızı ile hareket ederler. Partikül akısı J göçme hızı v ile, v termodinamik kuvvet f ile, f kuvveti ise dC/dx ile orantılıdır. Buna göre, $J \sim v$, $v \sim f$ ve $f \sim dC/dx$ yazılabilir. Buradan, birim alandan birim zamanda geçen partiküllerin molar miktarı olarak tanımlanabilen akı için I. Fick yasası

$$J = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_t \quad (2.1.5)$$

şeklinde yazılabilir. Bu eşitlikteki (-) işareti, x ile C'nin ters yönde değişmesinden kaynaklanmaktadır. D orantı sabiti, difüzyon katsayısı olarak tanımlanmaktadır. Belli bir t süresinde v göçme hızı ile kesiti Y olan bir pencereden geçen, yani molaritesi c olan vtY hacmindeki bir çözeltideki partiküllerin sayısı vtYc olacaktır. Buradan molar madde akışı için

$$J = vtYc / Yt = vc \quad (2.1.6)$$

eşitliği yazılabilir. Son iki bağıntının birbirine eşitlenmesiyle göçme hızı için

$$vc = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_t \quad (2.1.7)$$

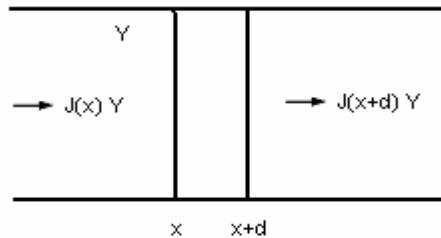
$$v = -\frac{D}{c} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_t = \frac{D}{RT} f \quad (2.1.8)$$

eşitliği bulunur. Difüzyon katsayısı ve termodinamik kuvvet bilindiğinde göçme hızına geçilebilir ya da tersine hesaplamalar yapılabilir (Sarıkaya 2003).

Fick'in İkinci Difüzyon Yasası

Alman fizyolojist Adolf Eugen Fick (1829 - 1901) tarafından 1855 yılında difüzyon ile ilgili iki yasa ileri sürülmüştür. Birincisi yukarıda verilen Fick yasalarından ikincisini burada türetmeye çalışacağız.

Şekil 2.1'de görüldüğü gibi kesiti Y olan ince bir yüzeyin d yolunu alarak x konumundan x + d konumuna geldiğini düşünelim. Herhangi bir t zamanında x konumundaki derişim c olsun.



Şekil 2.1 Soldaki yüksek derişimli bölgeden sağdaki daha düşük derişimli bölgeye madde akışı

Birim zamanda x konumundaki ince yüzeyden geçen partiküllerin molar miktarı JY olur. Bu akım gözönüne alındığında Yd hacminde derişim artacaktır. Buradan derişimin zamanla değişme hızı için $J(x) \equiv J$ alınarak

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_x = \frac{JY}{Yd} = \frac{J}{d} \quad (2.1.9)$$

eşitliği yazılabilir. Diğer taraftan $x + d$ konumundaki Y yüzeyinden geçen partüküller Yd hacmindeki derişimin düşmesine neden olacaktır. $J(x + d) \equiv J'$ alınarak derişimin zamanla değişme hızı için;

$$\left(\frac{\partial c'}{\partial t}\right)_x = -\frac{J'Y}{Yd} = -\frac{J'}{d} \quad (2.1.10)$$

eşitliği yazılabilir. Buna göre ($J \sim J'$) farkından x ile $x + d$ arasında kalan bölmede derişimin zamanla net değişimine geçilebilir. Her akı yerine birinci Fick yasasından eşiti yazılarak;

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_x = -\frac{D}{d}\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_t + \frac{D}{d}\left(\frac{\partial c'}{\partial x}\right)_t = -\frac{D}{d}\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_t + \frac{D}{d}\left\{\frac{\partial}{\partial x}\left[c + \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_t d\right]\right\}_t = D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right)_t \quad (2.1.11)$$

şeklinde Fick'in ikinci yasası bulunur. Derişim hem x ve hem de t 'nin fonksiyonu olduğundan bir kısmi diferensiyel denklem olan bu yasa matematiksel olarak;

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_x = D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right)_t \quad (2.1.12)$$

şeklinde verilir (Sarıkaya 2003).

Son yıllarda özellikle polimerik destekli membranlar ile kompozit membranlar üzerine yapılan çalışmalarda yukarıda vermiş olduğumuz Fick kanunlarından yararlanarak madde akısı (J) ve difüzyon katsayısı (D) değerleri hesaplanarak kinetik çalışmalarda kullanılmaktadır.

2.2 Sıvı Membranlarda Taşıyıcı Transport

2.2.1 Taşıyıcı transportun temel ilkeleri

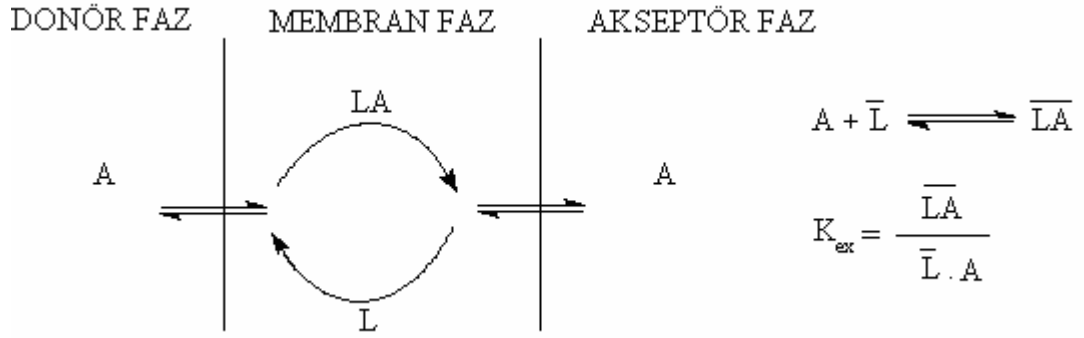
Sentetik membranlar ile yapılan transport modellerinin, taşıyıcı maddeler kullanılarak yapılan kolaylaştırılmış difüzyon proseslerine de uygulanabileceği

varsayılmıştır. Sentetik membranlar için kullanılan transport mekanizmaları, kolaylaştırılmış transport mekanizmasına uygulanmaktadır. Taşıyıcı madde ile yapılan transport mekanizmaları için ileri sürülen matematiksel modellemeler; biyoloji, kimya ve mühendislik alanlarındaki deneysel değerlendirmeler sonucunda geçmiş 25 yılı aşkın bir süredir kullanılmaktadır (Osa ve Atwood 1991). Taşıyıcı bulunan ortamlarda membran deneylerinin dizaynı ve gerçekleştirilebilmesi için bazı kriterler gereklidir. Bu nedenle bazı varsayımlar yapılmıştır (Morf 1981, Behr vd 1985). Bu varsayımlar, gerek işlemlerin kolaylığı, gerekse hesaplamaların basitleştirilmesi açısından çok kullanışlı olup aşağıdaki gibi sıralanmaktadır (Alpoğuz 2002).

- a) Membran kalınlığı boyunca basınç, sıcaklık veya elektriksel potansiyel değişimlerinin olmadığı ve bu nedenle yürütücü kuvvet, konsantrasyon farklılığından kaynaklanan kimyasal potansiyel farkından kaynaklanır.
- b) Donör, akseptör ve membran fazları ile birlikte membran çözelti ara yüzeylerinde termodinamik denge kurulmaktadır. Böylece, ara yüzey reaksiyonlarının difüzyona göre daha hızlı olduğu kabul edilmektedir.
- c) Membran en basit olarak, simetrik haldedir. Simetrik haldeki hacimli sıvı membranlarda üç faz karıştırılmaktadır. Difüzyon, ara yüzeylerde birbiriyle karışmamış komşu sınır tabakaları ile sınırlandırılmıştır. Komşu sınır tabakalarının etkileri genellikle ihmal edilebilir olduğu için göz önüne alınmamaktadır. Bu yüzden bu simetri, eşit sulu hacimler, eşit ara yüz alanları ve iki ara yüzeyde eşit sınır tabakası kalınlığı varsayımlarını içine almaktadır.
- d) Maddeler sulu fazlara dağılırken, taşıyıcı (L) ve kompleksleri ise tamamıyla membran fazı içinde eşit olarak dağılmıştır.
- e) Taşıyıcı ve komplekslerinin difüzyon katsayılarının eşit olduğu varsayılmaktadır.

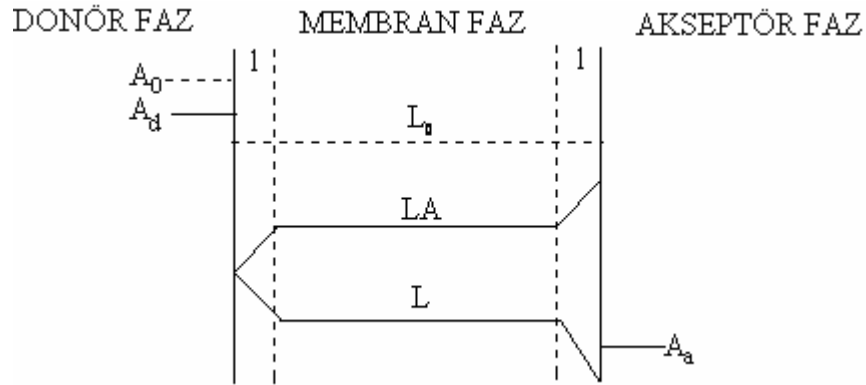
2.2.2 Tek maddeli transport

Donör fazdaki A maddesi, membran fazdaki bir L taşıyıcısı ile donör faz-membran faz ara yüzeyinde önce LA kompleksi oluşturmakta ve oluşan kompleks membran boyunca difüzlenerak, akseptör fazda kompleks çözünerek A maddesinin akseptör faza taşınması sağlanmaktadır ki bu basit proses Şekil 2.2'de şematik olarak verilmiştir. Kompleks, donör ve akseptör fazlardan difüzyon yoluyla iki sınır tabakası halinde ayrılmıştır. Bu proses, A maddesinin konsantrasyon değişimi ile yürütülmektedir.



Şekil 2.2 Bir L taşıyıcısı ile tek bir A maddesinin şematik transportu

Kompleks oluşumu ve ayrışması hızlı olduğu için (denge varsayımı), ara yüzeylerdeki farklı maddelerin konsantrasyonu ile toplam ekstraksiyon denge (K_{ex}) sabiti arasında bir ilişki vardır. Simetrik bir yapı olduğundan kabul edilen varsayımlar tüm konsantrasyon değişimleri için kararlı hallerde eşit olmalıdır. Buna bağlı olarak kararlı haldeki herhangi bir A maddesinin transport işlemine ait konsantrasyon profili Şekil 2.3'te verilmiştir.



Şekil 2.3 Kararlı halde, bir A maddesinin transport işlemine ait konsantrasyon profilinin gösterilişi.

Kararlı haldeki bir A maddesinin akış hızı, Fick kanunlarına bağlı olarak;

$$J_A = \frac{D}{l} (LA_d - \overline{LA}) = \frac{D}{2l} (LA_d - LA_a) \quad (2.2.2.1)$$

şeklinde ifade edilmektedir (Morf 1981). Burada D, difüzyon katsayısını, l ise sınır tabakası kalınlığını göstermektedir. LA_d ve LA_a ise, sırasıyla donör ve akseptör fazlardaki ara yüzeylerde oluşan kompleksin konsantrasyonlarıdır.

Taşıyıcının toplam konsantrasyonu her noktada eşit olacağı için, denge varsayımı ayrıca bir kütle-denge eşitliğine gereksinim vardır. Sonuç olarak; Eşitlik (2.2.2.1)'deki konsantrasyon terimleri, gözlenen A_d ve A_a terimleri ile yer değiştirilir ve K_{ex} , L_0 ifadeleri de dahil edilerek Eşitlik (2.2.2.2) halinde yazılabilir (Behr vd 1985, Alpoğuz 2002).

$$J_A = \frac{DL_0}{2l} K_{ex} \frac{A_d - A_a}{(1 + K_{ex}A_d)(1 + K_{ex}A_a)} \quad (2.2.2.2)$$

Burada L_0 , kompleks oluşmadan önceki taşıyıcının başlangıç konsantrasyonudur.

Daha anlamlı bir sonuç elde etmek için eşitlik (2.2.2.2)'de bazı sınır şartlarının kabul edilmesi gerekir. Bu sınır şartları başlangıç halinde $A_a=0$ ve deney boyunca $A_d \gg A_a$ varsayımı göz önüne alınmak suretiyle;

i) $K_{ex} \cdot A_d \ll 1$ (ve $K_{ex} \cdot A_a \ll 1$) olduğunda K_{ex} oldukça küçük olacak ve Eşitlik (2.2.2.2),

$$J_A \approx \frac{DL_0}{2l} K_{ex} A_d \quad (2.2.2.3)$$

durumunu alacaktır. Böylece eşitlik daha basit hale getirilerek, hem L_0 hem de A_d terimleri birinci mertebeden hale dönüşmektedir. Ayrıca J, K_{ex} 'in lineer bir fonksiyonu olmakta fakat bu durumda akış hızı düşük olmaktadır. Bu yüzden K_{ex} oldukça küçük olacaktır.

ii) Eğer K_{ex} terimi artarsa, $(1 + K_{ex} \cdot A_d)$ terimi ihmal edilemez. Böylece Eşitlik (2.2.2.2),

$$J_A \approx \frac{DL_0}{2l} K_{ex} \frac{A_d}{(1 + K_{ex} A_d)} \quad (2.2.2.4)$$

halini alır. Eşitlik (2.2.2.4), enzim kinetiği çalışmaları için türetilmiş Michaelis-Menton eşitlik haline oldukça benzemektedir ve böylece J_A , doyurulmuş bir proses gibi davranır (Neale ve Richards 1972, Behr vd 1985). A_d arttığında ise, A maddesinin akış hızı (J_A) bir maksimum değere ulaşmaktadır.

$$J_{\max} = \frac{DL_0}{2l} \quad (2.2.2.5)$$

Maksimum bir akış halinde, taşıyıcı yarı doymuş olup hız, madde konsantrasyonu ve K_{ex} 'den bağımsız olmaktadır.

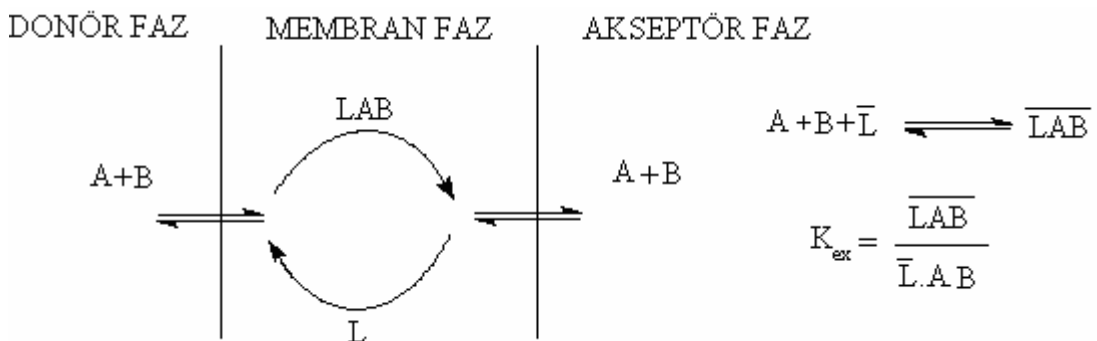
iii) Ayrıca K_{ex} terimi arttığı zaman, $(1+K_{ex}.A_d)$ terimi asla ihmal edilemez ve Eşitlik (2.2.2.2),

$$J_A \approx \frac{DL_0}{2l} K_{ex} \frac{A_d}{(1 + K_{ex} A_d)(1 + K_{ex} A_a)} \quad (2.2.2.6)$$

halini alır. Böyle bir durum için konsantrasyon profili Şekil 2.3'te tanımlanmıştır. Taşıyıcının hem ara yüzeyde doyurulmuş olması hem de K_{ex} 'deki artışın, J_A 'daki azalmanın sonucu olacağı açıkça görülmektedir. Böylece Michaelis-Menton yaklaşımı bu şartlar altında geçersiz olmaktadır.

2.2.3 Ortak transport-İyon çiftlerinin kolaylaştırılmış difüzyonu

Ortak transport, katyonlar ve onlarla ilişkili anyonların transportu için çok yaygın bir şekilde incelenen bir modeldir (Lamb vd 1980, Lamb vd 1981, Lehn 1983, Yoshida ve Hayano 1986, Stolwijk vd 1989, Alpoğuz 2002). Transport mekanizması Şekil 2.4'de şema halinde tanımlanır ve ekstraksiyon denge sabiti K_{ex} aşağıdaki denge reaksiyonuna göre ifade edilir. Bu transport modelinde K_{ex} , tek maddeli transport modeline göre hesaplama işleminden farklıdır.



Şekil 2.4 Ortak transport işleminin şematik mekanizması

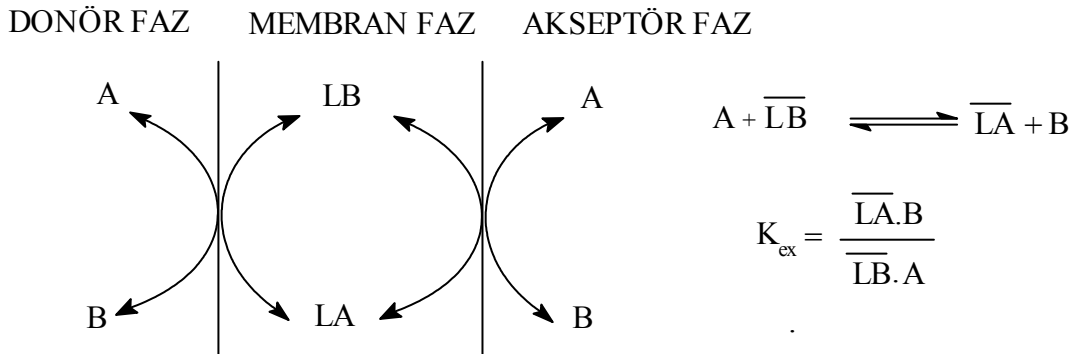
Şemada sunulan transport mekanizmasına bağlı olarak, MX şeklindeki tek değerlikli bir katyon tuzu $M^+X^- = A_0$ şeklinde yazmak suretiyle bu ifade (2.2.2.2) eşitliğine uygulanarak aşağıdaki akış hızına göre tanımlanabilir (Behr vd 1985).

$$J_A = \frac{DL_0}{2l} K_{ex} \frac{A_d^2 - A_a^2}{(1 + K_{ex} A_d^2)(1 + K_{ex} A_a^2)} \quad (2.2.3.1)$$

(2.2.2.2) ve (2.2.3.1) eşitlikleri birbirine oldukça benzerdir, tek farklılığı ise A_d ve A_a terimlerinden kaynaklanmaktadır. Bu farklılık ise, katyon ve anyon konsantrasyonlarının çarpımı ile ilgilidir (Osa ve Atwood 1991).

2.2.4 Karşılıklı transport

Bu transport modeli, deprotonasyon işlemine bağlı olarak, taşıyıcı net bir yüke sahip olduğu zaman meydana gelmektedir (Osa ve Atwood 1991). Elektronötralite şartı gerektiren geri yönde, Şekil 2.5’de tanımlandığı gibi bir karşılıklı iyon ile gerçekleşmektedir. Karşılıklı transport modelinde, ekstraksiyon sabiti tekrar belirlenmekte, iki substrat için taşıyıcının bağıl ilgisi Şekil 2.5’de gösterilmiştir.



Şekil 2.5 Karşılıklı transport olayının şematik mekanizması

Başlangıçta donör fazda sadece A maddesinin, akseptör fazda ise sadece B maddesinin bulunduğu kabul edilmekte ve $t=0$ 'da $A_d=B_a=A_0$ (ve $A_a=B_d=0$) olarak varsayılmaktadır. Şekil 2.5’deki bağlanma stokiyometrisinin gösterildiği transport mekanizmasına dayanarak, $A_d=B_a$ ve $A_a=B_d$ yazılabilir. Böylece, $S_d=A_d=B_a$ ve $S_a=A_a=B_d$ (böyle bir halde $t=0$ 'da $S_0=S_d$ olacak) şeklinde bir tanımlama yapmak uygun

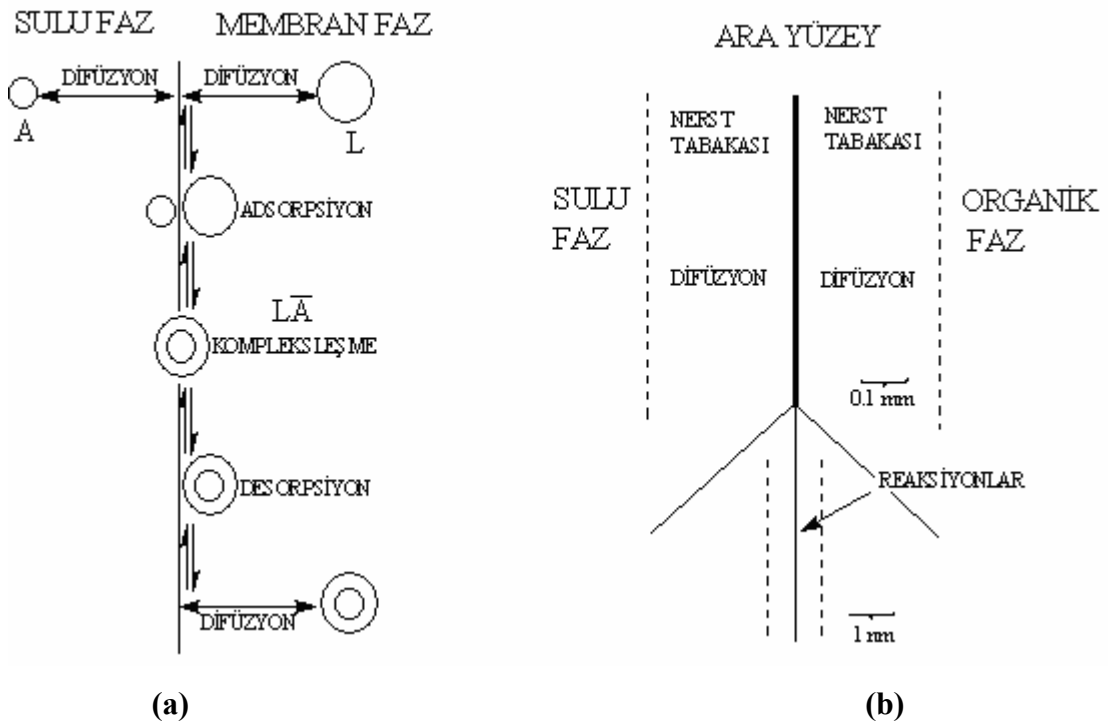
olacaktır. Bu sınır şartları altında Eşitlik (2.2.2.2), aşağıdaki durumda yeniden yazılabilir (Behr vd 1985, Alpoğuz 2002).

$$J = J_A = -J_B = \frac{DL_0}{2l} K_{ex} S_0 \frac{S_d - S_a}{(S_d + K_{ex} S_a)(S_a + K_{ex} S_d)} \quad (2.2.4.1)$$

Daha önceki varsayımlarda olduğu gibi akış hızı (J), maksimum akış hızına (J_{max}) bağlı olarak, K_{ex} ve S_0 ile artmaktadır.

2.2.5 Difüzyon ve kinetik rejimler

Difüzyon ve kinetik rejimler bölümünde amaç, bazı varsayımlar yaparak transport mekanizmasını genelleme yapmaktır. Bu kısımda, difüzyonal analizlerdeki sapmalar nedeniyle, çözelti-membran ara yüzeyinin özellikleri ve bu ara yüzeylerde meydana gelen reaksiyonlar detaylı olarak ele alınacaktır.



Şekil 2.6 Çözelti-membran fazı ve ara yüzeylerde meydana gelen olayların şematik olarak gösterimi

Şekil 2.6a'da sulu faz ve membran fazı arasında meydana gelen olayların genel bir sırası gösterilmektedir. Gösterilen bu diyagram, ara yüzde oluşan olayları düzenli bir

şekilde ifade edebilen en uygun bir diyagramdır. Sulu fazda bulunan katyon (ve anyon) sulu faz tarafından ara yüzeye doğru difüzenmekte ve yine membran fazında bulunan kompleks oluşturmamış taşıyıcı da aynı ara yüzeye doğru difüzenmektedir. Spesifik adsorpsiyon basamakları ve kompleksleşme reaksiyonları ile birbirini takip etmektedir. Desorpsiyon ise karıştırılan organik faz içindeki sınır tabakası boyunca difüzyon ile devam etmekte ve böylece ekstraksiyon işlemi tamamlanmış olur. Şekil 2.6b'de ise meydana gelen proseslerin ara yüzeyde daha detaylı bir şekilde gösterimi verilmiştir. Difüzyon adımlarının meydana geldiği sulu ve organik sınır tabakalarının kalınlıkları, 100 µm kalınlığındaki bir filmde halbuki ara yüzey bölgesi, en çok 20-50 Å⁰ moleküler boyutlarında olması gerekmektedir. Moleküler düzeyde, düzlemsel ara yüzeyin bu olması gereken boyutu göz ardı edilmektedir fakat olayların sırası değişmemektedir.

Ara yüzeydeki bu olaylar, kütle taşınım kuralına göre muhtemel üç farklı rejime neden olmaktadır (Osa ve Atwood 1991).

- i) Ara yüzey reaksiyon bölgesi içinde meydana gelen kimyasal proseslerdeki difüzyon rejimi, difüzyon tabakalarının kesişmesini gerektiren zamana göre hızlıdır.
- ii) Ara yüzey bölgesi içinde meydana gelen kimyasal proseslerdeki kinetik rejim, difüzyona göre yavaştır.
- iii) İki proses içinde birbiriyle karışmış halde bulunan difüzyon ve kinetik rejimleri, kıyaslanabilir hızlara sahiptir.

Transport olayının gerçekleşmesinde etkin olan özel rejimin tespiti için bir yaklaşım yapılması gerekmektedir. Bu yaklaşım da, hücredeki karıştırma hızının bir fonksiyonu olarak transport hızını incelemektir (Osa ve Atwood 1991). Genelde, yavaş karıştırma hızlarında, karışmamış tabakaların kalınlığı geniş olacağından difüzyon yavaş olacaktır. İdeal hidrodinamik şartlar altında sınır tabakası kalınlığı, karıştırma hızının lineer bir fonksiyonudur. Bu sebepten dolayı transport işlemlerinde akış hızının, karıştırma hızı ile lineer bir şekilde artması gerekmektedir. Difüzyon rejimi ile kontrol edilen bir proses, karıştırma hızındaki artış ile hızlanacağından oluşan rejim şüphe götürmeyecek bir doğruluğa sahiptir. İlginç olan hal, kinetik rejim ile kontrol edilen proseslerde gerçekleşmektedir. Kinetik rejimde, makroskopik boyutta karışma miktarı sıfır olacağından sadece moleküler skala üzerindeki olaylar değişecektir. Bu nedenle, kinetik rejim ile kontrol edilen proseslerde, transport hızı üzerine karıştırma hızının hiçbir etkisi yoktur. Böylece genel anlamda, karıştırma hızının bir fonksiyonu olarak akış hızına

karşı çizilen grafiklerde başlangıçta lineer bir artış görülmekte ve daha sonra kinetik rejimin başlamasıyla sabit bir değere ulaşılmaktadır. Geçiş bölgelerinde ise birbiriyle karışmış halde bulunan difüzyon ve kinetik rejimleri mevcuttur (Alpoğuz 2002).

2.3 Sıvı Membranların Kullanım Alanları

Sıvı membranlar, seyreltik çözeltilerden farklı karakterdeki maddelerin ayrılması için etkili sistemler olması nedeniyle, ayırma teknolojisi ve saflaştırma proseslerinde çok önemlidir (Danesi 1984, Noble ve Way 1987, Tavlarides vd 1987, Muldert 1990). Sıvı membranların verimli ve ekonomik oldukları; değerli metallerin geri kazanılmasında, ağır metallerin ve organik moleküllerin uzaklaştırılmasında (Saito vd 1988, Friesen vd 1991, Ho ve Srikar 1992), anyonlar, zayıf asitler ve bazların ayrılmasında ve atık sulardan gaz karışımlarının uzaklaştırılmasında kullanımı son derece uygun olduğu ifade edilmiştir. Son zamanlarda biyokimya ve biyolojik alanlarda sıvı membranların kullanımı oldukça ümit verici bir durum olmuştur (Alpoğuz 2002). Ayrıca tekstil endüstrisi atık sularından çinkonun uzaklaştırılması, atık sulardan fenol, amonyak, alkali metallerin uzaklaştırılmasında, elektrokaplama proseslerinde nikel geri kazanımı ve biyokimyasal proseslerden aminoasit ve fosfo lipidlerin geri kazanılmasında uygulamaları görülmektedir (As 1999).

2.4 Sıvı Membran Transport Çeşitleri

Sıvı membranlar temel olarak üç gruba ayrılmaktadır.

- a) Yığın (Bulk) Sıvı Membranlar
- b) Destekli Sıvı Membranlar: Bu tip membranlar, farklı dizayn edilen deneysel sistemler bakımından üç gruba ayrılmaktadır.
 - i) İnce Tabaka Destekli Sıvı Membranlar
 - ii) Delikli Lif Destekli Sıvı Membranlar
 - iii) İki Delikli Lif Destekli Sıvı Membranlar
- c) Emülsiyon Sıvı Membranlar

2.4.1 Yığın (bulk) sıvı membranlar

Bir maddenin, belirli pH ve konsantrasyondaki sıvı bir çözeltilerden meydana gelen donör (kaynak, iç) fazdan, kompleks yapıcı bir bileşiğin bulunduğu organik faza

ekstraksiyonu ve daha sonra farklı pH'daki ikinci bir sıvı (akseptör, dış) faza taşınarak aktarılması olayı taşıyıcı mekanizmalı membran transport işlemi olarak bilinmektedir. Uygun bir organik çözücüde çözülmüş bir bileşikten oluşan organik çözelti membran faz olarak ve membran fazındaki bileşik ise taşıyıcı olarak isimlendirilmektedir. Genellikle taşıyıcı olarak makromoleküler bileşikler kullanılmaktadır. Bu bileşikler halkalı bir yapıya sahip olduklarından dolayı metaller ve tuzları ile kolay kompleks yapma özelliğine sahiptir. Özellikle 1970'li yılların sonlarına doğru kaliksarenler, crown eterler, kriptandlar gibi spesifik maddelerin özellikleri ortaya kondukça sıvı membran transport çalışmalarına olan ilgi oldukça artmıştır (Izatt vd 1987). Bir sıvı membran, adından da anlaşılacağı üzere sıvıdan meydana gelmektedir. Bu basit membran prensibi, katı olmayan materyallerle ilgili bir durum olduğu için aslında tuhaf bir düşünce olarak kabul edilmemektedir. Bir sıvının tabiatı nedeniyle sıvı membran tekniğinde karşılaşılan problemler, diğer membran tekniklerinde karşılaşılan problemlerden daha farklıdır. Sıvı membran kullanmanın faydalarından birisi, son derece seçimli olması ve transport mekanizmaları için taşıyıcıların kullanılmasıyla spesifik moleküllerin teşhis edilebilmesidir. Sıvı membran transport işlemleri oldukça seçimli ve verimli olduğu için, son zamanlarda endüstriyel alanlardaki kullanılabilirliği yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Bu noktadaki en büyük problem kararlılıktır. Sıvı membranların etkili olması için kararlı olması gerekir (Alpoğuz 2002).

Szpakowska (1994a), teknik çözücüler olarak adlandırılan escaid 110, kerosen, kozmetik keroseni, bu çözücülerin parafinler ile olan karışımlarını hazırlayarak, Cu^{2+} iyonlarının ikili transport işleminde kararlı hal ve kararlı olmayan hal kinetiklerini incelemiştir. Kinetik parametreler (k_1 , k_2 , J_a , R_a) üzerine membran bileşiminin etkisini de ayrıca incelemiştir. Bu mevcut çalışmada, transport veriminin membran materyalinin yapısına bağlı olduğu vurgulanmıştır. Ayrıca membran bileşimi ile kinetik parametrelerin belirgin bir şekilde değiştiği belirlenmiştir. Bununla birlikte, çoklu bileşim içeren membranlar kullanıldığı zaman transport verimindeki değişimlerin önemsiz olduğu gözlenmiştir.

Ma vd (2002), kerosen içindeki di (2-etilhekzil) fosforik asit (D2EHPA) içeren bir sıvı membran yoluyla L-isooleuzinin kinetik çalışmasını gerçekleştirmişlerdir. Yaptıkları çalışmada sulu donör çözeltideki pH'ın, organik fazdaki D2EHPA konsantrasyonunun, akseptör fazdaki çözelti bileşiminin ve yine akseptör fazdaki H_2SO_4 konsantrasyonunun

etkilerini incelemişler ve ayrıca sıvı membran yoluyla L-isoleuzinin transportu üzerine karıştırma hızı ve sıcaklığın etkisini araştırmışlardır. L-isoleuzinin transport kinetiğinin tersinmez yalancı I. mertebe reaksiyonlar formunda olduğunu tespit etmişler ve hız sabitlerini de farklı sıcaklıklarda gerçekleştirdikleri transport deneylerinden bulmuşlardır. Ayrıca aktivasyon enerjisi değerlerini, ekstraksiyon reaksiyonu, geri ekstraksiyon reaksiyonu ve sökölme reaksiyonu için sırasıyla; 21.3 ± 1.9 , 57.6 ± 5.1 ve 31.8 ± 2.7 kJ/mol olarak bulmuşlardır.

Yılmaz vd (2008a), dikromat iyonlarının ($Cr_2O_7^{2-}$) *p-tert*-bütil kaliks[4]aren diokso oktil amit türevi taşıyıcısı kullanılarak yığın sıvı membranlar ile donör fazdan akseptör faza taşınımını çalışmışlardır. Donör ve akseptör faz pH'sı, kromat ve taşıyıcı ligand konsantrasyonları, karıştırma hızı ve çözücü türü gibi parametrelerin transport kinetiğine etkilerini incelemişlerdir. İki ard arda tersinmez birinci mertebeden ara yüzey reaksiyonları için kinetik parametreleri (k_1 , k_2 , R_m^{max} , t_{max} , J_a^{max} , J_d^{max}) hesaplamışlardır. Ayrıca aktivasyon enerjisi değerlerini, kompleksleşme reaksiyonu ve dekompleksleşme reaksiyonu için sırasıyla 16,89 ve 10,34 kJ/mol olarak bularak bu prosesin difüzyon kontrollü bir proses olduğunu belirtmişlerdir. Deneylerinde kullanılan *p-tert*-bütil kaliks[4]aren dioksa oktil amit türevinin Cr (VI) transportu için mükemmel bir taşıyıcı olduğunu vurgulamışlardır.

Ersöz (2007), sıvı membranların, spesifik iyon ve moleküllerin teşhisi için yüksek seçiciliğinin olduğunu belirterek, kaliksaren türevi taşıyıcıları kullanarak civanın sıvı membranlarla taşınım kinetiğini incelemiştir. Daha önce yapılan çeşitli deneylerde elde edilen sonuçları değerlendirerek, farklı kaliksaren türevlerinin taşıyıcı olarak kullanıldığı, civanın seçici olarak transportu için bulunan kinetik sonuçları karşılaştırmıştır.

Mashahadizadeh vd (2004), altın (III) iyonlarının spesifik iyon taşıyıcı olarak tetratiyo-12-crown-4 içeren yığın sıvı membranlar boyunca taşınımını çalışmışlardır. Altın (III) iyonlarının akseptör fazda uygun bir tutucu bileşik olarak tiyosiyanat varlığında, sıvı membranlarla kantitatif olarak taşınımında, donör fazdan akseptör faza taşınan altın miktarının 90 dakika sonunda 99 ± 2.0 oranında olduğunu göstermişlerdir.

Alizadeh vd (2001), yapmış oldukları bir yığın sıvı membran sisteminde palladyum (II)'yi $PdBr_4^{2-}$ kompleks anyonu olarak kullanarak palladyumun seçimli ve verimli

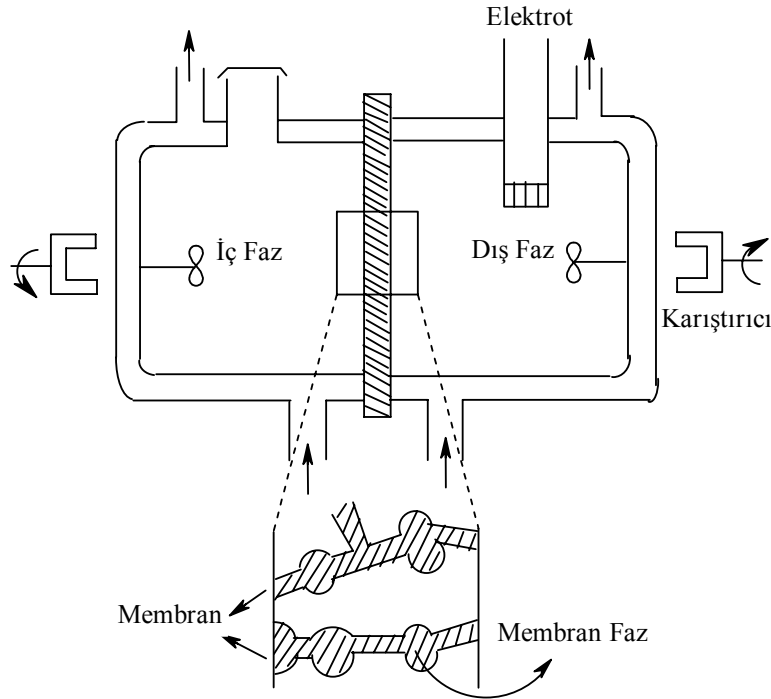
transportu için mükemmel bir taşıyıcı özelliği gösteren, heksadekilpiridin bromür (HDPB) kullanmışlardır. Palladyumun transport verimini, farklı pH, donör fazda farklı NaBr derişimi, membranda farklı HDPB derişimi ve alıcı fazdaki tutucu bileşikler HBr ve tiyürenin farklı derişimleri gibi çeşitli parametrelerde incelemiştirler. Kullandıkları optimum şartlarda, 110 dakikalık transport işlemi sonunda, akseptör faza geçen palladyum(II) miktarını 97.9 ± 1.1 olarak bulmuşlardır. Ayrıca yaptıkları deneylerde, Sr^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Ba^{2+} , Co^{2+} ve Hg^{2+} gibi diğer katyonları içeren sulu çözeltilerden, Pd^{2+} iyonunun seçimli ve verimli olarak transportunu gerçekleştirmişlerdir ve $M^{n+}/Pd^{2+}=10$ molar oranında bile Pd^{2+} iyonunun seçimli transportunu engelleyemedikleri ortaya konulmuştur.

Oshima vd (2008), tarafından gerçekleştirilen sıvı membran transport çalışmalarında, bir karboksilik asit türevi olan makrosiklik bileşik kaliks[6]aren taşıyıcısı kullanılarak, katyonik bir protein olan sitokrom c'nin taşınım kinetiğini ortaya koymuşlardır. Transport hızının donör ve akseptör fazlar arasındaki pH değişimi ve taşıyıcı konsantrasyonuna bağımlılığını incelemiştirler. Sitokrom c'nin taşınımı karboksilik asit türevi olan kaliks[n]aren serisi (n=4, 6 ve 8) kullanılarak gerçekleştirilmiş ve sitokrom c'nin kaliks[6]aren türevi varlığında başarılı bir şekilde taşınımın gerçekleştiğini gözlemişlerdir. Sitokrom c'ye seçici olan karboksilik asit türevi olan kaliks[6]arenin kullanıldığı transport çalışmalarında, akseptör faza ekstrakte edilip geri kazanılan sitokrom c'nin %77 olduğunu bulmuşlardır.

Leon ve Guzman (2008), yaptıkları çalışmada, özellikle metal konsantrasyonlarının bağıl olarak düşük olduğu ve diğer tekniklerin verimli olarak uygulanmadığı durumlarda sıvı membranların yüksek verimlilik gösterdiğini belirtmişlerdir. Deneysel çalışmada yığın sıvı membran sistemi kullanılarak, bakır iyonlarının karşılıklı kolaylaştırılmış transportu, membran fazda taşıyıcılar olarak D2EHPA, CYANEX 272, 984N kullanılarak karşılaştırmalı kinetik çalışma yapmışlardır. Bu farklı üç taşıyıcı ile yapılan deneylerde, ekstraksiyon ve geri ekstraksiyon reaksiyonları için hız sabitlerini ve yığın sıvı membranlar boyunca taşınan bakır (II) iyonlarının maksimum taşınım hızlarını hesaplamışlardır.

2.4.2 Destekli sıvı membranlar

Sıvı membranların alternatif çeşitlerinden biri de destekli sıvı membranlardır. Destekli sıvı membranlar, sentezleme ve kullanım kolaylığı değiştirilmeksizin, membranın mekanik özelliklerini geliştirmektedir. Membran bir çözeltide çözünerek poröz bir destek materyalinin gözenekleri içine çekilmekte ve destek materyali içerisinde kapiler kuvvetler ile tutunmaktadır (Danesi 1984). Destek maddesi olarak, mikroporöz teflon, polipropilen, polisülfon vb. maddeler kullanılmaktadır (Visser vd 1994). Membran, iki bölmeli bir difüzyon hücresine konularak monte edilir ve transport çalışması yapılır. Alternatif olarak poröz destek materyali, delikli lifler formunda da olmaktadır. Şekil 2.7’de, deneysel çalışmalarda kullanılan bir destekli sıvı membran transport sistemi gösterilmiştir. Destekli sıvı membranlarda konsantrasyon gradientinin, tüm organik faz kalınlığı ile genişlemesi yüzünden membran faz karıştırılmamaktadır. Bu tip membranlarda, düzlemsel geometri çok daha basittir fakat delikli lif geometrileri, çok verimli faz etkileşmelerine ve daha yüksek kütle transportuna izin vermektedir. Destekli sıvı membranlarda, endüstriyel uygulamalar açısından en önemli problem sulu fazlar arasına yerleştirilen membran çözücüsünün kaybıdır (Danesi 1984).



Şekil 2.7 Destekli sıvı membranlar için kullanılan deney düzeneği

Alonso vd (2006), taşıyıcı olarak cyanex 923 (fosfin oksit karışımı) kullanılarak bir ince tabaka destekli sıvı membran yoluyla kadmiyum (II)'nin kolaylaştırılmış

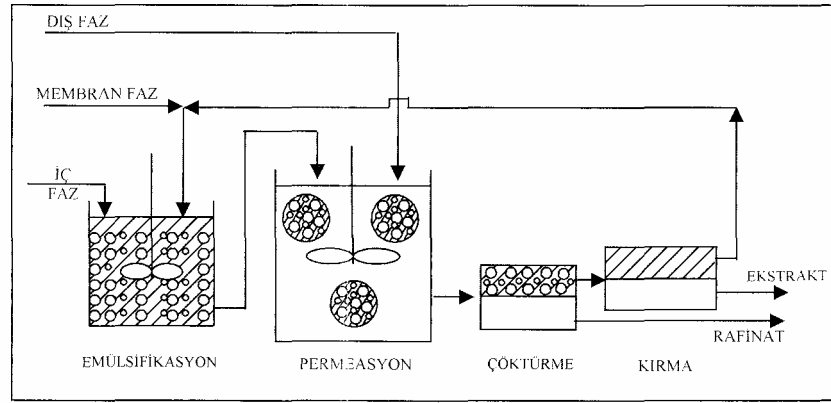
transportunu çeşitli deneysel parametreler altında çalışmışlardır. Çalışmalarında, hidrodinamik şartlar, besleme fazındaki kadmiyum (II) ve HCl konsantrasyonu, membran fazdaki taşıyıcı konsantrasyonu gibi parametreleri dikkate almışlardır. Ayrıca transport mekanizmasını tanımlayarak, gerçekleşen reaksiyonun difüzyonal direncini ve sulu fazlar ile organik membran fazın difüzyon katsayısını hesaplamışlardır.

Alpoğuz vd (2007), taşıyıcı olarak kaliks[4]aren türevi içeren, sulu çözeltilerden Hg^{2+} metal katyonunun transportunu, ince tabaka destekli sıvı membran tekniği ile Celgard 2400 ve Celgard 2500 model katı polimerik destek maddesi kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Hg^{2+} taşınımına ilişkin nitrat ve klorür olmak üzere anyon etkisi ve çözücü türü etkilerini incelemişlerdir. Her bir parametre için Danesi kütle transfer modeli kullanarak, geçirgenlik katsayılarını hesaplamışlardır. Çözücü etkisi incelendiğinde, geçirgenlik katsayılarının 2-nitro fenil oktil eter (NPOE)>kloroform> ksilen olduğunu göstermişlerdir. Ayrıca sıvı membranlarda transport veriminin; çözücü türü, anyon ve taşıyıcıya bağlı olduğu belirtilmiştir.

2.4.3 Emülsiyon sıvı membranlar

1968 yılında Norman Li tarafından keşfedilen emülsiyon sıvı membran (ELM) ayırma sistemi üç fazdan oluşan bir prosestir. Dış faz (sürekli, kaynak veya besleme faz) ekstrakte edilecek olan çözünmüş maddeyi içermektedir. Membran faz fiziksel olarak dış ve iç fazları ayırmakta olup emülsiyon stabilitesini korumak için bir yüzey aktif madde içermektedir.

ELM sistemleri gerçekte çoklu emülsiyonlar olup, su-yağ-su (W/O/W) ve yağ-su-yağ (O/W/O) şeklinde dizayn edilebilmektedirler. W/O/W sisteminde iki sulu fazı ayıran yağ fazı sıvı membran görevini üstlenirken, O/W/O sisteminde ise iki yağ fazı ayıran su fazının membran olarak işlev görmesinden söz edilebilir. W/O/W çoklu emülsiyonunda, yağ kürecikleri küçük su küreciklerini içermektedir ve yağ kürecikleri kendi başlarına sürekli su fazında dağılmaktadırlar. Uygulamada çoğunlukla su-yağ-su (W/O/W) sistemi kullanım alanı bulmaktadır (Gürel ve Büyüküngör 2006).



Şekil 2.8 Emülsiyon sıvı membran prosesinin şematik gösterimi

2.5 Ağır Metallerin Çevresel Etkileri

Ağır metaller, su kaynaklarına, endüstriyel atıklar veya asit yağmurlarının toprağı ve dolayısıyla bilişiminde bulunan ağır metalleri çözmesi ve çözünen ağır metallerin ırmak, göl ve yeraltı sularına ulaşmasıyla geçerler. Sulara taşınan ağır metaller aşırı derecede seyrelirler ve kısmen karbonat, sülfat, sülfür olarak katı bileşik oluşturarak su tabanına çöker ve bu bölgede zenginleşirler. Sediment tabakasının adsorpsiyon kapasitesi sınırlı olduğu için suların ağır metal konsantrasyonu sürekli olarak yükselir. Ülkemizde başta tuz ihtiyacını karşıladığımız tuz gölü olmak üzere kapalı göllerimizde yeterli çevresel önlem almadığımız ve su havzalarında kontrolsüz sanayileşmeye izin verildiğinden dolayı ağır metal konsantrasyonu sürekli olarak yükselmektedir (Kahvecioğlu vd 2003).

Ağır metallerin ekolojik sistemde yayınımları dikkate alındığında doğal çevrimlerden daha çok insanın neden olduğu etkiler sebebiyle çevreye yayınımlı söz konusu olduğu görülmektedir.

Ağır metallerin çevreye yayınımlında etken olan en önemli endüstriyel faaliyetler çimento üretimi, demir çelik sanayi, termik santraller, cam üretimi, çöp ve atık çamur yakma tesisleridir. Ağır metaller endüstriyel atık suların içme sularına karışması yoluyla veya ağır metallerle kirlenmiş partiküllerin tozlaşması yoluyla da hayvan ve insanlar üzerinde etkili olur. Tablo 2.1 'de temel endüstrilerden atılan metal türleri görülmektedir (Kahvecioğlu vd 2003).

Tablo 2.1 Temel endüstrilerden atılan metal türleri

Endüstri	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Sn	Zn
Kağıt Endüstrisi	-	+	+	+	+	+	-	-
Petrokimya	+	+	-	+	+	-	+	+
Klor-Alkali Üretimi	+	+	-	+	+	-	+	+
Gübre sanayi	+	+	+	+	+	+	-	+
Demir-Çelik Sanayi	+	+	+	+	+	+	+	+
Enerji Üretim(Termik)	+	+	+	+	+	+	+	+

(+ : Atık var - : Atık yok)

Ağır metaller biyolojik proseslere katılma derecesine göre yaşamsal ve yaşamsal olmayan olarak sınıflandırılırlar. Yaşamsal olarak tanımlanan organizma yapısında belirli bir konsantrasyonda bulunmaları gerekir. Bu metaller biyolojik reaksiyonlara katılmalarından dolayı düzenli olarak besinler yoluyla alınmaları zorunludur. Örneğin bakır, hayvanlarda ve insanlarda kırmızı kan hücrelerinin ve birçok oksidasyon ve redüksiyon prosesinin vazgeçilmez parçasıdır (Kahvecioğlu vd 2003).

Buna karşın yaşamsal olmayan ağır metaller çok düşük konsantrasyonlarda dahi psikolojik yapıyı etkileyerek sağlık problemlerine yol açabilmektedir. Bu gruba en iyi örnek kükürtlü enzimlere bağlanan civadır (Duffus 1980).

2.5.1 Krom

2.5.1.1 Kromun fiziksel ve kimyasal özellikleri

Atom numarası 24, atom ağırlığı 51,996 olan krom, periyodik tablonun VI-B grubunda bulunmaktadır. Geçiş elementlerinden olup, elektronik konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$ şeklindedir (Petrucci vd 2005).

Krom "0" dan "VI" ya kadar olan yükseltgenme basamaklarının herhangi birinde bulunabilir. Bulunduğu bileşiklerde genellikle +2, +3, +6 değerlikli olmakla birlikte +1, +4, +5 değerlikli krom ihtiva eden bileşikler de vardır. $CrClO_4$ 'de krom +1, CrF_4 , $CrCl_4$, CrO_2 ve CrO_4 'te +4, CrF_5 , Na_3CrO_4 'de +5 oksidasyon basamağında bulunmaktadır (Göde 2002). Değişik oksidasyon basamaklarındaki bu krom türlerinden yalnızca Cr (III) ve Cr (VI) çevrede bulunabilecek kararlılığa sahiptir. Cr (II) kuvvetli bir indirgendir ve hava yada sulu ortamda diğer krom bileşiklerine nazaran daha hızlı bir şekilde bozular. Cr (III), daha düşük ya da yüksek oksidasyon basamaklarına

geçerken oldukça fazla enerjiye ihtiyaç duymasından dolayı oksidasyon basamağı en kararlı krom formudur. Cr (VI), oksidasyon basamakları arasında ikinci kararlı haldir ve özellikle asidik ortamlarda kuvvetli yükseltgendir. Cr (IV) ve Cr (V), doğada nadir olarak bulunur ve kararsızdırlar (Petrucci vd 2005).

Sularda Cr (VI) iyonu farklı iyon formatlarında (HCrO_4^- , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) bulunabilmektedir. pH 1-6 değerleri arasında, asidik şartlarda $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ iyonları ortamda daha fazla bulunurken, pH 6'ya yaklaştıkça HCrO_4^- iyonu ortamda daha baskın hale gelmektedir. $\text{pH} \geq 6$ olan ortamlarda ise Cr (VI)'nın tamamen CrO_4^{2-} iyonu halinde bulunmaktadır (Wen vd 2002, Stasinakis vd 2003).

2.5.1.2 Kromun insan sağlığına etkileri

Günde vücuda ortalama krom alımı 30-200 μg 'dır. Bu oranda alınan kromun toksikolojik bir etkisi yoktur ve yetişkin bir insanda günlük krom ihtiyacını karşılar. Yaklaşık olarak alınan Cr^{3+} 'ün % 0,5-3'ü vücut tarafından adsorbe edilirken Cr^{6+} 'nın sindirim sistemindeki adsorbsiyonu Cr^{3+} 'den 3-5 kat daha fazladır (Mertz 1987). Günlük alınan krom miktarı tüketilen besin maddeleri ile bağlantılıdır. Et, hububat, bakliyat ve baharatlar en iyi krom kaynağıdır. Süt ürünleri, pek çok sebze ve meyve ise az miktarda krom ihtiva eder. İnsan vücudundaki krom eksikliği, şeker hastalığı olarak kendini gösterir (Kahvecioğlu vd 2003).

Hegzavalent krom (Cr^{6+}) trivalent kroma (Cr^{3+}) göre daha toksiktir. Cr^{3+} bileşikleri kullanılan işletmelerde çalışan insanlarda kanser vakalarına rastlanmamıştır. Ayrıca Cr^{3+} ile yapılan testlerde deney hayvanları üzerinde herhangi bir negatif etki gözlenmemiştir. Ancak Cr^{6+} hücre zarından kolaylıkla geçerek Cr^{3+} 'e indirgenir. Hekzavalent kromun biyolojik etkisi bu indirgenme reaksiyonundan kaynaklanır (Kahvecioğlu vd 2003).

2.5.2 Kurşun

Kurşun insan faaliyetleri için ekolojik sisteme en çok zarar veren ilk metal olma özelliğine sahiptir. Kurşun atmosfere metal ve bileşik olarak yayıldığından ve her durumda toksik özellik taşıdığından (çalışma ortamında izin verilen sınır $0,1 \text{ mg/m}^3$) çevresel kirlilik yaratan en önemli metaldir.

Kurşunun kullanım alanlarını sıralayacak olursak kurşunlu benzin, boya, teneke kutu kapakları, kurşun-kalay alaşımli kaplar, seramik sırları, böcek ilaçları, akülerdir. Ayrıca bunların yanı sıra yiyecekler ve su da kurşun kaynağı olabilmektedir. Özellikle endüstriyel ve şehir merkezlerine yakın yerlerde yetişen yiyecekler, tahıllar, baklagiller, bahçe meyveleri ve birçok et ürünü bünyesinde normal seviyesinin üzerinde kurşun bulunmaktadır.

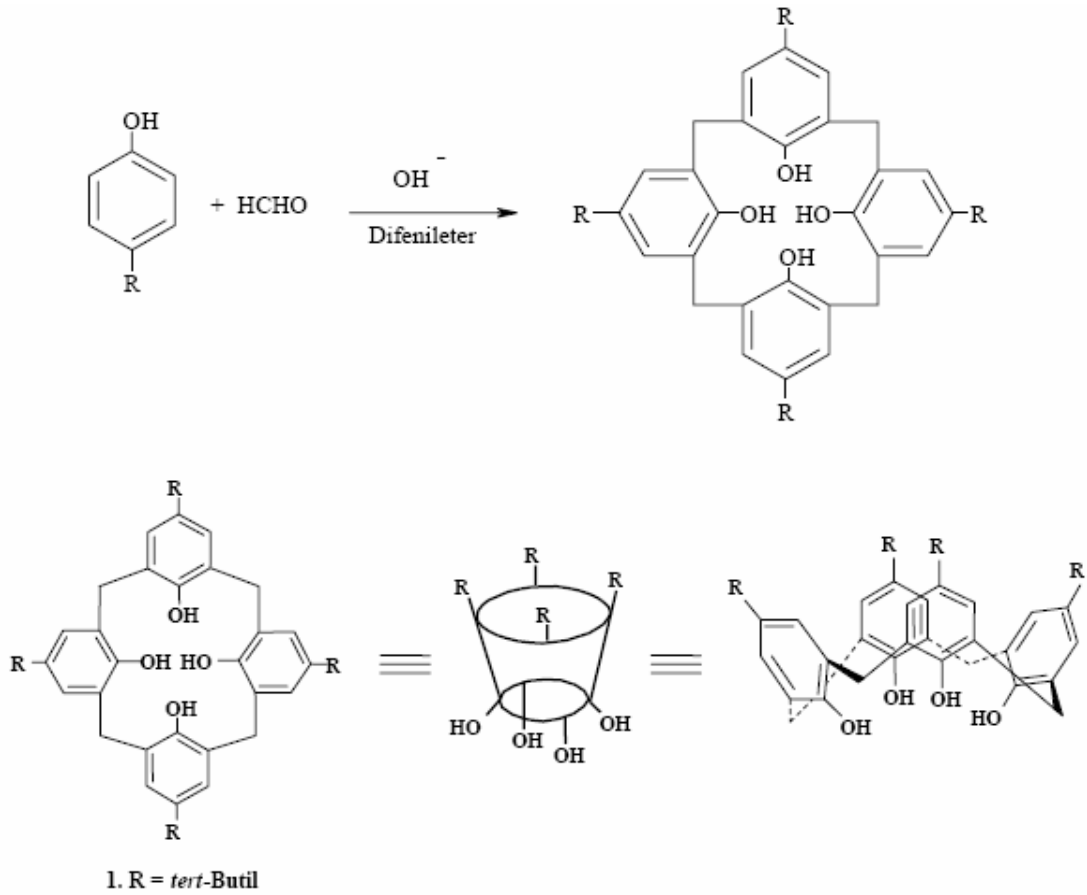
Kurşunun vücutta absorpsiyonu çocuklarda daha yüksek olmakla beraber normalde % 5 gibi düşük bir orandadır. Bu oran dahi kalsiyum ve demir gibi birçok mineralin vücut tarafından emilimini azaltmaktadır. Kurşun bir çeşit nörotoksindir ve anormal beyin ve sinir sistemi fonksiyonlarına sebep olmaktadır. Çocuklar üzerinde yapılan araştırmalarda kanda kurşun miktarı arttıkça IQ seviyesinin düştüğü tespit edilmiştir (Kahvecioğlu vd 2003).

2.5.3 Civa

Son on yıl içerisinde civa bileşiklerinin, dünyada tarımsal ve endüstriyel alanlarda yaygın bir şekilde kullanılmalarının yanında insan sağlığına vermiş olduğu zararlar büyük bir tehlike oluşturmaya başlamıştır (Katzung 1987). Civa bileşikleri gerek doğal olaylar, gerekse insan aktiviteleri sonucu hava, su, toprak olmak üzere bütün çevreye yayılmaktadır. Civa, enzimlerde bulunan kükürt atomlarına bağlanarak biyokimyasal reaksiyonları ve hücre içindeki faaliyetleri durdurur. Bunun sonucu hücreler membran görevini yapamaz hale gelir. Civanın insan vücudundaki tahribatı kalıcıdır (Gündüz 1994).

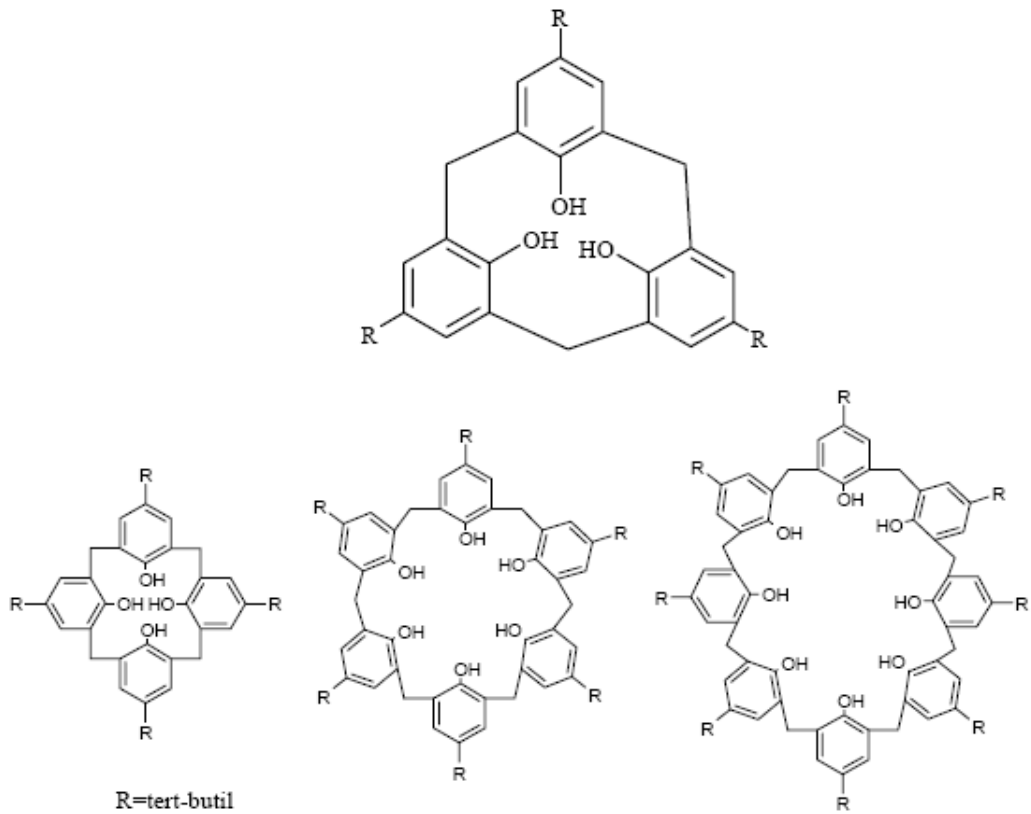
2.6 Kaliksarenler

Kaliks[n]arenler, formaldehit ile p-süstitüe fenoller arasındaki bazik ortamdaki kondensasyon reaksiyonu ile meydana getirilen, hidroksil gruplarına göre orto pozisyonundan metilen köprüleri ile birbirine bağlanmış, halkalı esnek yapıdaki oligomer bileşiklerdir (Gutsche ve Mukhukrishnan 1978). Kaliksaren ismi özellikle tetramer yapı ile anlaşıldı. Bu yapının konformasyonu “*tas* veya geniş ağızlı” bardağa benzemektedir.



Şekil 2.9 Halkalı tetramerin eldesi ve değişik yapı modelleri

Kaliks[n]aren ismi, metilen köprüleriyle halkalaşmış fenolik metasiklofanların bir grubu için kullanılır (Gutsche 1987). Kaliksarenlerin kararsız üçlü ve nispeten kararlı tetramerik kaliks[4]arenden daha büyük hacimli ve daha esnek beşli, altılı, yedili ve sekizli bilinen üyeleri de mevcuttur (Şener 2004).

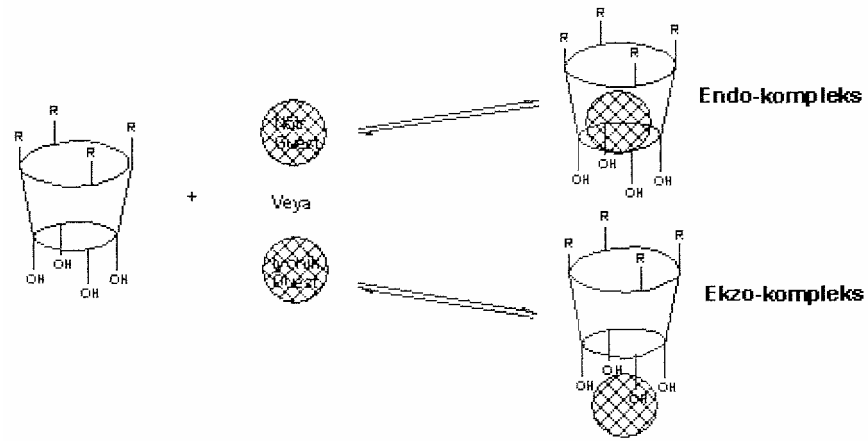


Şekil 2.10 Kaliks[n]arenler

Kaliksarenlerin en yaygın olanı tetramer, heksamer ve oktamer olanlardır. Aynı zamanda 9-20 aril halkası içeren çok daha büyük hacimli kaliksarenler izole edilmiş ve yapıları aydınlatılmıştır (Leverd vd 2000, Şener 2004).

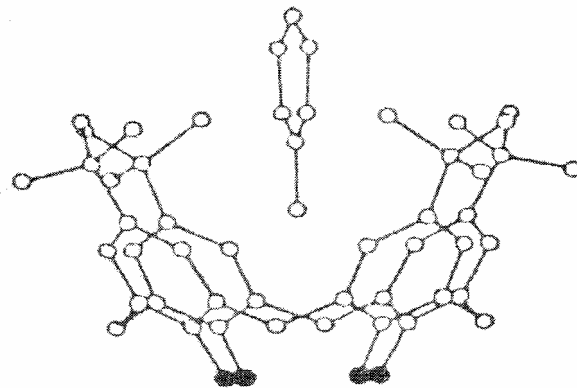
2.6.1 Molekül veya iyon taşıyıcı kaliksarenler

Kaliksarenler farklı konformasyonlara ve crown eterlerde olduğu gibi halkalı yapı ve özellikle sepet gibi boşluklara sahip olduklarından bir çok organik bileşiklerle veya iyonlarla kompleks yapabilme özelliğine sahiptirler. Bu bileşiklerin kompleksleri endo ve ekzo-kompleks şeklindedir.



Şekil 2.11 Kaliksarenlerin kompleks oluşturması

Bunlardan *p-tert*-bütilkaliks[4]aren kloroform, toluen, benzen, ksilen, anisol veya piridin ile, *p-tert*-bütilkaliks[6]aren kloroform veya metanol ile, *p-tert*-bütilkaliks[8]aren kloroform molekülleri ile moleküler kompleks vermektedir. *p-tert*-Bütilkaliks[8]aren kloroformu, atmosfer basıncında ve oda sıcaklığında tekrar geri bırakırken kaliks[6]aren 1 mmHg basınç, 257 °C sıcaklık ve 6 gün içinde bırakılmaktadır (Gutsche 1983, Gutsche ve Bauer 1985). *p-tert*-bütilkaliks[4]arenin toluenle yaptığı kompleksin x-ray kristalografik analiz sonucunda, toluen molekülünün *p-tert*-bütilkaliks[4]aren molekülünün boşluk kısmında tutunduğu gözlemlenmiştir (Andretti vd 1979).



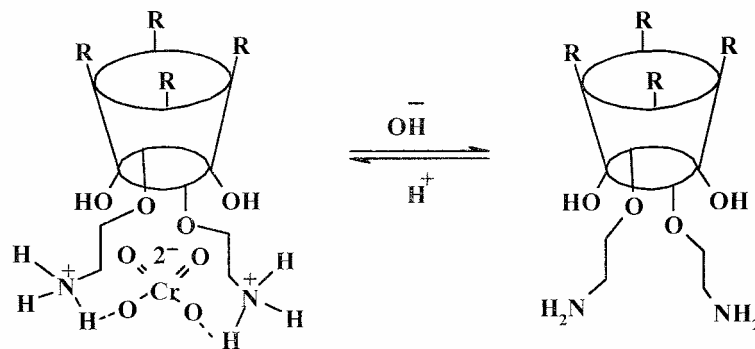
Şekil 2.12 Kaliks[4]aren ile toluen molekülünün kompleks yapısı

2.6.2 Kaliksarenlerin alkali ve geçiş metalleriyle olan kompleksleri

Chang ve grubu, *p-tert*-bütil kaliks[*n*]arenlerin fenolik oksijenlerinden amit, ester ve karboksil gruplarını bağlayarak 1A ve 2A grubu metal komplekslerini incelemiştir. Gutsche bir çalışmasında, *p*-(2-aminoetil)kaliks[4]aren-*p*-brom benzen sülfonat'ı sentezleyerek, bunun Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} ve Fe^{2+} iyonlarıyla komplekslerini incelemiştir (Şener 2004).

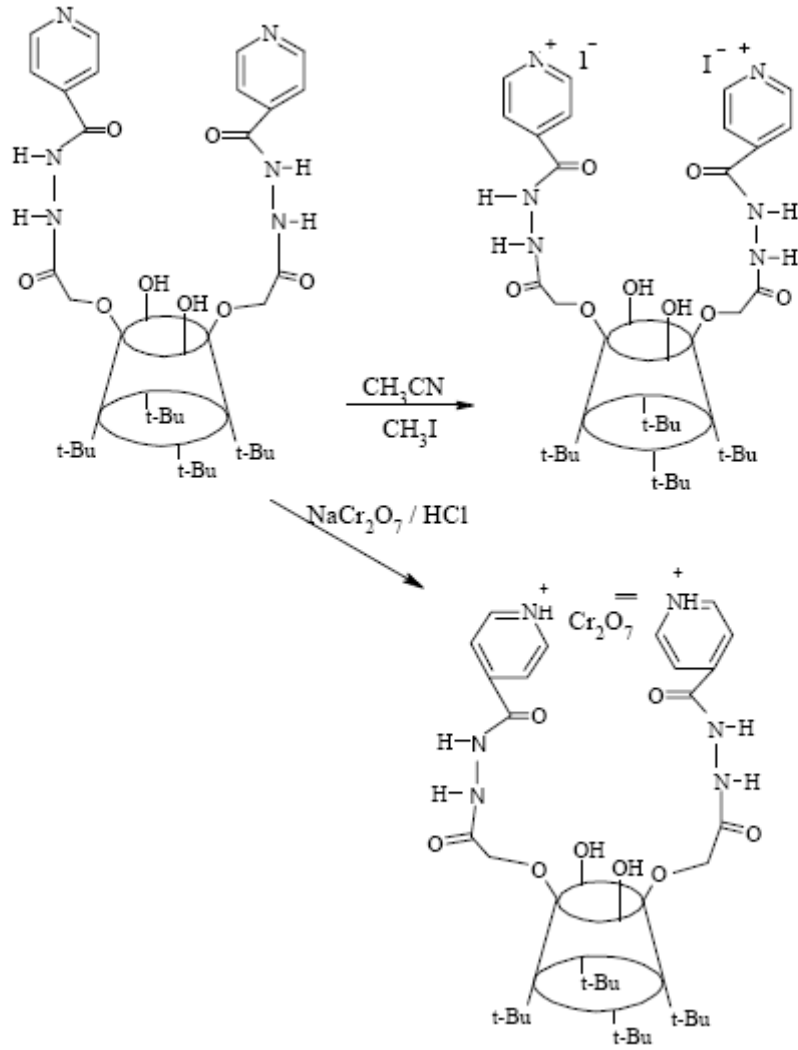
2.6.3 Kaliksarenlerin anyon kompleksleri

Kasyon kompleksleşmesi ile karşılaştırıldığında kaliksarenlerle az sayıda anyon kompleksleşme çalışmaları yapılmıştır (Yordanov vd 1999). Kaliks[4]arenin alkilamonyum türevinin protonlanmış formunu kromat ve dikromat anyonlarının sulu fazdan kloroform fazına taşınmasında etkili olduğunu göstermişlerdir (Şener 2004).



Şekil 2.13 Kaliks[4]arenin alkilamonyum türevinin kromat anyonu ile değişik pH'lardaki şematik gösterimi

Tabakçı vd. (2004), sentezledikleri *p-tert*-butilkaliks[4]arenin diasitklorür türevi ile izosiyaniti etkileştirerek elde ettikleri bu bileşikle dikromat anyonunun kompleksleşmesini incelemiştir (Şekil 2.14).



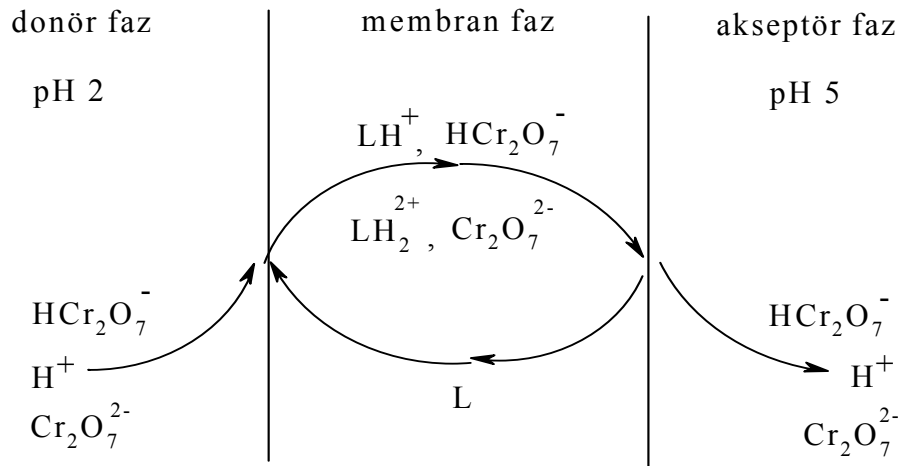
Şekil 2.14 Kaliks[4]aren türevinin dikromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) anyonu ile kompleksleşmesi

2.7 Yığın Sıvı Membran Transport Mekanizması

Sıvı membran tekniği, tek bir adımda iki proses içermektedir. İlk olarak sulu donör çözeltilerden taşıyıcı molekülleri içeren organik (membran) faza metal iyonunun ekstraksiyonu ve daha sonra da bu metal iyonunun membran fazdan akseptör faza sökülmesi adımlarından meydana gelmektedir. Tüm transport prosesleri, birbirinden bağımsız iki farklı ara yüzeyde difüzyon adımları ve kompleksleşme/dekompleksleşme reaksiyonlarının karışımından ibarettir.

Gerçekleştirilen çalışmada; Bölüm 4.1’de tanımlandığı gibi Cr^{6+} metal katyonu diğer metal katyonlarına (Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ , Ni^{2+}) göre kinetik sonuçlara dayanarak

seçimli olduğundan, Cr^{6+} metal kationunun taşınım kinetiği çeşitli parametrelere (farklı sıcaklık, karıştırma hızı, çözücü, donör ve akseptör faz pH'ları, taşıyıcı ligand derişimleri, donör faz kromat derişimleri) bağılı olarak incelenmiştir. Cr^{6+} metal kationunun transportuna ait taşınım mekanizması Şekil 2.15'de tanımlanmıştır.

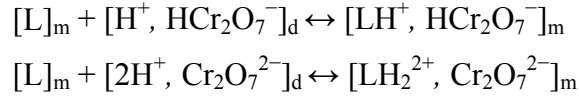


Şekil 2.15 Yığın sıvı membranlarda ortak transporta ait transport mekanizması

Şekil 2.15'de tanımlandığı gibi dikromat halindeki Cr^{6+} iyonu, asidik ortamda membran fazdaki *p-tert*-bütil kaliks[4]aren amin türevi içerisine difüze olur ve daha sonra zayıf asidik çözelti içeren akseptör faz tarafından sökölerek transport tamamlanır. Dikromat iyonları düşük pH değerlerinde amin türevlerine bağlanmakta ve daha yüksek pH değerlerinde ise sökölmetedir. Bu yüzden dikromat iyonlarının verimli ve etkili transportunun gerçekleşebilmesi için akseptör fazın pH'sının donör fazın pH'sından daha yüksek tutulması gerekmektedir (Tabakci vd 2003, Ediz vd 2004, Memon vd 2004, Yılmaz vd 2008a).

Daha öncede belirtildiği gibi dikromat iyonları sulu faz içerisinde farklı iyonik formlarda (HCrO_4^- , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) bulunmaktadır. Çok düşük konsantrasyonlarda Cr^{6+} iyonları içeren asidik sulu çözeltilerde $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ protonlanarak HCrO_4^- haline dönüşürken, zayıf asidik ortamlarda Cr^{6+} iyonları CrO_4^{2-} halinde bulunur. Bu yüzden gerçekleştirdiğimiz çalışmada $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ iyonları, asidik sulu çözeltiler içerisinde düşük konsantrasyonlarda $\text{HCrO}_4^-/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ olarak mevcut bulunmaktadır.

Taşıyıcı olarak kullandığımız *p-tert*-bütil kaliks[4]aren amin türevi taşıyıcısı ile Cr^{6+} iyonlarının solvent ekstraksiyon sonuçlarına göre metal-ligand oranı 1:1 olacak şekilde kompleks oluşturduğu literatürde mevcut bulunmaktadır (Yılmaz vd 2008b). Bu nedenle aşağıdaki denge reaksiyonlarını yazmak mümkündür.



Yukarıdaki reaksiyonlar sonucu oluşan kompleks formu, konsantrasyon gradiyentinin sonucu olarak m/a ara yüzeyinde membran boyunca akseptör faza difüzenir. m/a ara yüzeyinde, zayıf asidik şartlarda, dikromat iyonları serbest kalmakta ve katyonik taşıyıcı dekompleksleşme sonucunda tekrar nötral hale dönmektedir. Bu durum akseptör fazdaki dikromat iyonlarının varlığı spektrofotometrik tayinler ile doğrulanmıştır. Sonuç olarak nötral taşıyıcı d/m ara yüzeyinde membran boyunca geri difüze olarak döngü tekrar başlamaktadır.

Literatürde sıvı membranlar yoluyla alkali ve toprak alkali metallerin transportu üzerine hayli fazla çalışmalar (Choy vd 1974, Kirch ve Lamb 1975, Izatt vd 1984, Izatt vd 1986) yapılmasına rağmen, geçiş veya ağır metal iyonlarının seçimli ve verimli transportu üzerine nispeten daha az çalışma mevcuttur (Weiss vd 1982, Izatt vd 1987, Parham ve Shamsipur 1994, Safavi ve Rastegarzadeh 1995).

Toksik metaller, zamanımızda en zararlı çevre kirleticileri arasında yer almaktadır. Toksik metaller canlı bünyesine havadan, sudan ve özellikle de alınan besinlerden girer. Metaller, toksik ve toksik olmayanlar diye ikiye ayrılmaktadır. Toksik olanların sayısı, toksik olmayanların sayısından daha azdır. Ayrıca toksik metallere bir kısmı yer kabuğunda eser oranda bulunur, bir kısmının da tuzları suda çok az çözünür. Böylece potansiyel toksik metallerin sayısı bir hayli azalmış olur. Potansiyel toksik metallere de en yaygın olanları krom, civa ve kurşundur (Gündüz 1994).

Sıvı membran tekniği, toksik metal iyonlarının seçimli ve verimli olarak uzaklaştırılabilmesi için uygun alternatif metotlardan birisidir. Buna rağmen, en önemli toksik metallere krom, civa ve kurşun iyonlarının, sıvı membran yöntemi ile transportu üzerine yapılan çalışma sayısı oldukça azdır (Asim vd 1982, Weiss vd 1982, Raghuraman ve Wiencek 1993, Parham ve Shamsipur 1994, Upadhyay vd 1994, Alpoguz vd 2002).

Özellikle amin grubu içeren makrosiklik bileşiklerin Cr^{6+} iyonları ile ilgili ekstraksiyon ve sıvı membran transport çalışmaları son zamanlarda oldukça yaygın bir şekilde çalışılmaktadır (Yılmaz vd 2008a). Gerçekleştirmiş olduğumuz bu çalışmada taşıyıcı olarak kaliks[4]aren amin türevi kullanılarak dikromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) halinde bulunan Cr^{6+} iyonlarının taşınım kinetiği geniş bir perspektifte araştırılmıştır.

2.8 Kinetik Prosedür

Sıvı membranlardaki transport işlemine ait kinetik eşitlikler, basit teorik yaklaşımlar kullanılarak bir çok çalışmada tanımlanmıştır (Szapowska ve Naggy 1990, Szpakowska 1994a, Szpakowska 1994b, Kobya vd 1997, Szpakowska ve Naggy 1999, Demircioğlu vd 2000, Alpoğuz vd 2002). Aşağıda verdiğimiz bu basit yaklaşımların ışığı altında, sıvı membranlar yoluyla metal iyonlarının transportu, iki ard arda tersinmez I. mertebe reaksiyonların kinetik kuralına göre belirlenmiştir.



Burada C_d , C_m ve C_a sırasıyla donör, membran ve akseptör fazlardaki metal iyonu konsantrasyonlarını, k_1 ve k_2 ise yine sırasıyla membran fazına giriş ve membran fazından çıkış hız sabitlerini ifade etmektedir. Metal-tuzu iyon çiftlerinin konsantrasyonlarının zamanla değişimi, belirli zaman aralıklarında hem donör hem de akseptör fazlardan alınan numunelerin direkt olarak ölçülmesiyle elde edilmiştir.

Konsantrasyon değişimleri çok küçük olduğu için, boyutsuz R kavramını tanımlamak oldukça pratik sonuçlar vermektedir. Bu durum göz önüne alınarak her üç fazdaki değişen konsantrasyon büyüklükleri;

$$R_d = \frac{C_d}{C_{d0}} \quad R_m = \frac{C_m}{C_{d0}} \quad R_a = \frac{C_a}{C_{d0}} \quad (2.8.2)$$

Burada C_{d0} , $t=0$ anında donör fazdaki metal iyonunun başlangıç konsantrasyonudur. Eşitlik (2.8.1) ile verilen kinetik şemaya göre birbirini izleyen hız eşitlikleri;

$$\frac{dR_d}{dt} = -k_1 R_d = J_d \quad (2.8.3)$$

$$\frac{dR_m}{dt} = k_1 R_d - k_2 R_m \quad (2.8.4)$$

$$\frac{dR_a}{dt} = k_2 R_m = J_a \quad (2.8.5)$$

şeklindedir. Bu eşitlikler integre edilip tekrar düzenlendiğinde;

$$R_d = \exp(-k_1 t) \quad (2.8.6)$$

$$R_m = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)] \quad (2.8.7)$$

$$R_a = 1 - \frac{1}{k_2 - k_1} [k_2 \exp(-k_1 t) - k_1 \exp(-k_2 t)] \quad (2.8.8)$$

eşitlikleri elde edilir.

R_m değeri başlangıçta artmakta fakat daha sonra R_a 'ya dönüştükçe azalmaktadır. R_m değerinin maksimum olması durumunda (yani $dR_m/dt=0$),

$$R_m^{\max} = \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{-k_2/(k_1 - k_2)} \quad (2.8.9)$$

$$t_{\max} = \left(\frac{1}{k_1 - k_2} \right) \ln \frac{k_1}{k_2} \quad (2.8.10)$$

bağıntıları elde edilir. (2.8.6), (2.8.7) ve (2.8.8) eşitliklerinin zamana göre diferansiyeli alındığında,

$$\frac{dR_d}{dt} = -k_1 e^{-k_1 t} \quad (2.8.11)$$

$$\frac{dR_m}{dt} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} \left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} \right) \quad (2.8.12)$$

$$\frac{dR_a}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_2 - k_1} \left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} \right) \quad (2.8.13)$$

elde edilir. Eşitlik (2.8.11) ve (2.8.13)'de türev ifadeleri sıfıra eşitlenip t yerine Eşitlik (2.8.10)'daki ifade yazıldığında maximum değerler elde edilir.

$$\left. \frac{dR_d}{dt} \right|_{\max} = -k_1 \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{-k_1/(k_1 - k_2)} \equiv J_d^{\max} \quad (2.8.14)$$

$$\left. \frac{dR_a}{dt} \right|_{\max} = k_2 \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{-k_2/(k_1 - k_2)} \equiv J_a^{\max} \quad (2.8.15)$$

$$\left. \frac{dR_m}{dt} \right|_{\max} = 0 \quad (2.8.16)$$

(2.8.16) eşitliğinden de görüldüğü gibi kararlı hallerde membrandaki (R_m) metal iyonu konsantrasyonu zamanla değişmediği için maksimum membran fazına giriş (J_a^{\max}) ve membran fazından çıkış (J_d^{\max}) hızları birbirine eşit fakat mutlak değerce zıt işaretlidir (Eşitlikler (2.8.14) ve (2.8.15)). Bu durumu aşağıdaki eşitlik ile gösterebiliriz.

$$-\left. \frac{dR_d}{dt} \right|_{\max} = \left. \frac{dR_a}{dt} \right|_{\max} \quad (2.8.17)$$

Bu çalışmada, taşıyıcı olarak *p-tert*-bütil kaliks[4]aren amin türevi kullanılarak, Cr^{6+} iyonunun transport kinetiği, farklı sıcaklıklar, farklı karıştırma hızları, farklı çözücüler, farklı donör ve akseptör faz pH'ları, farklı taşıyıcı ligand derişimleri, donör faz kromat derişimleri gibi parametrelere bağlı olarak gerçekleştirilmiş ve yığın sıvı membran transport deneylerinden elde edilen kinetik veriler, yukarıda verilen eşitliklere bağlı olarak hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar için Sigma-Plot bilgisayar programı kullanılmış ve çizilen grafiklerdeki teorik eğriler non-linear Curve-fitting yapılarak elde edilmiştir.

Buna bağlı olarak; farklı parametreler ile gerçekleştirilen yığın sıvı membran transport deneylerine ait kinetik veriler alt başlıklar halinde daha sonraki bۆlmlerde sunulmuştur.

3. MATERYAL VE METOT

3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmada kullanılan tüm kimyasal maddeler Merck, Fluka, Aldrich ve Carlo Erba firmalarından temin edilmiştir.

Yıgın sıvı membran transport çalışmaları için $K_2Cr_2O_7$, $Cu(NO_3)_2$, $Hg(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$, $AgNO_3$, pikrik asit, CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, CCl_4 , NaOH, borik asit, fosforik asit ve asetik asit kullanılmıştır.

B.Robinson Asit Çözeltisinin Hazırlanması

Stok halde bulunan çözeltilerden 0,1 M CH_3COOH ve 0,1 M H_3PO_4 çözeltilerinden 1 L'lik çözelti hazırlanması için gereken miktar hesaplandı. Aynı şekilde 0,1 M ve 1 L H_3BO_3 çözeltisi hazırlamak için gerekli olan katı H_3BO_3 miktarı hesaplanarak bulundu ve CH_3COOH ve H_3PO_4 çözeltilerinin bulunduğu aynı balon jøjeye ilave edilip iyice çalkalanarak su ile litreye tamamlandı. Bu şekilde hazırlanan asit çözeltisinin pH'ı 1,5-2,0 arası olarak bulundu. Diğer istenilen pH'ları ayarlamak için ise 0,5 M NaOH çözeltisi kullanıldı.

Metal pikrat çözeltilerinin hazırlanması

Geçiş metal pikratları, 1×10^{-2} M metal nitrat tartılarak üzerine 2.5×10^{-5} M sulu pikrik asit çözeltisi ilave edilerek litreye tamamlanıp, 25 °C'de 1 saat karıştırılarak hazırlanır.

Çalışmada kullanılan diğer çözeltiler bilinen standart metotlarla hazırlanarak ayarlanmıştır.

3.2 Kullanılan Aletler

UV-visible Spektrofotometresi (Shimadzu UV-1201 V)

pH metre (WTW pH 537)

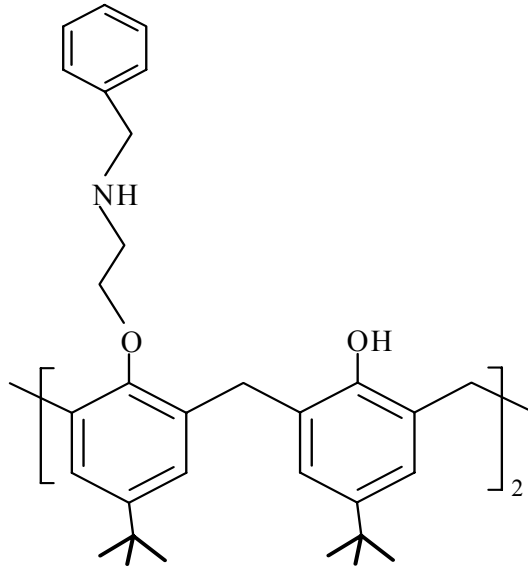
Sirkülasyonlu ve termostatlı su banyosu (Polyscience 912)

Isıtıcılı manyetik karıştırıcı (Yellow Line MST basic)

Analitik Hassas Terazî (Precisa XB 220A)

3.3 Kullanılan Ligand

Yığın sıvı membran transport çalışmalarımızda taşıyıcı olarak literatürde mevcut bulunan *p-tert*-bütil kaliks[4]aren amin türevi kullanılmış ve yapısı Şekil 3.1'de verilmiştir (Yılmaz vd 2008b).



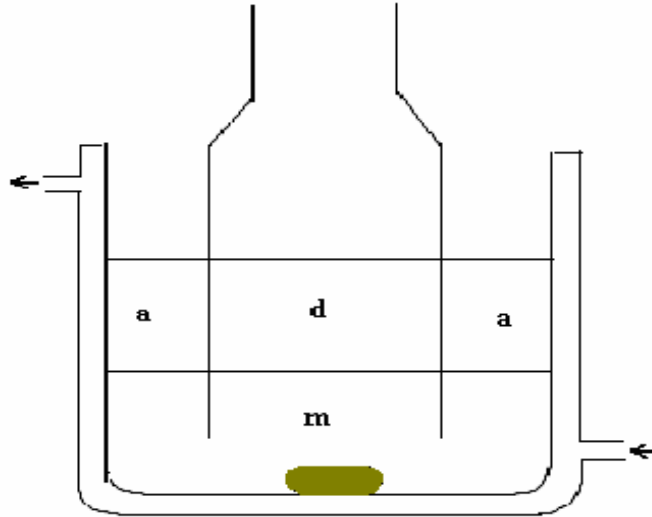
Şekil 3.1 5,11,17,23- tetra-*tert*-butil, 25,27-bis (benzilamino etoksi)-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren

3.4 Yığın Sıvı Membran Transport Çalışmaları

Dikromat iyonunun transport çalışmaları

Yığın sıvı membran transport deneyleri Şekil 3.2'de görüldüğü gibi iç içe geçmiş iki silindirik borudan ibaret olup, termostatlı su banyosunda farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Organik çözücü içerisinde çözülmüş olan taşıyıcı 1.10^{-4} M ligand çözeltisi (50 mL) sistemin alt kısmına konulmuştur. Ortadaki silindirin içine donör faz (40 mL), bu silindirin dışına ise akseptör faz (40 mL) konulmuştur.

Membran faz, 1.10^{-4} M taşıyıcı ligandın organik çözücü (deneylerimizde üç farklı çözücü, CH_2H_2 , CHCl_3 , CCl_4 kullanılmıştır) içerisinde çözünmesiyle hazırlanmıştır. Donör faz B.Robinson tamponu kullanılarak pH 2 'ye tamponlanmış 3.10^{-4} M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ çözeltisinden, akseptör faz ise yine aynı tampon ile hazırlanan pH değeri 5 olan tampondan ibarettir. Yaptığımız deneylerde farklı sıcaklıklar, karıştırma hızları, farklı çözücüler, farklı donör ve akseptör faz pH'ları, taşıyıcı ligand derişimleri, donör faz dikromat derişimleri ve farklı metal çözeltileri kullanılarak transport deneyleri gerçekleştirilmiştir. Farklı parametreler kullanarak yaptığımız deneylerde, belirli zaman aralıklarında donör ve akseptör fazlardan numuneler alınarak, dikromat konsantrasyonu spektrometrik olarak tayin edilmiştir. Her deney en az iki defa tekrarlanarak sonuçların aritmetik ortalaması alınmıştır.

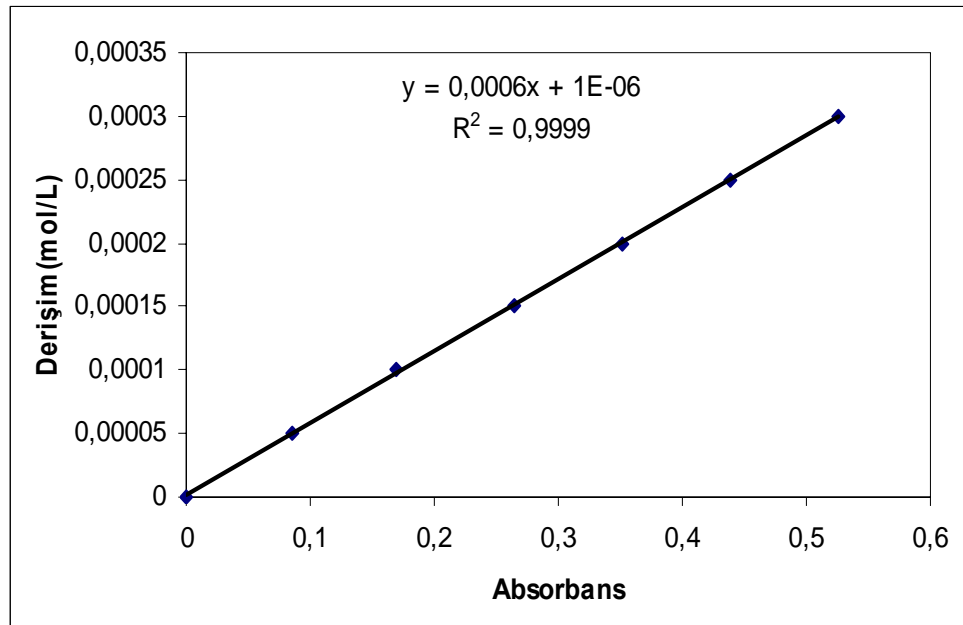


Şekil 3.2 Yığın sıvı membran transport deneyleri için kullanılan deney düzeneği
(a: akseptör faz d: donör faz m: membran faz)

Yaptığımız yığın sıvı membran transport çalışmalarında, donör ve akseptör faz numunelerinin absorbans değerlerine geçmeden önce dikromat iyonuna ait kalibrasyon grafiği oluşturmak için pH 2'deki farklı dikromat konsantrasyonlarında çözeltiler hazırlanarak pH 5'deki tampon çözeltiye karşı dikromat iyonu için maksimum dalga boyu olan 360 nm'de bu çözeltilerin absorbansları okundu. Hazırlanan farklı dikromat konsantrasyonları ile ölçülen absorbans değerleri Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1 Farklı konsantrasyonlardaki potasyum dikromat çözeltilerinin absorbands değerleri ($\lambda=360$ nm).

Konsantrasyon	Absorbans
3.0×10^{-4}	0.526
2.5×10^{-4}	0.439
2.0×10^{-4}	0.351
1.5×10^{-4}	0.264
1.0×10^{-4}	0.170
5.0×10^{-5}	0.085



Şekil 3.3 Potasyum dikromat çözeltilisine ait kalibrasyon grafiği.

Dikromat iyonunun taşınımı için gerçekleştirdiğimiz transport deneylerinde belirli zaman periyotlarında donör ve akseptör fazlardan alınan numunelerin absorbands değerleri, kalibrasyon grafiğinden bulunan $y = 6.10^{-4}x + 1.10^{-6}$ denkleminde x yerine yazılarak, donör ve akseptör fazların çeşitli zaman aralıklarında konsantrasyon değerleri hesaplanmıştır. Örneğin belirli şartlarda gerçekleştirilen transport çalışmamızda çeşitli zaman periyotlarında ölçülen donör ve akseptör fazı absorbands değerleri kalibrasyon

grafiginden bulunan denklemden x yerine yazılarak, donör ve akseptör faz için konsantrasyon değerleri hesaplanarak Tablo 3.2’de gösterilmektedir.

Tablo 3.2 *p-tert*-bütilkaliks[4]aren amin türevinin taşıyıcı olarak kullanıldığı yığın sıvı membranlarda dikromat iyonuna ait donör ve akseptör fazlardaki ölçülen absorpsiyonları ve hesaplanan konsantrasyon değerleri.

Zaman (dk)	A_d	A_a	$C_d \times 10^{-5}$ (mol/L)	$C_a \times 10^{-5}$ (mol/L)
0	0.526	0	31.7	0
30	0.338	0.059	20.4	3.64
60	0.230	0.144	13.9	8.74
90	0.154	0.228	9.34	13.8
120	0.098	0.296	5.98	17.9
150	0.060	0.352	3.70	21.2
180	0.037	0.393	2.32	23.7
210	0.021	0.424	1.36	25.5
240	0.013	0.446	0.88	26.9
270	0.007	0.460	0.52	27.7
300	0.005	0.472	0.40	28.4
330	0.003	0.477	0.28	28.7
360	0.002	0.481	0.22	29.0

Optimum şartlarımız olan donör faz: pH 2’ye tamponlanmış 3×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$; akseptör faz: pH 5’te tampon çözelti; membran faz: kloroformda çözülmüş 1×10^{-4} M taşıyıcı (*p-tert*-bütil kaliks[4]aren amin türevi), karıştırma hızı 300 rpm ve sıcaklık 298 K.

Daha sonra donör ve akseptör fazlar için bulunan konsantrasyon değerleri, sonuçlar kısmında verilen kinetik eşitliklerdeki farklı kinetik parametrelerin hesaplanmasında kullanılmıştır.

Tablo 3.2’deki A_d ve A_a sırasıyla, donör ve akseptör fazlar için belirli zaman aralıklarında ölçülen dikromat iyonunun absorpsiyon değerlerini, C_d ve C_a ise sırasıyla

donör ve akseptör fazlar için belirli zaman aralıklarında hesaplanan dikromat iyonunun konsantrasyon değerlerini göstermektedir.

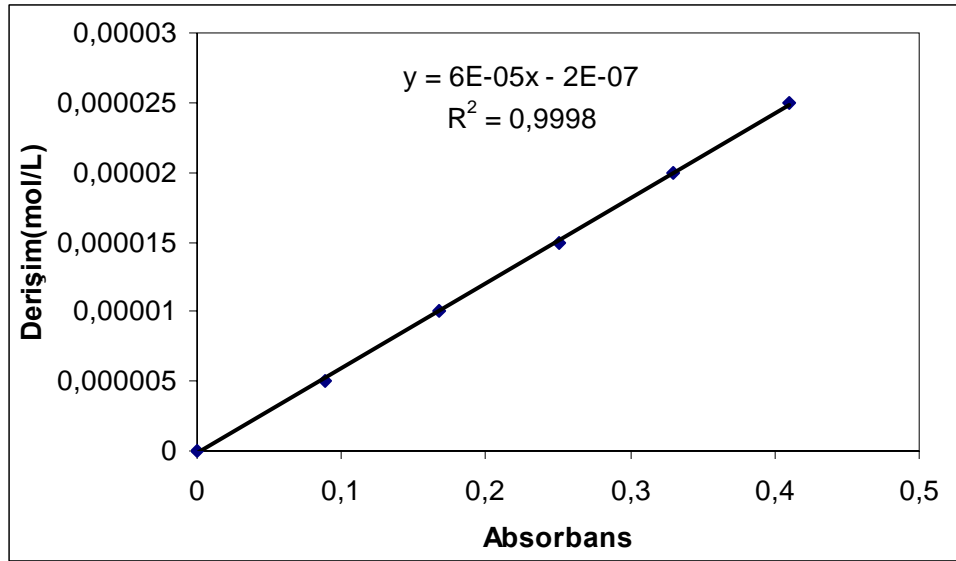
Metal-pikratların transport deneyleri

Metal pikrat transport çalışmaları için dikromat deneylerinde olduğu gibi Şekil 3.2’de sistem kullanılmıştır. Organik çözücü içerisinde çözülmüş olan taşıyıcı 1.10^{-4} M ligand çözeltisi (50 mL) sistemin alt kısmına konulmuştur. Ortadaki silindirin içine donör faz (40 mL), bu silindirin dışına ise akseptör faz (40 mL) konulmuştur.

Membran faz, 1×10^{-4} M *p-tert*-bütil kaliks[4]aren amin türevinin organik çözücü (kloroform) içerisinde çözülmesiyle hazırlandı. Donör faz 2.5×10^{-5} M metal pikrat çözeltisinden, akseptör faz ise distile sudan ibarettir. Optimum şartlarımızda gerçekleştirilen deneylerde belirli zaman aralıklarında her iki sulu fazdan numuneler alınarak, metal pikrat konsantrasyonu spektrofotometrik metot ile belirlenmiştir (Deligöz ve Yılmaz 1995). Her bir deney en az iki defa gerçekleştirilerek sonuçlar, numunelerin aritmetik ortalaması alınarak bulunmuştur.

Tablo 3.3 Farklı konsantrasyonlardaki civa-pikrat çözeltilerinin absorbans değerleri ($\lambda=376$ nm).

Konsantrasyon	Absorbans
2.5×10^{-5}	0.410
2.0×10^{-5}	0.330
1.5×10^{-5}	0.250
1.0×10^{-5}	0.167
0.5×10^{-5}	0.088



Şekil 3.4 Civa-pikrat çözeltisine ait kalibrasyon grafiği.

Dikromat çalışmalarında anlatıldığı gibi öncelikle çalıştığımız metal pikrat çözeltisinin farklı konsantrasyonlardaki çözeltileri hazırlanarak, pikratlar için maksimum dalga boyu olan 376 nm'deki absorbans değerleri ölçülerek metal pikrat iyon çiftlerine ait kalibrasyon grafikleri çizildi. Bu kalibrasyon grafiklerinden yararlanarak deneysel çalışmalarımızda bulduğumuz absorbans değerlerine karşılık gelen konsantrasyonlar bulunarak kinetik eşitliklerden faydalanarak diğer hesaplamalar yapılmıştır.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

4.1 Seçimlilik

Çalışmamızda daha önce Şekil 3.2’de tanımlanan iç içe geçmiş silindirik iki borudan ibaret olan yığın sıvı membran transport hücresinde Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} ve Cr^{6+} metal katyonlarının 25 °C’de ve 300 rpm karıştırma hızında transport deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneylerde Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ ve Pb^{2+} metal katyonlarının pikrat tuzları kullanılırken, Cr^{6+} metal katyonu için ise dikromat formu kullanılmıştır. Deneyler sonucu elde edilen kinetik veriler Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1 Sıvı membranlarda taşıyıcı olarak *p-tert*-bütil kaliks[4]aren amin türevi bileşiği kullanılarak, bazı metal katyonlarının transportuna ait kinetik veriler

Ligand	Metal	$k_1 \times 10^3$ (dk^{-1})	$k_2 \times 10^3$ (dk^{-1})	R_m^{\max}	t_{\max} (dk)	$J_d^{\max} \times 10^4$ (dk^{-1})	$J_a^{\max} \times 10^4$ (dk^{-1})
(1)	Hg^{2+}	0.10	0.21	0.2425	6744.89	-0.509	0.509
	Ag^+	0.20	0.35	0.2709	3713.33	-0.948	0.948
	Pb^{2+}	0.26	0.39	0.2954	3119.68	-1.152	1.152
	Cu^{2+}	0.30	0.48	0.2856	2611.10	-1.370	1.370
	Cr^{6+}	14.1	16.3	0.341	68.93	-55.6	55.6

Dikromat deneyleri için: donör faz: pH 2’ye tamponlanmış 3×10^{-4} M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; akseptör faz: pH 5’te tampon çözelti; membran faz: 1×10^{-4} M kloroformda çözülmüş taşıyıcı (*p-tert*-bütil kaliks[4]aren amin türevi), karıştırma hızı 300 rpm ve sıcaklık 298 K.

Metal-pikrat deneyleri için: donör faz: $2,5 \cdot 10^{-5}$ M metal-pikrat, akseptör faz: destile su, membran faz: 1×10^{-4} M kloroformda çözülmüş taşıyıcı (*p-tert*-bütil kaliks[4]aren amin türevi), karıştırma hızı 300 rpm ve sıcaklık 298 K.

Kinetik verilerden transport hızının maksimum membran giriş (k_1) ve çıkış (k_2) hız sabitlerine kuvvetli bir şekilde bağlı olduğu bulunmuştur. Tablo 4.1’den de görüldüğü gibi *p-tert*-bütil kaliks[4]aren amin türevi taşıyıcısı için Cr^{6+} iyonlarının diğer metal katyonlarına göre seçimli olduğu kinetik değerlerden anlaşılmaktadır. Optimum şartlar

olan 25 °C sıcaklık ve 300 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilen transport deneylerinde Cr^{6+} metal katyonu için maksimum membran giriş (k_1) ve çıkış (k_2) hız sabitleri ve maksimum membran giriş (J_d^{\max}) ve çıkış (J_a^{\max}) hız değerlerinin diğer metal katyonlarına göre oldukça büyük olması, Cr^{6+} metal katyonlarının seçimli olduğunu açıkça ortaya koymaktadır.

Daha öncede vurgulandığı gibi özellikle amin grubu içeren makrosiklik bileşiklerin Cr^{6+} metal katyonu ile kolaylıkla kompleks oluşturmaları sonucunda solvent ekstraksiyon ve sıvı membran transport çalışmalarında transport verimliliğinin yüksek olması beklenen bir durumdur. Elde edilen kinetik sonuçlara dayanarak çalışmaların bundan sonraki aşamalarında Cr^{6+} metal katyonunun diğer parametrelere (farklı sıcaklık, karıştırma hızı, çözücü, donör ve akseptör faz pH'ları, taşıyıcı ligand derişimleri, donör faz kromat derişimleri) bağlı olarak yığın sıvı membran transport çalışmaları gerçekleştirilmiş ve kinetik sonuçlar detaylı olarak verilmiştir.

4.2 pH Etkisi

Krom bileşikleri değişik oksidasyon basamaklarına sahip olmasına rağmen krom türlerinden yalnızca Cr (III) ve Cr (VI) çevrede bulunabilecek kararlılığa sahiptir. Cr (VI) iyonu farklı iyon formatlarında (HCrO_4^- , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) bulunmakta ve asidik şartlarda $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ iyonları ortamda daha fazla bulunmaktadır. Bu nedenle, asidik ortamda donör fazda bulunan dikromat iyonlarının transport verimliliği üzerine pH'nın etkisinin araştırılması önemli bir parametredir. Donör fazda $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ halinde bulunan Cr^{6+} iyonlarının farklı pH'larda yığın sıvı membranlar yoluyla taşınımı için gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen kinetik sonuçlar Tablo 4.2'de verilmiştir. Tablo 4.2'de elde edilen değerlerden anlaşılacağı üzere Cr^{6+} iyonlarının transportu, donör fazın pH'sının değişiminden oldukça fazla etkilenmektedir. Çalışmamızda donör fazın pH aralığı 2-4 olarak belirlenmiş ve akseptör fazın pH'sı 5 olarak seçilmiştir. Tablo 4.2'deki sonuçlardan en yüksek transport verimliliğine pH 2'de ulaşılmış ve bu durum maksimum membran giriş (k_1) ve çıkış (k_2) hız sabitleri, maksimum membran giriş (J_d^{\max}) ve çıkış (J_a^{\max}) hız değerlerinin en yüksek değerleri almasından anlaşılmaktadır. Daha yüksek pH'larda, *p-tert*-bütilkaliks[4]aren amin türevi taşıyıcısının d/m ara yüzeyindeki protonlanması tam olarak tamamlanamadığından transport hızında azalma görülmektedir (Yılmaz vd 2008a). Bu nedenle Cr^{6+} iyonları ile gerçekleştirilen yığın

sıvı membran transport çalışmalarında donör faz için optimum pH 2 olarak belirlenmiştir.

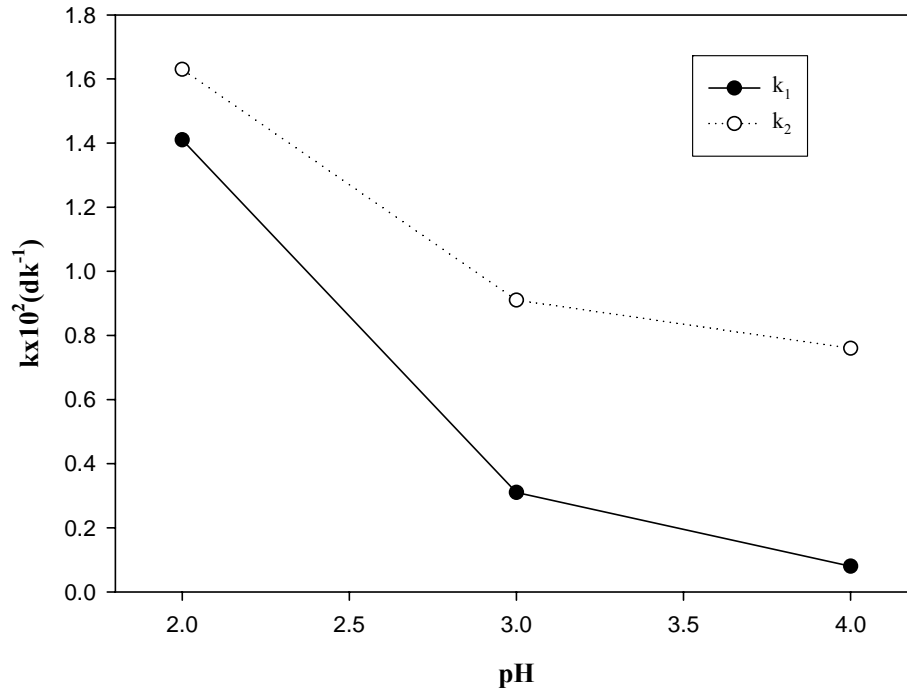
Yığın sıvı membran transport çalışmalarında metal katyonlarının, anyonların ve değişik türlerin taşınımında donör ve akseptör fazların pH'larının farklı olması temel bir gerekliliktir. Bu nedenle gerçekleştirilen çalışmada dikromat iyonlarının taşınımında donör fazın pH değişiminin etkisi incelenirken akseptör fazın pH'sı sabit olarak alınmıştır. Elde edilen kinetik sonuçlara dayanarak, d/m ara yüzeyindeki en iyi kompleksleşme adımının pH 2'de gerçekleştiği rahatlıkla söylenebilir.

Tablo 4.2 Farklı donör faz pH'larında Cr^{6+} taşınımı için kinetik parametreler

Donor faz pH'sı	$k_1 \times 10^2$ (dk ⁻¹)	$k_2 \times 10^2$ (dk ⁻¹)	R_m^{max}	t_{max} (dk)	$J_d^{max} \times 10^3$ (dk ⁻¹)	$J_a^{max} \times 10^3$ (dk ⁻¹)
2	1.41	1.63	0.341	68.93	-5.56	5.56
3	0.31	0.91	0.1932	180.34	-1.76	1.76
4	0.08	0.76	0.0822	327.64	-0.63	0.63

Donör faz: pH 2-4 'e tamponlanmış 3×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$; Akseptör faz: pH 5'te tampon çözelti; membran faz: 1×10^{-4} M kloroformda çözülmüş taşıyıcı (*p-tert*-bütil kaliks[4]aren amin türevi), karıştırma hızı 300 rpm ve sıcaklık 298 K.

Donör fazda bulunan dikromat iyonlarının taşınımı üzerine pH'nın etkisi Şekil 4.1'de maksimum membran giriş (k_1) ve çıkış (k_2) hız sabitlerine karşı pH değişimiyle verilmiştir. Şekil 4.1'den de anlaşılacağı gibi, donör fazın pH'sı arttıkça, maksimum membran giriş (k_1) ve çıkış (k_2) hız sabitlerinin azaldığı görülmektedir. Bu durum yığın sıvı membran transport çalışmalarında donör fazın pH'sının önemli bir faktör olduğunu ortaya koymaktadır.



Şekil 4.1 Donör fazın farklı pH'larının hız sabitlerine etkisi

Çalışmanın diğer aşamasında yığın sıvı membranlar yoluyla dikromat iyonlarının taşınımı üzerine akseptör fazın pH'sının etkisi araştırıldı. Gerçekleştirilen çalışmalarda akseptör fazın pH aralığı 2-6 olarak alınırken, donör faz için optimum pH olarak 2 seçilmiştir. Deneyler sonucunda elde edilen kinetik sonuçlar Tablo 4.3'de verilmiştir. Tablodaki deneysel sonuçlar akseptör fazın pH'sının 5 olması durumunda en yüksek transport hızının elde edildiğini göstermiştir. Akseptör faz için düşük pH aralığında (2-4) transport verimi pH 5 değerine göre daha düşüktür. pH 6 değerinde ise maksimum membran giriş (J_d^{\max}) ve çıkış (J_a^{\max}) hızları için daha düşük değerler elde edilmiştir. Ayrıca Tablo 4.2 ve 4.3'de elde edilen kinetik değerler, Cr^{6+} iyonlarının taşınımında donör ve akseptör fazların pH'larının önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Tablo 4.2 ve 4.3'de elde edilen sonuçların, daha önce literatürde mevcut olan çalışmaların sonuçlarıyla da oldukça uyumlu olduğu görülmüştür (Saf vd 2006, Yılmaz vd 2008a).

Deneysel çalışmalar sonucunda, dikromat iyonlarının taşınımı için akseptör fazın pH değerinin, donör fazın pH değerinden daha yüksek tutulması gerektiği sonucu rahatlıkla söylenebilir. Bu sonuçlara dayanarak, Cr^{6+} iyonlarının yığın sıvı membranlar yoluyla

taşıyıcı çalışmalarında diğer parametrelerde (farklı sıcaklık, çözücü, karıştırma hızı, vb.) akseptör fazın optimum pH'sı 5 olarak seçilmiştir.

Tablo 4.3 Farklı akseptör faz pH'larında Cr^{6+} taşıyıcı için kinetik sonuçlar

Akseptör Faz pH'sı	$k_1 \times 10^2$ (dk ⁻¹)	$k_2 \times 10^2$ (dk ⁻¹)	R_m^{max}	t_{max} (dk)	$J_d^{max} \times 10^3$ (dk ⁻¹)	$J_a^{max} \times 10^3$ (dk ⁻¹)
2	0.95	0.22	0.7386	248.57	-0.90	0.90
3	1.33	0.34	0.6242	136.63	-2.15	2.15
4	1.34	0.74	0.4805	98.97	-3.56	3.56
5	1.41	1.63	0.341	68.93	-5.56	5.56
6	1.43	1.58	0.3497	66.50	-5.52	5.52

Donör faz: pH 2'ye tamponlanmış 3×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$; Akseptör faz: pH 2-6'da tampon çözelti; membran faz: 1×10^{-4} M kloroformda çözülmüş taşıyıcı (*p-tert*-bütil kaliks[4]aren amin türevi), karıştırma hızı 300 rpm ve sıcaklık 298 K.

4.3 Sıcaklık Etkisi

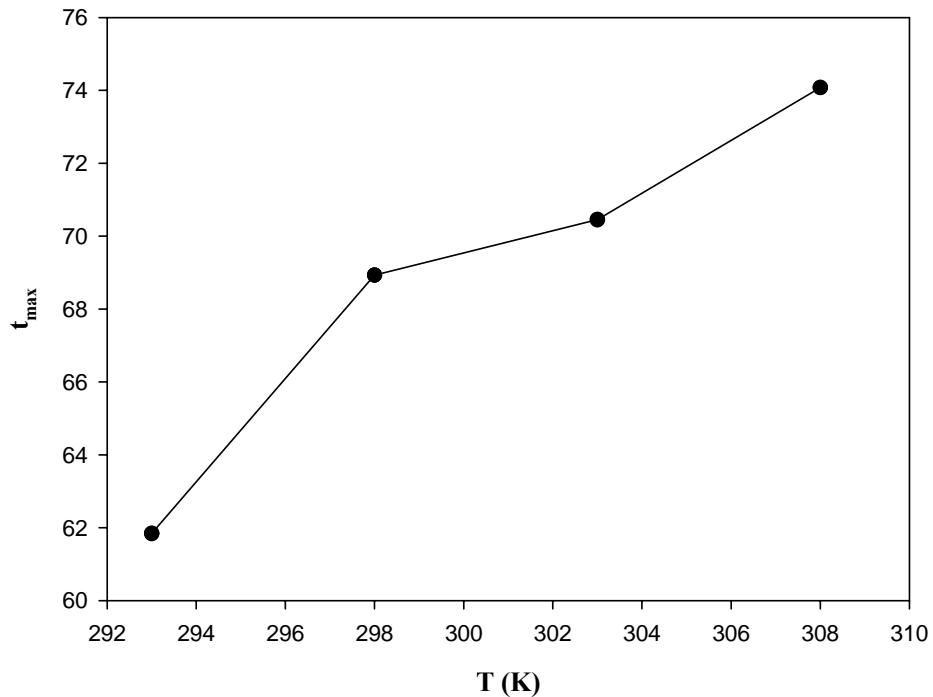
Cr^{6+} iyonu için *p-tert*-bütil kaliks[4]aren amin türevi taşıyıcısı ile farklı sıcaklıklarda (293 K, 298 K, 303 K, 308 K) gerçekleştirilen transport deneyleri sonucunda elde edilen k_1 , k_2 , t_{max} , R_m^{max} , J_d^{max} ve J_a^{max} kinetik parametreleri Tablo 4.4'de verilmiştir. Deneysel veriler, sıcaklığın yükseltilmesi veya azaltılmasının hız sabitinin büyüklüğünü belirgin bir şekilde değiştirdiğini göstermiştir. Bu nedenle sıcaklığın hız üzerine etkisi, hız sabitleri üzerinden yorumlanır. Genel olarak, sıcaklık ile hızın değişimi doğrusal olarak değişmektedir. Fakat kompleks tepkimelerinin hızları üzerine sıcaklığın etkisi ile ilgili bu değerlendirmeyi yapmak mümkün değildir. Bu tepkimelerin hızları, mekanizmalarında yer alan basit tepkimelerin hızlarına bağlıdır (Saçak 2002). Tablo 4.4 'de verildiği gibi sıcaklığın artmasıyla, maksimum membran giriş (k_1) ve çıkış (k_2) hız sabitleri ve maksimum membran giriş (J_d^{max}) ve çıkış (J_a^{max}) hızları azalmaktadır. Yapılan tüm çalışmalarda R_m^{max} değerlerinden ziyade t_{max} sürelerinin, sıcaklık ve diğer etkilerle (karıştırma hızı, çözücü, donör ve akseptör faz pH'ları, taşıyıcı ligand derişimleri, donör faz kromat derişimleri) değişim göstermesi sıvı membran transport olayında önemli bir faktör olduğunu göstermektedir. Tablo 4.4'de hesaplanan t_{max}

süreleri sıcaklığın yükselmesiyle artmaktadır. Bu durum ise, sıcaklık azaldıkça taşıyıcı ligand ile Cr^{6+} iyonunun daha kısa sürede kompleks oluşturacağını göstermektedir. Bu durum *p-tert*-bütil kaliks[4]aren amin türevi taşıyıcısı için t_{\max} süreleri ile sıcaklık değişimini veren grafikten kolaylıkla anlaşılmaktadır. (Şekil 4.2)

Tablo 4.4 Sıvı membranlarda taşıyıcı olarak *p-tert*-bütil kaliks[4]aren amin türevi bileşiği kullanılarak, farklı sıcaklıklarda Cr^{6+} iyonu için elde edilen kinetik veriler.

Sıcaklık (K)	$k_1 \times 10^2$ (dk ⁻¹)	$k_2 \times 10^2$ (dk ⁻¹)	R_m^{\max}	t_{\max} (dk)	$J_d^{\max} \times 10^3$ (dk ⁻¹)	$J_a^{\max} \times 10^3$ (dk ⁻¹)
293	1.50	1.74	0.340	61.84	-5.93	5.93
298	1.41	1.63	0.341	68.93	-5.56	5.56
303	1.37	1.47	0.354	70.45	-5.22	5.22
308	1.33	1.37	0.362	74.08	-4.96	4.96

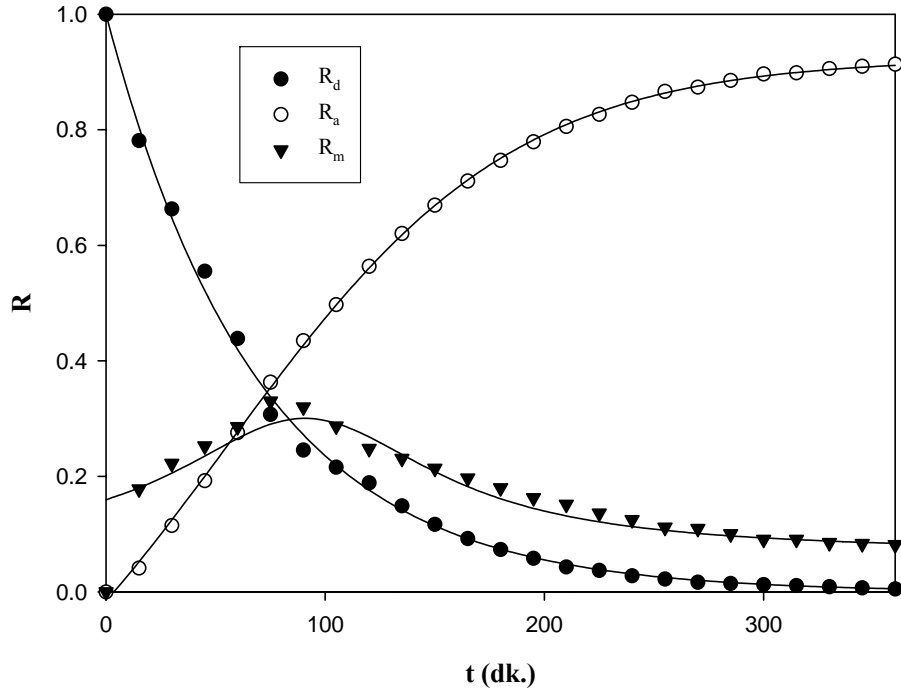
Donör faz: pH 2'ye tamponlanmış 3×10^{-4} M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; Akseptör faz: pH 5'te tampon çözelti; membran faz: 1×10^{-4} M kloroformda çözülmüş taşıyıcı (*p-tert*-bütil kaliks[4]aren amin türevi), karıştırma hızı 300 rpm ve sıcaklıklar 293-308 K.



Donör faz: pH 2'ye tamponlanmış 3×10^{-4} M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; Akseptör faz: pH 5'te tampon çözelti; membran faz: 1×10^{-4} M kloroformda çözülmüş taşıyıcı (*p-tert*-bütil kaliks[4]aren amin türevi), karıştırma hızı 300 rpm ve sıcaklıklar 293-308 K.

Şekil 4.2 *p-tert*-bütil kaliks[4]aren amin türevi taşıyıcısı için sıcaklığa karşı t_{\max} grafiği.

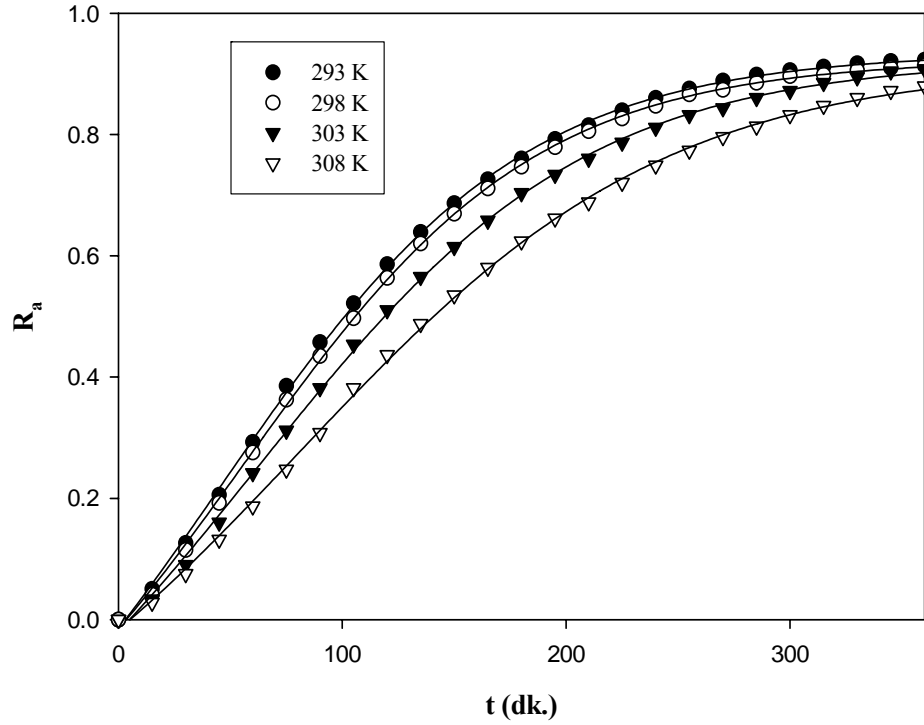
Ayrıca *p-tert*-bütil kaliks[4]aren amin türevi taşıyıcısı için 25 °C'deki donör, membran ve akseptör fazlardaki Cr^{6+} iyonu konsantrasyonlarının zamanla değişim grafiği Şekil 4.3'de verilmiştir. Bu grafikten de anlaşılacağı gibi, R_d zamanla üstel olarak azalırken, R_a zamanla üstel olarak artar. R_m ise, başlangıçta artarak bir maksimum gösterdikten sonra azalmaktadır.



Donör faz: pH 2'ye tamponlanmış 3×10^{-4} M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; Akseptör faz: pH 5'te tampon çözelti; membran faz: 1×10^{-4} M kloroformda çözülmüş taşıyıcı (*p-tert*-bütil kaliks[4]aren amin türevi), karıştırma hızı 300 rpm ve sıcaklık 298 K.

Şekil 4.3 Sıvı membranlarda taşıyıcı olarak *p-tert*-bütil kaliks[4]aren amin türevi bileşiği kullanılarak Cr^{6+} metal kationunun donör, membran ve akseptör fazlardaki konsantrasyonlarının zamanla değişimi

p-Tert-bütil kaliks[4]aren amin türevi taşıyıcısı için farklı sıcaklıklardaki (293-308 K) transport deneylerine ait, zaman ile akseptör fazdaki Cr^{6+} iyonunun konsantrasyon değişim grafiği Şekil 4.4'de verilmiştir. Şekil 4.4 incelendiğinde teorik ve deneysel veriler arasında iyi bir uyum olduğu gözlenmektedir. Grafiklerden de anlaşılacağı üzere, en yüksek transport verimine 293 K'de, en düşük transport verimine ise 308 K'de ulaşıldığı görülmektedir.

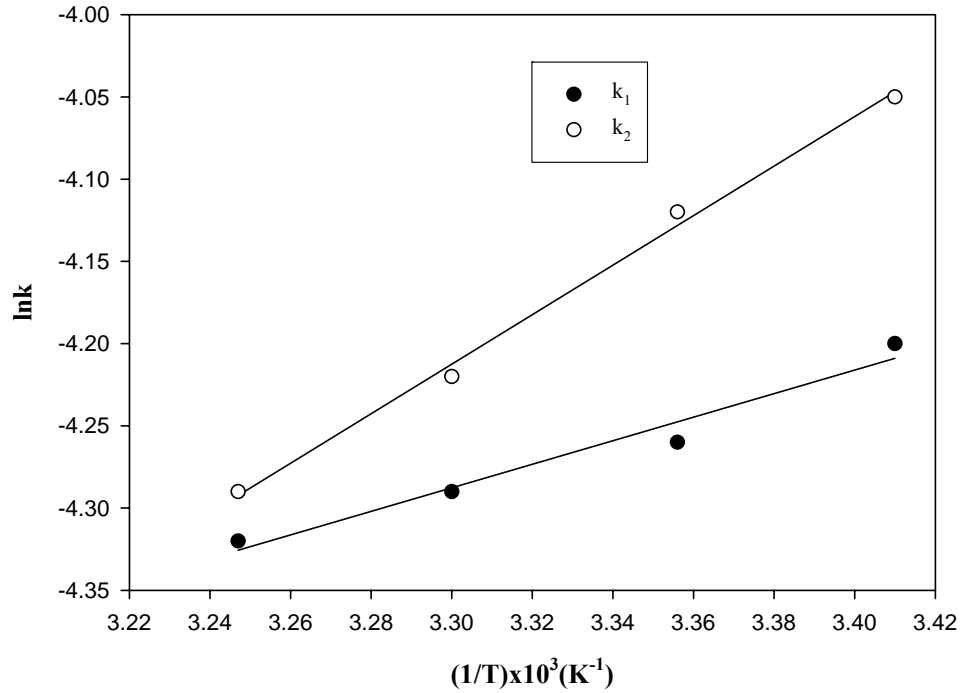


Şekil 4.4 Sıvı membranlarda *p-tert*-bütil kaliks[4]aren amin türevi taşıyıcısı kullanılarak, farklı sıcaklıklarda akseptör fazdaki Cr^{6+} iyonu konsantrasyonlarının zamanla değişim grafiği (Semboller deneysel verileri göstermektedir. Düz çizgi, teorik olarak curve-fitting programıyla bulunmuştur).

Donör faz: pH 2'ye tamponlanmış 3×10^{-4} M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; Akseptör faz: pH 5'te tampon çözelti; membran faz: 1×10^{-4} M kloroformda çözülmüş taşıyıcı (*p-tert*-bütil kaliks[4]aren amin türevi), karıştırma hızı 300 rpm ve sıcaklıklar 293-308 K.

Cr^{6+} iyonunun transportu için elde edilen kinetik parametreler üzerine sıcaklığın etkisi, Tablo 4.4'de verildiği gibi çok etkilidir. Bu nedenle aktivasyon enerjisi değerlerinin hesaplanması oldukça önem taşımaktadır. Arrhenius tarafından verilen denklem aşağıda Eşitlik 4.3.1 ile tanımlanmıştır. Aktivasyon enerjisi (E_a) değerleri, Şekil 4.5'de maksimum membran giriş (k_1) ve çıkış (k_2) hız sabitlerine karşılık $1/T$ değerlerinin grafiğe geçirilerek elde edilen doğrunun eğiminden hesaplanmıştır.

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (4.3.1)$$



Şekil 4.5 *p-tert*-bütil kaliks[4]aren amin türevi taşıyıcı için farklı sıcaklıklardaki Arrhenius grafiği.

Şekil 4.5'deki çizilen grafikten elde edilen doğruların eğiminden yararlanılarak difüzyon kontrollü gerçekleştiği düşünülen reaksiyonların ilk adımı için aktivasyon enerjisi değeri (E_{a1}) -5.94 kJ/mol olarak bulunurken, ikinci adımı için aktivasyon enerjisi değeri (E_{a2}) -12.51 kJ/mol olarak bulunmuştur. Hız sabitleri üzerine sıcaklığın çok kuvvetli bir etkisi olması yüzünden, difüzyon kontrollü prosesler için aktivasyon enerjisi (E_a) değerleri oldukça düşük, kimyasal kontrollü prosesler için ise oldukça yüksektir (Lazarova ve Boyadzhiev 1993, Kobya vd 1997). Bu nedenle herhangi bir proses için elde edilen aktivasyon enerjisi (E_a) değerleri, o prosesin kimyasal veya difüzyon yoluyla gerçekleşen bir reaksiyon olduğunu tayin eden hız-kontrol basamağıdır. Literatürde de belirtildiği gibi, difüzyon kontrollü proseslerde aktivasyon enerjisi değerleri 40 kJ/mol'den küçüktür (Lazarova ve Boyadzhiev 1993). Bu çalışmada *p-tert*-bütil kaliks[4]aren amin türevi taşıyıcısı için Cr^{6+} transportu işlemi sonucu bulunan ilk basamak için aktivasyon enerjisi değeri (E_{a1}) ve ikinci basamağı için aktivasyon enerjisi değeri (E_{a2}) değerleri 40 kJ/mol'den küçüktür. Elde edilen değerler *p-tert*-bütil kaliks[4]aren amin türevi taşıyıcısı kullanılarak gerçekleştirilen Cr^{6+} iyonu transport prosesinin, difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir.

4.4 Taşıyıcı Ligand ve Donör Faz Dikromat Konsantrasyonlarının Etkisi

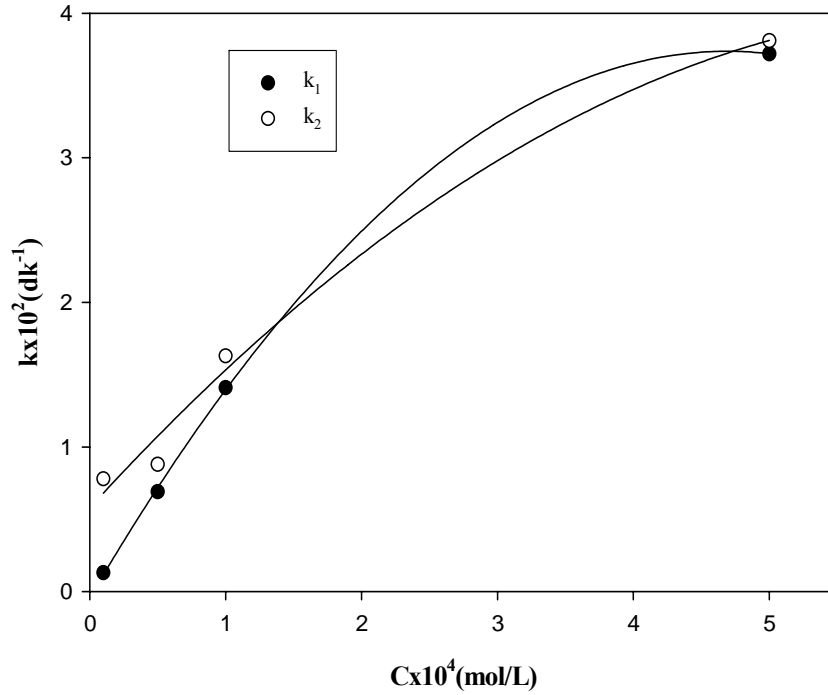
Sıvı membran transport çalışmalarında, organik fazda bulunan taşıyıcı konsantrasyonunun transport hızına olan etkisi oldukça önemlidir. Bu nedenle gerçekleştirilen çalışmalarda 25 °C sıcaklıkta ve 300 rpm karıştırma hızında *p-tert*-bütil kaliks[4]aren amin türevi taşıyıcısının dört farklı konsantrasyonlarındaki çözeltileri hazırlandı. Çalışmalarda taşıyıcı ligand konsantrasyon değerleri, 1×10^{-5} , 5×10^{-5} , 1×10^{-4} ve 5×10^{-4} M olarak seçilirken donör fazdaki dikromat konsantrasyonu 3×10^{-4} M olarak alınmıştır. Hesaplanan kinetik parametreler Tablo 4.5’de verilmiştir. Tablo 4.5’den de anlaşılacağı üzere, taşıyıcı ligand derişimi/donör fazdaki dikromat derişimi oranının artmasıyla dikromat iyonlarının transport verimliliğinin de arttığı gözlenmektedir. Özellikle bu orandaki artış ile membran fazına giriş (k_1) ve çıkış (k_2) hız sabitleri artmakta ve t_{\max} değerleri azalmaktadır.

Tablo 4.5 Yığın sıvı membranlarda taşıyıcı olarak *p-tert*-bütil kaliks[4]aren amin türevi bileşiği kullanılarak, farklı taşıyıcı konsantrasyonlarında Cr^{6+} iyonu için elde edilen kinetik veriler. ($[\text{L}]/[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$: Taşıyıcı ligand derişimi/Donör fazdaki dikromat derişimi)

$[\text{L}]/[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$	$k_1 \times 10^2$ (dk ⁻¹)	$k_2 \times 10^2$ (dk ⁻¹)	R_m^{\max}	t_{\max} (dk)	$J_d^{\max} \times 10^3$ (dk ⁻¹)	$J_a^{\max} \times 10^3$ (dk ⁻¹)
0.0333	0.13	0.78	0.1144	275.40	-0.90	0.90
0.1666	0.69	0.88	0.3229	127.95	-2.85	2.85
0.3333	1.41	1.63	0.341	68.93	-5.56	5.56
1.6666	3.72	3.81	0.3636	26.55	-13.85	13.85

Donör faz: pH 2 ‘ye tamponlanmış 3×10^{-4} M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; Akseptör faz: pH 5’te tampon çözelti; membran faz: 1×10^{-5} - 5×10^{-4} M kloroformda çözülmüş taşıyıcı (*p-tert*-bütil kaliks[4]aren amin türevi), karıştırma hızı 300 rpm ve sıcaklık 298 K.

Ayrıca farklı taşıyıcı konsantrasyonlarının hız sabitlerine olan etkisini yine daha açık bir şekilde ortaya koymak amacıyla k-C grafiği aşağıda verilmiştir. Şekil 4.6’da görüldüğü gibi, membran giriş (k_1) ve çıkış (k_2) hız sabitleri, 1×10^{-5} - 5×10^{-4} M konsantrasyon aralığında taşıyıcı konsantrasyonunun artmasıyla artmaktadır.



Şekil 4.6 Taşıyıcının farklı konsantrasyonlarında hız sabitlerinin değişimi

Gerçekleştirilen yığın sıvı membran transport çalışmalarında dikromat konsantrasyonunun etkisini incelemek amacıyla üç değişik konsantrasyonda deneyler yapılmıştır. Deneylerde donör fazdaki dikromat konsantrasyon değerleri 1.5×10^{-4} , 3×10^{-4} ve 6×10^{-4} M olarak seçilirken taşıyıcı ligand derişimi 1×10^{-4} M olarak alınmıştır. Hesaplanan kinetik parametreler Tablo 4.6'da verilmiştir. Hesaplanan kinetik parametrelerden, maksimum membran giriş (k_1) ve çıkış (k_2) hız sabitleri ile maksimum membran giriş (J_d^{\max}) ve çıkış (J_a^{\max}) hızlarının donör fazdaki dikromat derişimi/ taşıyıcı ligand derişimi oranının artmasıyla arttığı ve t_{\max} sürelerinin de azaldığı görülmektedir. Yine tablodaki sonuçlardan en yüksek transport verimliliğine bu oranının en yüksek olduğu yani $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]/[\text{L}]=6$ değerinde ulaşılmıştır.

Elde edilen sonuçlardan, donör fazdaki dikromat konsantrasyonunun artmasıyla, d/m ve m/a ara yüzeylerinde gerçekleşen difüzyon kontrollü reaksiyonların her iki adımında da transport hızlarının arttığı gözlemlenmiştir (Yılmaz vd 2008a).

Tablo 4.6 Donör fazın farklı dikromat konsantrasyonlarında Cr^{6+} taşınımı için kinetik parametreler ($[Cr_2O_7^{2-}]/[L]$: Donör fazdaki dikromat derişimi/ Taşıyıcı ligand derişimi)

$[Cr_2O_7^{2-}]/[L]$	$k_1 \times 10^2$ (dk ⁻¹)	$k_2 \times 10^2$ (dk ⁻¹)	R_m^{max}	t_{max} (dk)	$J_d^{max} \times 10^3$ (dk ⁻¹)	$J_a^{max} \times 10^3$ (dk ⁻¹)
1.5	0.78	0.53	0.4398	154.41	-0.23	0.23
3	1.41	1.63	0.341	68.93	-5.56	5.56
6	1.56	1.79	0.3427	59.85	-6.13	6.13

Donör faz: pH 2'ye tamponlanmış $1.5-6 \times 10^{-4}$ M $K_2Cr_2O_7$; Akseptör faz: pH 5'te tampon çözelti; membran faz: 1×10^{-4} M kloroformda çözünmüş taşıyıcı (*p-tert*-bütil kaliks[4]aren amin türevi), karıştırma hızı 300 rpm ve sıcaklık 298 K.

4.5 Karıştırma Hızı Etkisi

Yığın sıvı membran proseslerinde transport hızı üzerine karıştırma hızının etkisi çok önemlidir. Gerçekleştirilen çalışmada *p-tert*-bütil kaliks[4]aren amin türevi taşıyıcısı için üç farklı karıştırma hızında (100, 200 ve 300 rpm) Cr^{6+} iyonları ile transport deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu nedenle 25 °C'de gerçekleştirilerek elde edilen kinetik parametreler Tablo 4.7'de verilmiştir.

Tablo 4.7 Sıvı membranlarda taşıyıcı olarak *p-tert*-bütil kaliks[4]aren amin türevi bileşiği kullanılarak, farklı karıştırma hızlarında Cr^{6+} iyonu için elde edilen kinetik veriler.

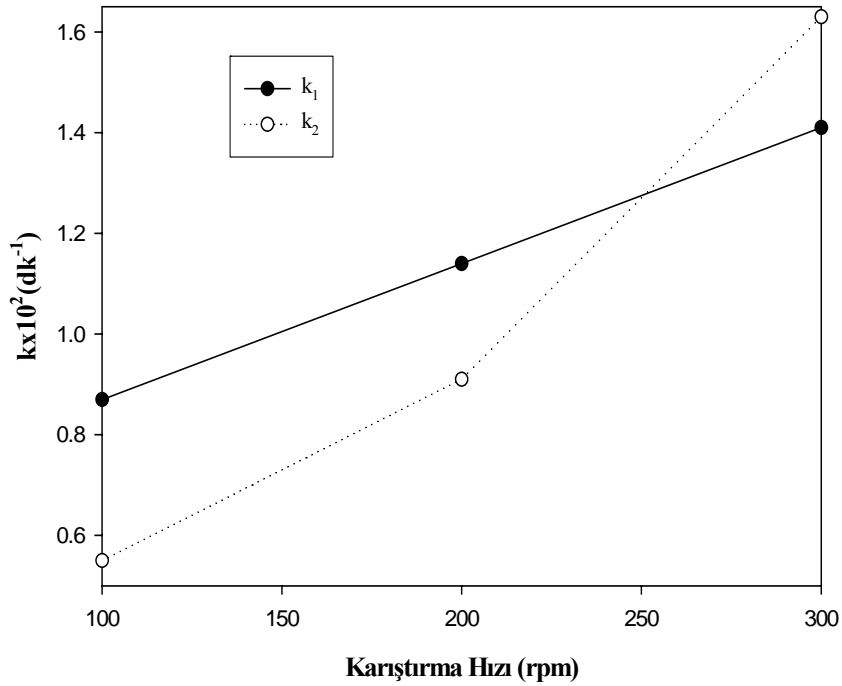
Karıştırma Hızı (rpm)	$k_1 \times 10^2$ (dk ⁻¹)	$k_2 \times 10^2$ (dk ⁻¹)	R_m^{max}	t_{max} (dk)	$J_d^{max} \times 10^3$ (dk ⁻¹)	$J_a^{max} \times 10^3$ (dk ⁻¹)
100	0.87	0.55	0.454	142.99	-2.51	2.51
200	1.14	0.91	0.4096	98.13	-3.73	3.73
300	1.41	1.63	0.341	68.93	-5.56	5.56

Donör faz: pH 2'ye tamponlanmış 3×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$; Akseptör faz: pH 5'te tampon çözelti; membran faz: 1×10^{-4} M kloroformda çözünmüş taşıyıcı (*p-tert*-bütil kaliks[4]aren amin türevi), karıştırma hızları 100-300 rpm ve sıcaklık 298 K.

Tablo 4.7'den de görüldüğü gibi, membran giriş hız sabiti (k_1) ve membran çıkış hız sabiti (k_2), karıştırma hızının artmasıyla doğru orantılı olarak artmaktadır. Ayrıca 300 rpm'de t_{max} değerleri en küçük halini almıştır. Bu durum yüksek karıştırma hızlarında dikromat anyonu ile taşıyıcı ligand arasında gerçekleşen difüzyon kontrollü reaksiyonun daha kısa sürede oluştuğunu göstermektedir. Tablo 4.7'de kinetik parametrelere bağlı olarak en yüksek transport verimine 300 rpm'de, en düşük transport verimine 100 rpm'de ulaşılmıştır.

Daha öncede belirtildiği gibi, karıştırma hızının artmasıyla maksimum membran giriş (k_1) ve çıkış (k_2) hız sabitleri artmaktadır. *p-Tert*-bütil kaliks[4]aren amin türevi taşıyıcısı için bu hız sabitlerinin, karıştırma hızlarına göre değişim grafiği Şekil 4.7'de verilmiştir.

Şekil 4.7'de verildiği gibi, karıştırma hızının artmasıyla hız sabitlerinin ve dolayısıyla transport hızının doğrusal olarak artması, karıştırma hızı etkisinin yığın sıvı membran transport sistemleri için çok önemli bir faktör olduğunu ortaya koymaktadır. Çünkü, dikromat anyonu ile taşıyıcı ligand arasındaki d/m ve m/a arayüzeylerindeki difüzyon kontrollü reaksiyonlarda, karıştırma hızı arttıkça bu arayüzeylerdeki sınır tabakasının kalınlığı azalmakta ve dolayısıyla transport hızı artmaktadır.



Şekil 4.7 Membran giriş (k_1) ve çıkış (k_2) hız sabitleri üzerine karıştırma hızının etkisi

4.6 Çözücü Etkisi

Sıvı membran proseslerinde, transport hızı üzerine etkin olan faktörlerden birisi de çözücü etkisidir. Çalışmada bu nedenle sudan daha yoğun olan üç farklı çözücü sistemi (CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4) seçilmiş ve bu çözücülerin Cr^{6+} metal katyonu transportuna olan etkisi araştırılmıştır. Çözücü seçiminde özellikle birbirine benzer olan çözücüler tercih edilmiştir. İncelenen tüm sistemler için gerçekleştirilen tüm kinetik deneyler aynı şartlar altında gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda daha önce de belirtildiği gibi membran giriş hız sabiti (k_1) Eşitlik (2.8.6) ve membran çıkış hız sabiti (k_2), Eşitlik (2.8.8) yardımıyla curve-fitting programından hesaplanmıştır. Ayrıca k_1 ve k_2 hız sabitleri ile birlikte hesaplanan diğer kinetik parametreler (R_m^{\max} , t_{\max} , J_a^{\max} , J_d^{\max}) Tablo 4.8'de verilmiştir.

Tablo 4.8 Yıgın sıvı membranlarda taşıyıcı olarak *p-tert*-bütil kaliks[4]aren amin türevi bileşiği kullanılarak, farklı çözücülerde Cr^{6+} iyonu için elde edilen kinetik veriler

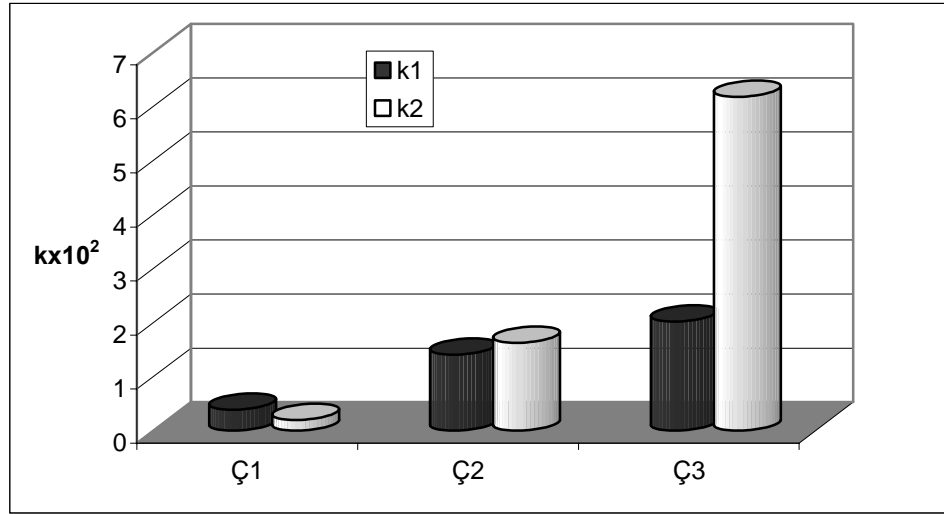
Çözücü	$k_1 \times 10^2$ (dk^{-1})	$k_2 \times 10^2$ (dk^{-1})	R_m^{\max}	t_{\max} (dk)	$J_d^{\max} \times 10^3$ (dk^{-1})	$J_a^{\max} \times 10^3$ (dk^{-1})
CH_2Cl_2	2.02	6.18	0.1898	26.89	-11.72	11.72
CHCl_3	1.41	1.63	0.341	68.93	-5.56	5.56
CCl_4	0.39	0.20	0.4933	348.08	-1.00	1.00

Donör faz: pH 2'ye tamponlanmış 3×10^{-4} M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; Akseptör faz: pH 5'te tampon çözelti; membran faz: 1×10^{-4} M farklı çözücülerde çözünmüş taşıyıcı (*p-tert*-bütil kaliks[4]aren amin türevi), karıştırma hızı 300 rpm ve sıcaklık 298 K.

Tablo 4.8'de de verildiği gibi, membran giriş (k_1) ve çıkış (k_2) hız sabitleri ile birlikte, t_{\max} , R_m^{\max} , J_d^{\max} ve J_a^{\max} değerleri çözücüler için oldukça farklılıklar göstermektedir.

Tablo 4.8'den anlaşılacağı gibi, *p-tert*-bütil kaliks[4]aren amin türevi taşıyıcısı için CH_2Cl_2 çözücüsü içinde gerçekleştirilen transport deneylerinde en yüksek verimliliğe ulaşılmıştır. Yani transport verimi CH_2Cl_2 çözücü sisteminde, CHCl_3 ve CCl_4 çözücü sistemlerine göre çok daha fazladır. Bu durum; CH_2Cl_2 sistemi kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalarda, maksimum membran giriş (k_1) ve çıkış (k_2) hız sabitleri ve maksimum membran giriş (J_d^{\max}) ve çıkış (J_a^{\max}) hızları gibi kinetik parametreler için

elde edilen en yüksek değerlerden kolaylıkla anlaşılmaktadır. Her bir çözücü sisteminin membran giriş (k_1) ve çıkış (k_2) hız sabitleri ile değişim grafiği Şekil 4.8’de verilmiştir.



Şekil 4.8 Kullanılan üç farklı çözücü sistemi ile membran giriş (k_1) ve çıkış (k_2) hız sabitlerinin değişimi (Ç₁: CCl₄ Ç₂: CHCl₃ Ç₃: CH₂Cl₂)

Gerçekleştirilen yığın sıvı membran transport çalışmalarında, CH₂Cl₂ çözücü sisteminin, CHCl₃ ve CCl₄ çözücü sistemlerine göre transport veriminin daha yüksek olmasını Tablo 4.9 ile verilen fizikokimyasal özelliklere dayanarak açıklayabiliriz (Alpoğuz 2002).

Tablo 4.9 Çözücülerin fizikokimyasal özellikleri

Çözücü	ϵ_0 (C ² /J.m)	n_D	μ (D)	η (cP)	V_m (cm ³ /mol)
CH ₂ Cl ₂	9.08	1.424	1.959	0.437	64.2
CHCl ₃	4.81	1.446	1.354	0.58	96.5
CCl ₄	2.24	1.466	0	0.969	96.5

Tablo 4.9’deki çözücülere ait fizikokimyasal verilerden, çözücünün viskozitesinin transport verimi üzerinde çok etkili olduğu anlaşılmaktadır. Viskozite bilindiği gibi akmaya karşı gösterilen direnç olduğundan, d/m ve m/a arayüzeylerinde gerçekleşen

difüzyon kontrollü reaksiyonlarda taşıyıcı ligandın çözündüğü çözücü sistemleri için akışkanlığın yüksek olması beklenir. Tablo 4.9'daki viskozite değerlerinden de anlaşılacağı üzere en düşük viskoziteye sahip olan CH_2Cl_2 çözücü sistemi için transport veriminin yüksek olması beklenen durumdur. Bu durum ise Tablo 4.8'de verilen kinetik değerler ile mükemmel bir uyum göstermektedir. Bu sonuçlar, yığın sıvı membran transport çalışmalarında viskozitenin çok önemli bir etken olduğunu ortaya koymaktadır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapmış olduğumuz bu çalışmada, taşıyıcı olarak *p-tert*-bütil kaliks[4]aren amin türevi kullanılarak yığın sıvı membran transport çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Yığın sıvı membran transport çalışmaları, farklı metaller (Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ ve Pb^{2+}), farklı sıcaklıklar (293, 298, 303, 308 K), farklı karıştırma hızları (100, 200, 300 rpm) ve farklı çözücüler (CH_2Cl_2 , CHCl_3 ve CCl_4) gibi değişik parametrelerin ışığı altında gerçekleştirilmiştir. Çalışmaların sonucunda, dikromat halindeki Cr^{6+} metal kationunun seçimliliği, sıcaklık ve karıştırma hızının akış hızı ile lineer olarak değiştiği, donör ve akseptör faz pH'larının Cr^{6+} metal kationunun transportundaki önemi ve çözücü faktörünün transport verimi üzerinde çok etkili olduğu ortaya konulmuştur. Farklı sıcaklıklarda Cr^{6+} metal kasyonu ile gerçekleştirilen yığın sıvı membran transport çalışmalarında, aktivasyon enerjisinin *p-tert*-bütil kaliks[4]aren amin türevi taşıyıcısı için difüzyon kontrollü gerçekleşen reaksiyonların ilk adımı için aktivasyon enerjisi değeri (E_{a1}) -5.94 kJ/mol olarak bulunurken, ikinci adımı için aktivasyon enerjisi değeri (E_{a2}) -12.51 kJ/mol olarak bulunmuştur. Sonuç olarak; yığın sıvı membran transport çalışmalarında transport verimi, sulu fazların pH'ına, taşıyıcı ligandın derişimine, çözücünün türüne ve viskozitesine, karıştırma şartlarına, sıcaklığa, organik (membran) fazdaki taşıyıcı ile metal tuzu arasında meydana gelen difüzyon kontrollü reaksiyonların hızına son derece bağlıdır.

Toksik metallerin çevreye ve insan sağlığına vermiş olduğu zararlar nedeniyle seçimli olarak ayrılması ve uzaklaştırılması günümüzde çok fazla önem kazanmıştır. Bu nedenle gerçekleştirmiş olduğumuz yığın sıvı membran transport çalışmalarımızda, özellikle bir toksik metal olan Cr^{6+} metal kationunun transportu üzerinde çalıştık. Günümüzde toksik metallerin dışındaki diğer metal kationlarının seçimli olarak ayrılması ve uzaklaştırılması üzerine birçok araştırma yapılmasına rağmen, toksik metaller ile ilgili yapılan araştırma sayısı çok azdır. Çalışmalarımızda, bir toksik metal olan Cr^{6+} metal kationunun kinetik verilere dayanarak diğer metal kationlarına göre seçimli olduğunun bulunması çalışmamızın önemini bir kat daha arttırmıştır. Çeşitli teknikler kullanılarak toksik metallerin seçimli olarak ayrılması ve uzaklaştırılmasının,

bundan sonraki çalışmalarda daha çok üzerinde durulması gerekmektedir. Çünkü gelecek kuşakların daha sağlıklı ve temiz bir çevrede yaşayabilmesi onlara bırakabileceğimiz en büyük mirastır.

KAYNAKLAR

- Alizadeh, N., Salimi, S. and Jabbari, A. (2001) Transport study of palladium through a bulk liquid membrane using hexadecylpyridinium as carrier. *Sep. Purif. Technol.*, 28: 173-180.
- Alonso, M., Delgado, A. L., Sastre, A. M., Alguacil, F. J. (2006) Kinetic modelling of the facilitated transport of cadmium (II) using Cyanex 923 as ionophore. *Chem. Eng. Jour.*, 118(3): 213-219.
- Alpoguz, H. K., Memon, S., Ersoz, M., Yilmaz, M. (2002) Transport of Hg^{2+} through bulk liquid membrane using biscalix[4]arene nitrile derivative as carrier: Kinetic analysis. *New J. Chem.*, 26(4): 477-480.
- Alpoguz, H.K., Kaya, A., Memon, S. and Yilmaz, M. (2007) Facilitated supported liquid membrane transport of Hg^{2+} using calix[4]aren derivatives. *J. Macromol.Sci. Part A:Pure and App. Chem.*, 44: 17-20.
- Alpoğuz, H. K. (2002) Sıvı membranlarda makrosiklik bileşikler kullanılarak bazı kationların transport özelliklerinin incelenmesi., Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 91s.
- Andreotti, G.D., Ungaro, R., and Pochini, A. (1979) Crystal and molecular structure of cyclo { quater[(5 -t-buty 1-2-hydroxy- 1,3 -phenylene)methylene] } toluene (1:1) clathrate. *J.Chem.Soc.*, Chern.Comm.,1005.
- As, I. (1999) Sıvı-sıvı membran sistemi kullanarak nitrit iyonlarının tetra oktil amonyum bromür ile taşınımı., Yüksek Lisans Tezi, *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum, 47s.
- Asim, K., Guha, Chang, H., Yun, Rahul, Basu, Sirkar, K.K. (1982) Heavy metal removal and recovery by contained liquid membrane permeator. *AIChE J.*, 40: 223.
- Behr, J. P., Kirch, M. and Lehn, J. M. (1985) Carrier-mediated transport through bulk liquid membranes dependence of transport rates and selectivity on carrier properties in a diffusion-limited process. *J. Am. Chem. Soc.*, 107: 241-246.
- Bhowal A., Datta S. (2001) Studies on transport mechanism of Cr (VI) extraction from an acidic solution using liquid surfactant membranes. *J. Membrane Sci.*, 188: 1-8.
- Chaudry, M., A., Amin, Sh., Malik, M. T. (1996) Tri-*n*-octylamine-xylene-based supported liquid membranes and transport of Ce (IV) ions. *Sep. Sci. Technol.*, 31: 1309-1326.

- Choy, E., M., Evans, D., F., Cussler, E. L. (1974) A selective membrane for transporting sodium ion against its concentration gradient. *J. Am. Chem. Soc.*, 6: 7085-7090.
- Danesi, P. R. (1984) Separation of metal species by supported liquid membrane. *Sep.Sci. Technol.*, 19: 857-894.
- Deligöz, H., Yilmaz, M. (1995) Liquid-Liquid extraction of transition metal cation by calixarenes-based cyclic ligands. *Solvent Extr. Ion Exch.*, 13: 19-26.
- Demircioğlu, N., Levent, M., Kobya, M. and Topçu, N. (2000) Kinetic analysis of coupled transport of nitrite ions through liquid membranes at different temperatures. *Filt. Sep.*, 37(3): 51-56.
- Duffus, J.H. (1980) Environmental toxicology, *Edward Arnold Publishers*, New York : Wiley, 164s.
- Ediz, O., Tabakci, M., Memon, S., Yilmaz, M., Roundhill, D.M. (2004) A convenient approach towards the synthesis of a “proton switchable” chromium (VI) extractant based on calix[4]arene. *Supramol. Chem.*, 16: 199–204.
- Ersoz, M. (2007) Transport of mercury through liquid membrane containing calixarene carriers. *Advances in Colloid and Interface Science*, 134-135: 96-104.
- Friesen, D. T., Babcock, W. C., Brose, D. J. and Chambers, A. R. (1991) Recovery of citric acid from fermentation beer using supported liquid membranes. *J.Membrane Sci.*, 56: 127-141.
- Göde, F. (2002) Reçineler ile ağır metal adsorpsiyonu ve atıksulara uygulanması, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü*, Konya, 119s.
- Gutsehe, C.D. and Mukhukrishnan, R. (1978) Calixarenes.1. Analysis of the product mixtures produce by the base-catalyzed condensation of formaldehyde with p.substitued phenols. *J. Org. Chem.*, 43, (25): 4905-4906.
- Gutsche, C. D. (1983) Calixarenes, *Acc. Chem. Res.*, 16: 161-170.
- Gutsche, C. D., and Bauer, L. J. (1985) Calixarenes. 14. The conformational properties of the ethers and esters of the calix[6]arene and the calix[8]arene. *J. Am. Chem. Soc.*, 107: 6059-6063.
- Gutsche, C. D. (1987) Calixarenes. *Prog. Macrocyclic Chem.*, 3: 93-165.
- Gündüz, T. (1994) Çevre Sorunları, *Bilge Yayıncılık*, 130-148s.
- Gürel, L., Büyükgüngör, H. (2006) İleri arıtımda sıvı membranlar. *Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, Samsun, 2: 30-41.

- Hiratani, K., Takahashi, T., Sugihara, H., Kasuga, K., Fujiwara, K., Hayashita, T., Bartsch, R. A. (1997) Selective liquid membrane transport of lead (II) by an acyclic polyether dicarboxylic acid. *Anal. Chem.*, 69: 3002-3007.
- Ho, W. S. W., Poddar T. K. (2001) New membrane technology for removal and recovery of chromium from wastewaters. *Environmental Progress*, 20, 1: 44-52.
- Ho, W. S. and Srikar, K. K. (1992) Membrane Handbook, *Van Nostrand Reinhold*, New York, s1-954.
- Izatt, R. M., Haws, R. M., Lamb, J. D., Dearden, D. V., Brown, P. R., McBride, D., W., Christensen, J. J. (1984) Facilitated transport from ternary cation mixtures through water-chloroform-water membrane systems containing macrocyclic ligand. *J. Membrane Sci.*, 20: 273-284.
- Izatt, R. M., Clark, G. A., Bradshaw, J. S., Lamb, J. D., Christensen, J. J. (1986) Macrocyclic-facilitated transport of ions in liquid systems. *Sep. Purif. Methods*, 15: 21-72.
- Izatt, R. M., Clark, G. A., Christensen, J. J. (1987) Transport of AgBr_2^- , PdBr_4^{2-} , and AuBr_4^- in an emulsion membrane system using K^+ -dicyclohexano-18-crown-6 as carrier. *Sep. Sci. Technol.*, 22: 691-699.
- Jonsson, J. A., Mathiasson, L. (1992) Supported liquid membrane techniques for sample preparation and enrichment in environmental and biological analysis. *Trac*, 11: 106-114.
- Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., Timur, S. (2003) Metallerin çevresel etkileri. *Metalurji Dergisi* sayı 136 sayfa 47-53
- Katzung, B. G. (1987) Basic and Clinical Pharmacology, 3rd ed., Appleton and Lange, *Norwalk, CT*, s734-735.
- Kayar N. V., Çelik A. (2003) Gediz nehri kirlilik parametrelerinin tayini ve su kalitesinin belirlenmesi. *Ekoloji Çevre Dergisi*, 12: 17-22.
- Kirch, M., Lamb, J. D. (1975) Selective transport of alkali metal cations through a liquid membrane by macrocyclic carriers. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 14: 555.
- Kobyas, M., Topcu, N. and Demircioğlu N. (1997) Kinetic analysis of coupled transport of thiocyanate ions through liquid membranes at different temperatures, *J. Membrane Sci.*, 130: 7-15.
- Lamb, J. D., Christensen J. J., Izatt, S. R., Bedke, K., Astin, M. S. and Izatt, R. M. (1980) Effects of salt concentration and anion on the rate of carrier-facilitated transport of metal cations through bulk liquid membranes containing crown ethers. *J. Am. Chem. Soc.*, 102: 3399-1403.
- Lamb, J. D., Izatt, R. M., Garrick, D. G., Bradshaw, J. S. and Christensen (1981) The influence of macrocyclic ligand structure on carrier-facilitated cation transport rates and selectivities through liquid membranes. *J. Membrane Sci.*, 9: 83-107.

- Lazarova, Z. and Boyadzhiev, L. (1993) Kinetics aspects of copper (II) transport across liquid membrane containing LIX-860 as a carrier. *J. Membrane Sci.*, 78: 239-245.
- Lehn, J. M. (1983) in Physical Chemistry of Transmembrane Ion Motions, **G. Spach, ed.**, Elsevier, Amsterdam, s181.
- Leon, G. and Guzman, M. A. (2008) Facilitated transport of copper through bulk liquid membranes containing different carriers: compared kinetic study. *Desalination*, 223: 330-336.
- Leverd, P. C., Bonnamour, I. D., Lamartine, R., and Nierlich, M. (2000) Using a large calixarene as a pol alkoxide ligand: [tert-butylcalix[12]arene and its complex with the uranyl cation. *Chem. Commun.*, 493-494.
- Lin, C. C., Long, R. L. (1997) Removal of nitric acid by emulsion liquid membrane: experimental results and model prediction. *J. Membrane Sci.*, 134: 33-45.
- Ma, M., He, D., Liao, S., Zeng, Y., Xie, Q., Yao, S. (2002) Kinetic study of L-isoleucine transport through a liquid membrane containing di (2-ethylhexyl) phosphoric acid in kerosene. *Anal. Chim. Acta*, 456: 157-165.
- Mashahadzadeh, M. H., Mohyaddini, R. and Shamsipur, M. (2004) Selective and efficient liquid membrane transport of Au (III) by tetrathia-12-crown-4 as a specific carrier. *Sep. Purif. Technol.*, 39: 161-166.
- Memon, S., Roundhill, D. M., Yilmaz, M. (2004) Remediation and liquid-liquid phase transfer extraction of chromium (VI). A review, *Collect. Czech. Chem. C* 69: 1231-1250.
- Mertz, W. (1987) "Trace elements in human and animal nutrition-15th edition" Volume 1 Academic Pres.
- Morf, W. E. (1981) The Principles of ion-selective electrodes and membrane transport, Elsevier, Amsterdam, 432s.
- Mulder, M. (1990) Basic principles of membrane technology, **Kluwer Academic Publishers**, Netherland, s1-363.
- Neale, K. D. and Richards, T. G. (1972) Elementary kinetics of membrane carrier transport, Blackwell, Oxford.
- Neplenbroek, A. M., Bargeman, D. and Smolders C. A. (1992) Nitrate removal using supported liquid membranes: Transport mechanism, *J. Membrane Sci.*, 67: 107-119.
- Noble, R. D. and Way, J. D. (1987) Liquid membrane technology and overview, in Noble, R. D., and Way, J. D. (Eds.), Liquid Membranes: Theory and applications, ACS Symp. Ser. No. 347, *J. Am. Chem. Soc.*, Washington, DC, s1-189.

- Osa, T. and Atwood J. L. (eds.) (1991) Inclusion aspects of membrane chemistry, **Kluwer Academic Publishers**, Netherland, s1-110.
- Okamoto Y., Nomura Y., Nakamura H. (2000) High preconcentration of ultra trace metal ions by liquid-liquid extraction using water/oil/water emulsions as liquid surfactant membranes. **Microchem. J.**, 65: 341-346.
- Oshima, T., Suetsugu, A., Baba, Y., Shikaze, Y., Ohto, K. and Inoue, K. (2008) Liquid membrane transport of cytochrome *c* using a calix[6]arene carboxylic acid derivative as a carrier. **J. Membrane Sci.**, 307: 284-291.
- Parham, H., Shamsipur, M. (1994) Highly selective and efficient transport of mercury as $\text{Hg}(\text{NO}_2)_4^{2-}$ ion using Ba^{2+} -18-crown-6 as carrier. **J. Membrane Sci.**, 86: 29-35.
- Raghuraman, B., Wienczek, J. (1993) Extraction with emulsion liquid membrane in a hollow fiber contactor, **AIChE J.**, 39: 1885-1889.
- Patterson, J. W. (1985) Industrial wastewater treatment technology, Second Ed., **Butterworth Publ.**, London, s261-270.
- Pattillo, C. (1995) Membranes: Liquid membranes in particular, **Rensselaer Polytechnic Institute**.
- Petrucci, R.H., Harwood, W.S., Herring, F.G. (2005) General Chemistry Principles and Modern Applications, **Palme Yayıncılık**, Ankara, 577s.
- Saçak, M. (2002) Kimyasal Kinetik, **Gazi Büro Kitabevi**, Birinci Baskı, Ankara,36-41s.
- Saf, A. Ö., Alpaydın, S., Sirit, A. (2006) Transport kinetics of chromium (VI) ions through a bulk liquid membrane containing *p-tert*-butyl calix[4]arene 3-morpholino propyl diamide derivative. **J. Membrane Sci.**, 283: 448-455.
- Safavi, A., Shams, E. (1999) Selective and efficient liquid membrane transport of gold as gold cyanide using an anion carrier. **J. Membrane Sci.**, 157: 171-176.
- Safavi, A., Restegarzadeh, S. (1995) Selective and efficient uphill transport of Cu (II) through liquid membrane. **Talanta**, 42: 2039-2042.
- Saito, K., Uezu, K., Hori, T., Furusaki, S., Sugo, T. and Okamoto, J. (1988) Performance analysis of a fixed bed charged with capillary fiber form chelating resin for recovery of uranium from seawater. **AIChE J.**, 34: 411-416.
- Saito, T. (1993) Selective transport of alkali and alkaline earth metallic ions through a supported liquid membrane containing triphenyl phosphate as a carrier. **Sep. Sci. Technol.**, 28: 1629-1640.
- Sarikaya, Y. (2003) Fizikokimya, **Gazi Büro Kitabevi**, Birinci Baskı, Ankara,536-539s
- Stasinakis, A. S., Thomaidis, N. S., Lekkas, T. D. (2003) Speciation of chromium in wastewater and sludge by extraction with liquid anion exchanger Amberlite LA-2

- and electrothermal atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta.*, 478: 119-127.
- Stolwijk, T. B., Sudholter, E. J. R. and Reinhoudt, D. N. (1989) Effect of crown ether lipophilicity on the facilitated transport of gadolinium thiocyanate through an immobilized liquid membrane. *J. Am. Chem. Soc.*, 111: 6321-6329.
- Szpakowska, M. and Nagy, O. B. (1990) Copper (II) ion transport through mono and binary liquid membranes. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 99: 243-253.
- Szpakowska, M. (1994a). Investigation of the rate-limiting step of coupled copper ion transport through liquid membranes by means of variable speed experiments. *J. Membrane Sci.*, 90: 101-108.
- Szpakowska, M. (1994b) Kinetics of coupled transport of Cu (II) ions through liquid membranes composed of technical solvents and paraffin mixtures. *J. Membrane Sci.*, 92: 267-273.
- Szpakowska, M. and Nagy, O. B. (1999) Chemical kinetic approach to the mechanism of coupled transport of Cu (II) ions through bulk liquid membranes. *J. Phys. Chem A*, 103 (11): 1553-1559.
- Şener, İ. (2004) Kaliks[4]aren ve heterohalkalı aminlerden azo boyar maddelerin sentezi ve elektronik spektrumlarının incelenmesi. Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 166s.
- Tabakci, M., Memon, S., Yilmaz, M., Roundhill, D. M. (2003) Synthesis and extraction studied of a versatile calix[4]arene-based “proton switchable extractant” for toxic metal and dichromate anions. *J. Includ. Phenom. Macro. Chem.* 45: 265-270.
- Tabakçı, M., Memon, S., Yılmaz, M., and Roundhill, D. M. (2004) Oligomeric calix[4]arene-thiacrown ether for toxic heavy metals. *J. Polymer Sci. Part A: Polymer Chem.*, Vol.42: 186-193.
- Tavlarides, L. L., Bae, J. H. and Lee, C. K. (1987) Solvent extraction, membranes, and ion exchange in hydrometallurgical dilute metals separation. *Sep. Sci. Technol.*, 22: 581-617.
- Upadhyay, S., Varghese, V. A., Mishra, S. N., Srivastava, R. C. (1994) Carrier mediated transport through liquid membranes Studies on transport of nickel, cadmium and lead ions using tetradentate oxoiminato schiff base ligands as carriers. *J. Membrane Sci.*, 93: 149-156.
- Visser, H. C., Reinhoudt, D. N. and de Jong, F. (1994) Carrier-mediated transport through liquid membranes, *Chemical Society Reviews*, 75.
- Weiss, S., Grigoriev, V., Muehl, P. (1982) The liquid membrane process for the separation mercury from wastewater. *J. Membrane Sci.*, 12: 119-129.

- Wen, B., Shan, X. Q., Lian, J. (2002) Separation of Cr (III) and Cr (VI) in river and reservoir water with 8-hydroxyquinoline immobilized polyacrylonitrile fiber for determination by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Talanta*, 56: 681-687.
- Yilmaz, A., Kaya, A., Alpoguz, H. K., Ersoz, E. and Yilmaz, M. (2008a) Kinetic analysis of chromium (VI) ions transport through a bulk liquid membrane containing *p-tert*-butylcalix[4]arene dioxaocetylamide derivative. *Sep. Purif. Technol.*, 59: 1-8.
- Yilmaz, A., Tabakci, B., Tabakci, M. (2008b) New diamino derivatives of *p-tert*-butylcalix[4]arene for oxyanion recognition: Synthesis and complexation studies. *Supramol. Chem.* In press.
- Yordanov, A.T., Wolf, N.J., Georgiew, E.M., Koch, H.F., Falana, O.M. and Roundhill, D.M. (1999) Derivatized calix[4]arenes as selective phase transfer extractants for heavy metal and oxyion salts, *Comments. Inorg. Chem.*, 20.(4-6): 163-175.
- Yoshida, S. and Hayano, S. (1986) Relationship between the extractability and the rate of transfer of potassium ion by macrocyclic carriers in liquid membrane systems. *J. Am. Chem. Soc.*, 108: 3903-3907.

ÖZGEÇMİŞ

Uzm.Ahmet KAYA

12.08.1979 yılında Söke'de doğdu. İlköğretimini Yenidoğan İlkokulu'nda, ortaöğretimini Söke Yavuz Selim Lisesi'nde tamamladıktan sonra 1997 yılında Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü kazandı ve 2001 yılında bu bölümden başarıyla mezun oldu. 2001 yılında Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne uzman olarak atandı. 2005 yılında Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Tezli Yüksek Lisans programına başladı. Halen aynı kurumda Uzman olarak görevine devam etmektedir.