

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**POLİMER İÇERİKLİ MEMBRANLARDA MAKROSİKLIK
TAŞIYICILAR KULLANILARAK BAZI METAL
KATYONLARININ TAŞINIM ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

AYŞE UĞUR

DENİZLİ, OCAK - 2015

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**



**POLİMER İÇERİKLİ MEMBRANLARDA MAKROSİKLİK
TAŞIYICILAR KULLANILARAK BAZI METAL
KATYONLARIN TAŞINIM ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

AYŞE UĞUR

DENİZLİ, OCAK - 2015

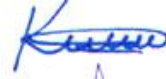
KABUL VE ONAY SAYFASI

AYŞE UĞUR tarafından hazırlanan "POLİMER İÇERİKLİ MEMBRANLARDA MAKROSİKLIK TAŞIYICILAR KULLANILARAK BAZI METAL KATYONLARININ TAŞINIM ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ" adlı tez çalışmasının savunma sınavı 27.01.2015 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Prof. Dr. H.Korkmaz ALPOĞUZ



Üye
Doç. Dr. Metin AK



Üye
Doç.Dr. Ertuğrul ŞAHMETLİOĞLU



Üye
Doç. Dr. İzzet ŞENER



Üye
Doç. Dr. Necip ATAR



Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 11.02.2015 tarih ve ...06/26.... sayılı kararıyla onaylanmıştır..



Prof. Dr. Orhan KARABULUT

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

**Bu tez çalışması Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Koordinatörlüğü tarafından 2012FBE014 nolu proje ile desteklenmiştir.**

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 atfedildiğine beyan ederim.



AYŞE UğUR

ÖZET

POLİMER İÇERİKLİ MEMBRANLARDA MAKROSİKLIK TAŞIYICILAR KULLANILARAK BAZI METAL KATYONLARININ TAŞINIM ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

AYŞE UĞUR

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI: PROF.DR. H.KORKMAZ ALPOĞUZ)

DENİZLİ, OCAK - 2015

Bu çalışmada, taşıyıcı olarak kaliks[4]resorsinaren türevleri içeren polimer içerikli membranlar (PIM) ile nitratlı ortamdan farklı metal iyonlarının taşınımı araştırılmıştır. Yüksek geçirgenlik gösteren Zn^{2+} ve Cd^{2+} metal iyonları, polimer destek madesi olarak selüloz triasetat (CTA) ve plastikleştirici olarak 2-NPOE kullanılarak hazırlanan PIM'ler aracılığıyla transportu gerçekleştirilmiştir. Akseptör fazdaki toplam Zn^{2+} ve Cd^{2+} konsantrasyonları Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi (AAS) ile tayin edilmiştir. Hazırlanan PIM'ler Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR), Taramalı Elektron Spektroskopisi (SEM) ve SEM-EDX, Atomik Kuvvet Mikroskopu (AFM) teknikleri ve temas açısı ölçümleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

Polimer içerikli membran ile gerçekleştirilen transport deneylerinde Zn^{2+} ve Cd^{2+} metal iyonlarının transportuna membran kompozisyonunun, taşıyıcıdaki fonksiyonel grubun etkisinin, plastikleştirici türü ve plastikleştirici miktarının, taşıyıcı konsantrasyonunun, donör ve akseptör faz pH etkisi, ve membran kalınlığının etkisi araştırılmıştır. Hız sabiti (k), geçirgenlik katsayısı (P), akı (J) ve difüzyon katsayısı (D) gibi kinetik parametreler hesaplanmıştır. Zn^{2+} ve Cd^{2+} metal iyonlarının geri kazanım faktörleri (RF %) optimize edilmiş koşullar altında ligand 1 için 67.53% ve Ligand 2 için 63.08% olarak tespit edilmiştir.

Bu çalışma, Zn^{2+} ve Cd^{2+} metal iyonlarının taşıyıcılı vasıtasıyla difüzyon mekanizması ile transportunda pH'nın itici güç olduğunu göstermiştir. Hazırlanan polimer içerikli membran yapısının hidrofobik yapıya yakın bulunması membranın uzun ömürlü olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Sıvı membran, polimer içerikli membran, resorsinaren, ağır metaller, transport, yüzey karakterizasyonu.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF TRANSPORT PROPERTIES SOME METAL CATIONS POLYMER INCLUSION MEMBRANE USING MACROCYCLIC CARRIERS

PH.D THESIS

AYŞE UĞUR

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

(SUPERVISOR:PROF. DR. H. KORKMAZ ALPOĞUZ)

DENİZLİ, JANUARY 2015

In the present work, the transport of metal ions from an aqueous nitrate solution of different metal ions from through a polymer inclusion membrane (PIM) containing calix[4]resorcinarenes derivatives used as a carrier were investigated. Zn^{2+} and Cd^{2+} metal ions showing high permeability were transported through PIMs prepared of cellulose triacetate (CTA) as a polymeric support material and 2-NPOE as a plasticizer. Total Zn^{2+} and Cd^{2+} concentrations were analyzed with an Atomic Absorption Spectrometer (AAS) in the acceptor phase. The prepared PIM was characterized by using Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy, Scanning Electron Microscopy (SEM) and SEM-EDX, Atomic Force Microscopy (AFM) techniques and contact angle measurements.

The effects of membrane composition, functional groups attached to carrier, type of plasticizer and amount of plasticizer in the membrane, effects of carrier concentration, effect of pH in the acceptor phase and donor phase and the thickness of the membranes was examined in the transport experiments of Zn^{2+} and Cd^{2+} ions through PIM. The kinetic parameters which have been calculated as the constant rate (k), permeability coefficient (P), flux (J) and diffusion coefficient (D). The recovery factors (RF %) of Zn^{2+} and Cd^{2+} metal ions are found to be 67.53% for Ligand 1 and 63.08 % for Ligand 2 under optimized conditions.

This study has demonstrated the driving force of pH through the mechanism of carrier-mediated diffusion of transport of Zn^{2+} and Cd^{2+} metal ions. The prepared polymer inclusion membrane structure is proximity to hydrophobic nature and this makes the membrane durable.

Keywords: Liquid membrane, polymer inclusion membrane, resorcinarene, heavy metals, surface characterization.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	viii
KISALTMALAR	viii
ÖNSÖZ.....	x
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Tezin Amacı	3
1.2 Literatür Araştırması	4
2. MEMBRAN PROSESLERİ	9
2.1 Membranların Sınıflandırılması	10
2.1.1 Ayırma mekanizmalarına göre membranlar	10
2.1.2 Morfolojilerine göre membranlar	11
2.2 Sıvı Membran Teknolojisi.....	14
2.2.1 Yığın (Bulk) Sıvı Membranlar (BLM)	15
2.2.2 Emülsiyon Sıvı Membranlar (ELM).....	16
2.2.3 Destekli Sıvı Membranlar (SLM).....	17
2.2.3.1 Düz levhalı destekli sıvı membranlar.....	19
2.2.3.2 Boşluklu fiber destekli sıvı membranlar (HFSLM)	20
2.2.3.3 Spiral Sargılı (SW-SLM) destekli sıvı membranlar.....	21
2.2.3.4 Boru tipi (tubular) destekli sıvı membranlar	22
2.2.4 Polimer İçerikli Membranlar (PIM).....	23
2.3 Sıvı Membranlarda Transport	23
2.3.1 Basit transport	23
2.3.2 Taşıyıcı kolaylaştırılmış transport	25
2.3.3 Karşılıklı ve birlikte transport.....	26
3. POLİMER İÇERİKLİ MEMBRANLAR (PIM).....	27
3.1 Taşıyıcılar	27
3.1.1 Nötral Taşıyıcılar	30
3.1.2 Bazik Taşıyıcılar	30
3.1.3 Asidik Taşıyıcılar.....	31
3.1.4 Makrosiklik Taşıyıcılar	32
3.2 Polimer Destek Maddesi	35
3.3 Plastikleştiriciler	36
4. KALİKSARENLER.....	39
4.1 Resorsinarenler	42
5. YÜZEY KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİ	47
5.1 Atomik Kuvvet Mikroskopi (AFM)	47
5.2 Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM)	49
5.3 Spektroskopi.....	51
5.3.1 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR)	52
5.3.2 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS)	54
6. AĞIR METALLER.....	56

6.1	Çinko	59
6.2	Kadmiyum	60
7.	MATERYAL VE METOD	62
7.1	Kullanılan Kimyasal Maddeler	62
7.2	Kullanılan Cihazlar.....	63
7.3	Kullanılan Taşıyıcı Ligandlar.....	64
7.4	Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması	65
7.5	Polimer İçerikli Membranların Hazırlanması.....	65
7.6	Destekli Sıvı Membranların Hazırlanması	66
7.7	Yüzey Karakterizasyonu	67
7.8	Deney Düzeneği	67
7.9	Transport Deneyleri.....	68
7.10	Ekstraksiyon Mekanizması ve Kinetik Hesaplamalar	68
7.11	Alınan Numunelerin Analizi	71
8.	SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR.....	75
8.1	Polimer İçerikli Membran Transport Çalışmaları	76
8.1.1	Önerilen Transport Mekanizması	76
8.1.2	Taşıyıcı Fonksiyonel Grup Etkisi	78
8.1.3	Seçimlilik	80
8.1.4	Optimum Sürenin Belirlenmesi	81
8.1.5	Membran Kompozit Bileşiminin Etkisi	82
8.1.6	Membran Kalınlığı.....	84
8.1.7	Taşıyıcı Derişiminin Etkisi	86
8.1.8	Plastikleştirici Türü Etkisi	91
8.1.9	Akseptör Fazın pHEtkisi.....	95
8.1.10	Donör Faz pH Etkisi	99
8.1.11	Karıştırma Hızı	102
8.1.12	Yüzey Morfolojisi.....	105
8.1.12.1	FT-IR Analizleri.....	105
8.1.12.2	SEM Analizleri.....	109
8.1.12.3	AFM Analizleri	114
8.1.12.4	Temas Açısı Ölçümleri	116
8.2	Destekli Sıvı Membran Transport Çalışmaları.....	119
9.	SONUÇ VE ÖNERİLER	123
10.	KAYNAKLAR	127
11.	ÖZGEÇMİŞ.....	140

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Ayırma mekanizmalarına göre membranlar	11
Şekil 2.2: Yığın sıvı membranlara ait deneysel düzenekler.	16
Şekil 2.3: Emülsiyon sıvı membranlara ait deneysel düzenekler.	17
Şekil 2.4: Farklı destekli sıvı membran sistemlerinin şematik gösterimi.	18
Şekil 2.5: Düz levhalı destekli sıvı membran sistemi.....	20
Şekil 2.6: HFSLM konfigürasyonu	21
Şekil 2.7: Spiral sargılı destekli sıvı membranlar (SW-SLM).....	21
Şekil 2.8: Boru tipi destekli sıvı membranlar	22
Şekil 2.9: Basit transport (a), Basit zorlamalı transport (b) mekanizması.	24
Şekil 2.10: Taşıyıcı taşıma (kolaylaştırılmış) mekanizması.	25
Şekil 2.11: Karşılıklı ve birlikte transport mekanizması.	26
Şekil 3.1: Nötral taşıyıcı bileşiklerinin yapıları	30
Şekil 3.2: Bazik taşıyıcıların moleküler yapıları	31
Şekil 3.3: Şelatlaştırıcı taşıyıcıların moleküler yapıları	32
Şekil 4.1: Siklodekstrin, taç eter ve kaliks[n]arenin gösterimi	39
Şekil 4.2: Metasiklofan ve kaliks[4]arenin moleküler modelinin kupa görünümü	40
Şekil 4.3: <i>p</i> -alkilikaliks[n]arenlerin numaralandırması	40
Şekil 4.4: Kaliksarenlerin fenolik oksijen ve <i>p</i> -pozisyonlarının gösterimi	41
Şekil 4.5: Rezorsinaren bileşiğinin yapısı.	43
Şekil 4.6: Rezorsinaren bileşiğinin yandan görünümü.	43
Şekil 4.7: Makrosiklik halkanın stereoisomerleri	44
Şekil 4.8: Metilen köprülerindeki substitüentlere göre bağlı konformasyonlar.....	45
Şekil 4.9: Rezorsinarenin oluşum mekanizması	46
Şekil 5.1: Atomik kuvvet mikroskopunun manivelasının ve sivri ucunun görüntüsü	48
Şekil 5.2: Atomik kuvvet mikroskopunun blok diyagramı yandan görünüşü	48
Şekil 5.3: SEM çalışma prensibi	51
Şekil 5.4: Çalışmalarımızda kullandığımız Perkin Elmer marka FT-IR.	52
Şekil 5.5: FT-IR spektroskopisinin analiz prosesi	53
Şekil 5.6: AAS'nin çalışma prensibi	55
Şekil 5.7: Çalışmalarda kullanılan AAnalyst 200 marka spektrometre.....	55
Şekil 6.1: Dünya Çinko Üretimi	59
Şekil 6.2: Kadmiyum yayılımı (katı ve sulu ortam toplam) kg/km ² /yıl	61
Şekil 7.1: 2,8,14,20-tetrahekzil-4,6,10,12,16,18,22,24- oktahidroksikaliks[4]rezorsinaren (Ligand 1)	64
Şekil 7.2: 2,8,14,20-tetrametil-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksikaliks[4] rezorsinaren (Ligand 2)	64
Şekil 7.3: Deney düzeneği temel yapısı	67
Şekil 7.4: Çalışmalarda kullanılan deney düzeneği.....	68
Şekil 7.5: Taşınan türün PIM'den transportu için konsantrasyon profili	69
Şekil 7.6: Zn ²⁺ katyonunun AAS ile tayinine ilişkin kalibrasyon grafiği.....	72
Şekil 7.7: ln(C _i /C ₀)- t grafiği	74

Şekil 8.1: Host-Quest kompleksleşme mekanizması.....	77
Şekil 8.2: Zn^{2+} - kaliks[4]resorsinaren kompleksleşme mekanizması.....	78
Şekil 8.3: Ligand 1 ve Ligand 2 taşıyıcılarının PIM transportundaki etkisi.....	79
Şekil 8.4: Akseptör fazdaki Zn^{2+} konsantrasyonunun % RF-t (h) değişim grafiği	81
Şekil 8.5: Ligand 1 için Membran Kalınlığı (μm) -1/J (mol/m ² s) grafiği	85
Şekil 8.6: Ligand 1 için Zn^{2+} metal katyonuna ait $\ln C_i/C_0$ -t grafiği.....	89
Şekil 8.7: Ligand 2 için Zn^{2+} metal katyonuna ait $\ln C_i/C_0$ -t grafiği.....	90
Şekil 8.8: Çalışmamızda kullanılan plastikleştiriciler	91
Şekil 8.9: Ligand 1 ve Ligand 2 için Zn^{2+} metal katyonunun % RF grafiği.....	93
Şekil 8.10: Akseptör fazın farklı pH'larında Zn^{+2} Metal Katyonu için % RF- t(h) grafiği(Ligand 1).....	97
Şekil 8.11: Akseptör fazın farklı pH'larında Zn^{+2} Metal Katyonu için % RF- t(h) grafiği(Ligand 2).....	98
Şekil 8.12: Donör fazın farklı pH'larında Zn^{+2} Metal Katyonu için % RF- t(h) grafiği(Ligand 1).....	101
Şekil 8.13: Donör fazın farklı pH'larında Zn^{+2} Metal Katyonu için % RF- t(h) grafiği(Ligand 2).....	102
Şekil 8.14: Zn^{+2} metal katyon transportunda karıştırırma hızının akış hızı (J) üzerine etkisi.....	104
Şekil 8.15: FT-IR spectrumları (a) Ligand 1, (b) 2-NPOE+CTA ve (c)1.1 M taşıyıcı içeren PIM (CTA+2-NPOE+ Ligand 1).....	107
Şekil 8.16: FT-IR spectrumları (a) Ligand 2, (b) 2-NPOE+CTA ve (c)1.1 M taşıyıcı içeren PIM (CTA+2-NPOE+ Ligand 2).....	107
Şekil 8.17: Boş Membran (CTA+2-NPOE) ; CTA+2-NPOE+Ligand 1; CTA+2-NPOE+Ligand 2 ait SEM fotoğrafları (1 μm).....	110
Şekil 8.18: Boş membran kompozitine (CTA- 2-NPOE) ait SEM-EDX analiz sonuçları.....	112
Şekil 8.19: CTA+2-NPOE + Ligand 1 membran kompozitine ait SEM-EDX analiz sonuçları.....	113
Şekil 8.20: CTA+2-NPOE + Ligand 2 membran kompozitine ait SEM-EDX analiz sonuçları.....	114
Şekil 8.21: Kör membran (CTA+2NPOE), Ligand 1 ve Ligand 2 taşıyıcı polimer içerikli membran AFM film yüzeyleri.....	115
Şekil 8.22: CTA+2-NPOE membranının temas açısı ölçüm görüntüsü.....	117
Şekil 8.23: CTA+2-NPOE+Ligand 1 membranının temas açısı ölçüm görüntüsü.....	117
Şekil 8.24: CTA+2-NPOE+ Ligand 2 membranının temas açısı ölçüm görüntüsü.....	118
Şekil 8.25: PIM ve SLM membranlarla (Ligand 1) Zn^{2+} metal katyonunun transportuna ait RF%- t (h) grafiği.....	120
Şekil 8.26: PIM ve SLM membranlarla (Ligand 1) Cd^{2+} metal katyonunun transportuna ait RF %- t (h) grafiği.....	121

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1: Membranla ayırma proseslerinde itici güç.....	10
Tablo 2.2: Membran çeşitleri ve ayırma yöntemleri	13
Tablo 3.1: PIM çalışmalarında kullanılan taşıyıcılar ve hedef çözelti	29
Tablo 3.2: PIM çalışmalarında kullanılan makrosiklik bileşikler, membran bileşenleri ve taşınacak tür	34
Tablo 3.3: PIM'lerde kullanılan bazı polimer destek maddelerinin fiziksel özellikleri.....	35
Tablo 3.4: Bazı plastikleştiricilerin yapıları ve fizikokimyasal özellikleri	38
Tablo 6.1: Su, toprak ve havadaki kirletici maddeler ve kaynakları	58
Tablo 7.1: PIM ve SLM deneylerinde kullanılan kimyasal maddeler	62
Tablo 7.2: PIM ve SLM deneylerinde kullanılan cihaz ve modelleri	63
Tablo 7.3: Celgard 2500 PP membrana ait özellikler	66
Tablo 7.4: Farklı derişimlerde hazırlanan Zn^{2+} metal katyonunun absorbans değerleri.....	72
Tablo 7.5: Optimum şartlar için oluşturulan örnek hesaplama tablosu.....	73
Tablo 7.6: Optimum şartlarda Zn^{2+} metal katyonu için elde edilen kinetik veriler	74
Tablo 8.1: Farklı metallerle yapılan PIM deneylerinin (ligand 1) transportunda metal katyonların %RF değerleri	80
Tablo 8.2: Metal transportuna membran kompozit bileşiminin etkisi	83
Tablo 8.3: Membran kalınlığının Zn^{2+} ve Cd^{2+} metal katyonlarının transportuna etkisi (Ligand 1)	85
Tablo 8.4: Zn^{2+} ve Cd^{2+} metal katyonlarının transportuna taşıyıcı derişiminin etkisi	87
Tablo 8.5: Polimer içerikli membran transport çalışmalarında kullanılan farklı plastikleştiricilerin transport sonucundaki kinetik verileri ...	92
Tablo 8.6: Akseptör Faz pH'sı ile ligand 1 ve ligand 2'nin transport kinetik verilerinin değişimi	96
Tablo 8.7: Donör Faz pH'sı ile transport kinetik verilerinin değişimi.....	100
Tablo 8.8: Karıştırma hızı ile transport kinetik verilerinin değişimi	103
Tablo 8.9: FT-IR spektrumundan elde edilen fonksiyonel gruplar ve dalga boyları.....	108
Tablo 8.10: CTA+2-NPOE, CTA+2-NPOE+Ligand1 ve CTA+ 2-NPOE + Ligand2 Membranlarının Temas Açısı Ölçümleri.....	118
Tablo 8.11: Ligand 1 ve Ligand 2 taşıyıcıları ile SLM transport çalışmalarının kinetik verileri.....	119

SEMBOL LİSTESİ

A	:	Membran yüzey alanı
D	:	Difüzyon katsayısı
dC/dx	:	Konsantrasyon gradyanı
ϵ_r	:	Dielektrik sabiti
λ	:	Dalga boyu
J	:	Akı
J_i	:	Başlangıç akısı
k	:	Hız sabiti
μ	:	Mikron
η	:	Viskozite
P	:	Geçirgenlik katsayısı
P_i	:	Başlangıç geçirgenlik katsayısı
RF	:	Geri kazanım faktörü
t	:	Zaman

KISALTMALAR

(a)	:	Akseptör faz
(d)	:	Donör faz
(m)	:	Membran faz
AAS	:	Atomik absorpsiyon mikroskobu
ACM	:	Aktive edilmiş kompozit membran
AFM	:	Atomik kuvvet mikroskobu
BEHA	:	Bis(2-etilheksil) adipat
BLM	:	Hacimli sıvı membran
CAB	:	Selüloz asetat bütarat
CAP	:	Selüloz asetat propionat
CTA	:	Selüloz triasetat
CTB	:	Selüloz tribütarat
d/m	:	Donör/membran arayüzeyi
D2EHPA	:	di(2-etilheksil) fosforik asit
DBBP	:	dibütil bütıl fosfanat
DBPT	:	di-n-bütıl ftalat
DOA	:	bis(2-etilheksil) adipat
ELM	:	Emülsiyon sıvı membran
FT-IR	:	Sembol Açıklaması veya Adı
HF-SLM	:	Boşluklu fiber destekli sıvı membran
ILM	:	Sabitlenmiş sıvı membran
LIX 63	:	5,8-dietil-7-hidroksi-6-dodesan oksim
LIX 84-I	:	2-hidroksi-5-nonilasetofenon oksim
LIX860-I	:	5-dodesil salisil aldoksim
m/a	:	Membran/akseptör arayüzeyi
NPOE	:	2-nitrofenil oktil eter

NPOT	:	2-nitrofenil oktanat
NPPE	:	2-nitrofenil pentil eter
PIM	:	Polimer içerikli membran
PP	:	Polipropilen
PVC	:	Polivinil klorür
SEM	:	Taramalı elektron mikroskobu
SLM	:	Destekli sıvı membran
SW-SLM:		Spiral sargılı destekli sıvı membran
TBEP	:	tris(2-butoksietil) fosfat
TBP	:	tri-n-butil fosfat
TDPNO	:	4-(1- <i>n</i> -tridesil)piridin N-oksit
TEHP	:	tris (2-etilheksil) fosfat
TNOA	:	tri-n-oktil amin
TOA	:	tri-n-oktilamin
TOPO	:	tri-n-oktil fosfin oksit

ÖNSÖZ

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Doktora Tezi olarak sunduğumuz bu çalışma, PAÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından 2012FBE014 nolu proje ile desteklenmiştir.

Sancılı ve bir o kadar da zevkli olan Doktora Tez çalışmalarım şu an sadece bazılarının isimlerini sayabildiğim benden desteklerini esirgemeyen büyük yürekli insanlarla mümkün oldu. Başlangıç olarak, bu çalışmanın ortaya çıkmasında başından sonuna kadar her konuda bilgilerini, deneyimlerini ve tavsiyelerini esirgemeyen, büyük ilgi ve sabır gösteren Danışmanım Prof. Dr. H. Korkmaz ALPOGUZ'a en derin minnet ve şükranlarımı takdim ederim.

Çalışmamız boyunca tavsiyelerini, yardımlarını esirgemeyen Doç. Dr. Ahmet SÜRÜCÜ'ye, çalışmamızda kullandığımız taşıyıcı madde sentezini gerçekleştiren ve yardımlarını esirgemeyen Doç.Dr. İzzet ŞENER ve ekibine teşekkürlerimi sunarım.

Karşılaştığım problemlerin çözümünde sağladığı yardımlar, yönlendirmeler ve destekleri için başta Dr. Ahmet KAYA olmak üzere, aralarında Yrd.Doç.Dr. Ayşen HÖL, Yrd.Doç.Dr. Serkan ELÇİN, Dr. Aykut DEMİRÇALI, Dr. Sevil SÖYLEYİCİ, Yük.Kim. Canan ONAÇ'ın da bulunduğu tüm diğer dostlarıma da ayrıca teşekkür ederim.

Destekleri için Prof.Dr. Halil KUMSAR, Prof.Dr. Muzaffer TOPÇU, Prof.Dr. Selçuk TOPRAK'a ve tüm içtenlikleri ile çalışmalarım süresince yanımda olan başta Nurcan AYDIN, Muhterem YAKAR, Şükrü ŞENOCAK ve İbrahim ALYÜZ olmak üzere Mühendislik Fakültesi tüm İdari Kadrosuna minnet duygularımı sunmak isterim.

Son olarak, çalışmalarım süresince bana sonsuz sabır gösteren ve desteğini eksik etmeyen Kardeşim Yük.Kim. Aylin UĞUR'a teşekkür ederken, Rahmetli Babam Fikret UĞUR'a dua ile minnettarlığımı sunuyorum.

Bu Tez Kızlarım Almıla KAYA ve Aysıla KAYA'ya ithaf olunur.

Ayşe UĞUR
Ocak 2015

1. GİRİŞ

Sanayileşme, ekonomik büyüme, sürdürülebilir kalkınma ve yaşam standartlarını yükseltme gibi günümüzde çok sık kullandığımız değişik terimlerin ortak amacı gelişmedir. Gelişmenin sağlanabilmesi için canlı doğal kaynakların ve çevredeki diğer yapı taşlarının korunması gerekmektedir. Çeşitli ekosistemleri "Biz kirlettik, biz temizleyelim" olgusunun kabul edilmesi şarttır. Çevre politikasında, baştan itibaren çevre ile uyumlu tekniklerin uygulanması ve kural olarak kaynakların daha dikkatli kullanımı hedeflenmiştir; ancak, günümüzde çevre tahribatı ve çevre kirliliği tahminlerin ötesinde bir artış hızı ile kendini göstermektedir. Bugün, ulusların karşısındaki sorun korumanın "Ekolojik Güvenlik" sınırları içinde ele alınması ve tüm ülkelerin üstüne düşen görevi yüklenmesidir. Hızlı sanayileşme sonucunda artan endüstriyel atıklar çeşitli yollarla hava, su ve karaya geçerek besin zincirine katılmaktadır. Endüstriyel atıklar arasında yaygın olan ağır metal iyonlarının çevreye yayılması birçok yaşam türleri için önemli bir tehlike oluşturmaktadır (Mellor 2005).Çevreye en az zarar veren prosesler tercih edilmekte ve oluşan atık karışımları mümkün olduğunca zararsız hale getirildikten sonra doğaya salınmaktadır. Aynı zamanda dünya genelinde çevre kirliliğini azaltmaya yönelik kararlarla kimya sanayisinin etkileri kontrol altında tutulmaktadır. Bu durum ayırma ve saflaştırma işlemlerinin öneminin bir kat daha artmasına neden olmuştur (Kaya 2007).

İşte bu noktada gün geçtikçe yenilenen ve ileri arıtım sistemleri olarak ele alınan membran proseslerinin kullanımı önem kazanmaktadır. Çeşitli endüstriyel proseslerde geniş ölçekte başarılı bir şekilde kullanılan membran prosesleri ana kaynakların geri kazanımı, ürünlerin ayrılması, saflaştırılması, konsantre edilmesi ve atıksu arıtmaları için geçerli uygulamalardır (Cassano 2003).

Membranlar kullanılarak karışımları ayırma işlemi ilk olarak 1748 yılında Fransız Abbe Nollet tarafından gerçekleştirildi. Nollet bir şarap fıçısının ağzına hayvan derisi gerdi ve fıçıyı bu şekilde suya batırdı. Su fıçıya girdiği halde, şarap

kesinlikle deriden geçip dışarı çıkmıyordu. Nollet böylece osmozu keşfetmiş oldu (Baker 1991).

İç sentetik membranlar ise, 1861 yılında Thomas Braham tarafından hazırlanmıştır (Mulder 1990). Bechhold tarafından 1906'da gözenekli nitroselüloz membranlar üretilmiş ve Elford Zsigmondy ve Bachman bu membranlar üzerinde çalışarak 1950'de mikro gözenekli nitro selüloz membranların ticari kullanımını sağlamışlardır. 1950'lerin sonlarına doğru, California Üniversitesi'nden Sidney Loeb ve S. Sourirajan ile Florida Üniversitesi'nden Charles Reid, deniz suyunu demineralize etmek için ters osmozu geliştirdiler. O zamanlarda membranın oldukça kalın olması sebebiyle istenilen başarı sağlanamadı. Membran teknolojisiyle ilgili ilk başarı Loeb ve Sourirajan'ın ilk "asimetrik membran" üretmesiyle kazanıldı. Asimetrik membranlar ilk olarak ters osmoz ile deniz suyunun saflaştırılmasında kullanılmıştır ve tuzu tutma oranı %95 civarındaydı (Loeb 1964). Membranların dayanıklılığı, performansı ve akışkanlığı üzerinde çalışılarak 1980'lerden sonra mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, ters osmoz gibi prosesler büyük işletmelerde kullanılmaya başlanmıştır.

Günümüzde ekonomik oluşları ve verimlilikleri sayesinde öncelikli tercih edilen membran proseslerinin bazı avantajları şu şekilde gösterilebilir.

- ✓ Yüksek saflıkta ürün elde etmeye imkan sağlarlar.
- ✓ Hiçbir kimyasal ilavesi gerektirmezler.
- ✓ Proseslerinin tasarımları basittir.
- ✓ Klasik sistemlere göre daha az enerji ihtiyaçları vardır.
- ✓ Ayrılacak maddelerin kimyasal yapılarına etki etmezler.
- ✓ Kesiksiz çalışabilme imkanı ve otomasyon kolaylığı sağlarlar.
- ✓ Potansiyel olarak daha düşük yatırım ve işletme maliyetlerine sahiptirler.
- ✓ Sıcaklık değişimlerinden fazla etkilenmezler.

Sıvı membranların 1968'de Li tarafından bulunmasından beri sıvı membran prosesleri, solvent ekstraksiyon prosesi ve diğer geleneksel ayırma ve arıtma proseslerine kıyasla metallerin ayrılması ve zenginleştirilmesinde ileri bir ayırma

tekniki olarak önem kazanmıştır. Özel metal iyon taşıyıcılar içeren sıvı membranların kullanımı, seyreltik sulu çözeltilerden çeşitli metal iyonlarının seçici olarak ayrılması ve zenginleştirilmesi için solvent ekstraksiyon prosesine alternatif bir metot olarak ortaya çıkmıştır (Ersöz 2007).

1.1 Tezin Amacı

Bu çalışmada, çevresel kirlilikte toksik metal iyonlarının seçimli ayrımı ve uzaklaştırılması için kullanılan sıvı membranlardan, polimer içerikli membran prosesleri ile bazı metal katyonlarının transportunun gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. Ağır metal iyonlarının çevreye ve insan sağlığına olan zararları göz önünde tutulduğunda, çalıştığımız metal katyonlarından yüksek seçiciliğe sahip Zn^{2+} ve Cd^{2+} katyonlarının kinetik veriler ışığında seçimliliğinin ortaya konulması önemli bir noktadır. Çalışmamızda bu iki metal katyonunun polimer içerikli membranlardan transportunda; transport verimi ve mekanizması aydınlatılmaya çalışılmıştır. Polimer içerikli membranlar ile gerçekleştirilen transportta taşıyıcı olarak makrosiklik bileşiklerden olan kaliks[4]resorsinarenlerin iki farklı türevi kullanılmıştır. Polimer içerikli membran deneylerinde destek maddesi olarak selüloz triasetat (CTA) ve plastikleştirici olarak 2-NPOE kullanılmıştır. Optimum membran bileşiminde hazırlanan polimer içerikli membranların yüzey karakterizasyonu Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Infrared Spektroskopisi (FT-IR) ve temas açısı ölçümleri ile aydınlatılması öngörülmüştür.

Gerçekleştirilen transport çalışmalarında, donör fazdaki metal-nitrat sulu çözeltisinden asidik akseptör faza taşınan Zn^{2+} ve Cd^{2+} katyonlarının miktarı Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi (AAS) ile tayin edilmiş olup, bu iki metal iyonunun transport deneyleri sonunda hız sabiti (k), geçirgenlik katsayısı (P), akı (J) ve difüzyon katsayısı (D) gibi kinetik parametreler hesaplanmıştır. Ayrıca polimerik yapıya sahip olan Celgard 2500 model membranlar ile yapılan destekli sıvı membran transport çalışmaları ile polimer içerikli membran transport deneysel verilerinin kıyaslanması amaçlanmıştır.

1.2 Literatür Araştırması

Endüstriyel üretim kaçınılmaz olduğuna göre, oluşacak kirlilik kaynaklı zararların en aza indirilmesi için yeni teknolojilere başvurulması gerekmektedir. Su arıtımı ve atık geri kazanımının gün geçtikçe önem kazanması ile birçok endüstride membran teknolojisinin kullanımı gündeme gelmiş ve membran teknolojisi ileri arıtma teknolojileri arasındaki yerini almıştır. Sıvı membran teknolojisi, seyreltik sulu çözeltilerden metal iyonlarının konsantrasyonu edilmesi ve ayrılmasında, diğer tekniklerin verimli bir şekilde uygulanamadığı durumlarda büyük bir potansiyele sahip olduğundan sıvı membranlar üzerine oldukça fazla araştırma yapılmıştır. Son yıllarda sıvı membran proseleri içinde yerini alan polimer içerikli membranların, yüksek seçicilik ile transportu, yüksek kararlılıkları, kolay kurulumu ve kullanımı gibi avantajları ile üzerinde araştırmalar artmıştır. Bu çalışmalarda metal katyonlarının özellikle de ağır metal iyonlarının polimer içerikli membranlar transportu ile öne çıkmıştır. Yapılan bu çalışmalardan bazılarında ait literatür özetleri aşağıda verilmiştir.

Benosmane ve diğ. (2009); kaliks[4] resorsinarenlerin farklı alkil yapılarının taşıyıcı olarak kullanıldığı PIM'lerde bazı metal iyonlarının transport mekanizmalarını incelemişlerdir. Hazırladıkları membranlarda taşıyıcı olarak kaliks[4]resorsinaren türevi, destek maddesi olarak CTA ve plastikleştirici olarak kendilerinin sentezlediği 2-NPOT (2-nitrofenil oktanat) ile ticari olarak temin ettikleri 2-NPOE'i (2-nitrofenil oktil eter) kullanarak membran elde etmişlerdir. Bu membranları Zn^{2+} , Cd^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının transportu için kullanmışlardır. Metal iyonlarının transportuna akseptör fazın pH'sı, kaliks[4]resorsinarenin yapısındaki fonksiyonel grup etkisi, plastikleştirici türü ve taşıyıcı konsantrasyonu gibi değişkenlerin etkisini incelemişlerdir. Resorsinaren taşıyıcılı, CTA membranından Zn^{2+} , Cd^{2+} , ve Pb^{2+} 'nin başlangıç akıları 2-NPOT-PIM'egöre daha 2-NPOE-PIM'in çok daha yüksek olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca, PIM hazırlanmasında kullanılan plastikleştiricilerin dielektrik sabitinin membrandan Pb^{2+} 'nin akısını etkilediğini açıklayıp, bu plastikleştiricinin organik bir taşıyıcı olan resorsinarenlerin bir çözücü olarak görev yaptığını belirtmişlerdir. Gerçekleştirdikleri transport deneyleri sonucunda plastikleştirici olarak 2-NPOT kullanılarak hazırlanan membranlarda, plastikleştiricinin membran kararlılığına dayanıklılık kattığı, kullanılan taşıyıcının

alkil zincir uzunluğunun artması ile transport veriminin arttığı görülmüştür. Ayrıca elde edilen membranları FTIR, SEM, DRX ve TGA ile karakterize etmişlerdir.

Ulewicz ve diğ. (2007), taşıyıcı olarak imidazol azocrown eter molekülünün üç farklı türevinin kullanıldığı, destek maddesi olarak CTA ve plastikleştirici olarak NPOE kullanılarak PIM hazırlanmışlardır. Bu PIM'ler ile Zn^{2+} , Cd^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarını içeren çözeltilerden bu iyonların transportunu araştırmışlardır. PIM'in bileşimine taşıyıcı etkisini incelemişlerdir. Pb^{2+} iyonlarının en hızlı transportunu fenilimidazolazotiyo taç eter molekülü içeren PIM ile elde etmişlerdir. Ayrıca fenilimidazolazotiyo taç eter ile hazırlanmış PIM'den metal iyon seçiciliğinin $Pb^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+}$ şeklinde olduğunu göstermişlerdir.

Kaya ve diğ. (2013), kaliks[4]aren taşıyıcıları kullanarak polimer içerikli membranlar aracılığıyla Cr(VI)'nın transportunu incelemişlerdir. Taşıyıcı olarak 5,17-Di-ter-bütil-25,26,27,28-tetrahidrosikaliks[4]aren kullanmışlar ve Cr(VI)'nın transport verimine plastikleştirici derişimi, akseptör ve donör faz derişimleri, membran kalınlığı ve kararlılığının etkisini incelemişlerdir. Optimum membran kalınlığını 42 μm olarak belirleyerek, bu membran kararlılığında geri kazanım faktörü (RF %) değerini 90 %'in üzerinde olduğunu göstererek PIM'lerin dayanıklı, uzun ömürlü ve tekrar kullanılabilir olduğunu göstermişlerdir. Membran yüzey karakterizasyonunu AFM, FT-IR ve temas açısı ölçümleri ile gerçekleştirmişler, taşıyıcı eklenmesizin optimum membran bileşimi ile taşıyıcılı membranın temas açıları ölçülmüştür. Taşıyıcı bağlanmasıyla oluşturulan PIM'in temas açısını 83° ölçmüşler ve membranın hidrofobik yapıda olduğunu göstermişlerdir.

Vazquez ve diğ. (2014), PIM'lerin fiziksel-kimyasal özellikleri üzerinde baz-polimer ve taşıyıcı konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. İki tip polimer PVC ile CTA taşıyıcı olarak ve iyonik sıvı ekstraktı olarak farklı miktarlarda Aliquat 336'yı bileşen olarak, destek maddesi olarak selüloz triasetat (CTA) kullanarak hazırladıkları PIM'leri incelemişlerdir. Elde edilen PIM'lerin yüzey özelliklerini incelemek için çeşitli teknikleri kullanarak membranı karakterize etmişlerdir. XPS (X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi) sonuçlarına göre, Aliquat 336 içeriğine sahip CTA ve PVC esaslı membranların yüzeylerinde pratikte farklılıkların görünmediği ve Aliquat 336 konsantrasyonu için toplam yüzey kaplamanın (W/W) % 40'dan daha

yüksek elde edildiğini açıklamışlardır. Aynı zamanda sonuçları temas açısı ölçümleri ile teyit etmişlerdir.

Kozlowski ve Kozłowska (2009), NPPE gibi plastikleştiriciler mono- ve bis-PNP-lariat eterler (fosfoza-16-crown-6eter) gibi taşıyıcılar ve CTA destek maddesi ile hazırladıkları PIM'lerden Zn^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} metal iyonlarının kolaylaştırılmış transportunu incelemişlerdir. Transport verimi üzerine taşıyıcı molekülündeki grupların, membran bileşenlerinin ve sıvı faz bileşenlerinin etkilerini incelemişlerdir. Bis-PNP-lariat eter taşıyıcısının, mono-PNP-lariat eter taşıyıcısından bu metal iyonlarının transportunda daha etkin olduğunu bulmuşlardır.

Pont ve diğ. (2008), membran destek maddesi olarak CTA, plastikleştirici olarak NPOE ve taşıyıcı olarak Aliquat 336 ile hazırladıkları polimer içerikli membranlar ile Cd^{2+} metal iyonunun transportunu çalışmışlardır. Cd^{2+} metal iyonunun polimer içerikli membranlar yoluyla transportunda taşıyıcı konsantrasyonu, plastikleştirici türü ve miktarı gibi membran bileşiminin etkisini incelemişlerdir. Metal iyonlarının transportu için donör fazda hem NaCl'nin hemde HCl'nin ortamda bulunması gerektiğini vurgulamışlardır.

Oberta ve diğ. (2011), Pb^{2+} , Ca^{2+} , K^+ iyonlarının nitratlarını ve Na asetat tamponu içeren sulu çözeltilerden Pb^{2+} 'nin transportu için polimer içerikli membranların özelliklerini ve yapılarını incelemişlerdir. Membranları, selüloz triasetat (destek maddesi), dioktilftalat (plastikleştirici) ve 2-(10-karboksildesil sülfonil) benzoik asit metil monoesterinden (taşıyıcı) hazırlamışlardır. Transportta membran seçiciliğini şu şekilde sıralamışlardır: $Pb^{2+} \gg K^+ \approx Ca^{2+} \approx Na^+$ inceledikleri bu PIM'lerden pH 5-7 aralığında sulu katyon karışımlarının transportunda, Pb^{2+} metal katyonlarının seçici şekilde geri kazanılabildiğini göstermişlerdir.

Fontas ve diğ. (2007), polimer içerikli membran ile metal iyonlarının kolaylaştırılmış transport mekanizmasını, akı ölçümlerini temel alarak ve molekül içi etkileşimler ile difüzyona duyarlı yeni bir teknikte incelemişlerdir. Aliquat 336 ve Lasalocid A olmak üzere iki çeşit taşıyıcı kullanmışlardır. Bu taşıyıcılar ile hazırlanan PIM'lerin metal iyonlarını taşıyabilme yeteneklerini aynı bileşimde hazırlanan SLM'ler ile kıyaslamışlardır. Her iki sisteminde akı ölçümleri yapılmış, PIM sistemlerinde akının oluşabilmesi için membrandaki taşıyıcının belirli bir eşik

konsantrasyon değerine sahip olması gerektiğini ve plastikleştiricinin kimyasal yapısının metal iyonunun akısı üzerine etkili olduğunu bulmuşlardır. Çalışma dataları sonucunda PIM'in bileşenleri arasında kimyasal bir etkileşimin olduğunu ortaya koymuşlar, plastikleştiricinin viskozitesinin ve özellikle de dielektrik sabitinin çok etkili olduğunu belirtmişlerdir.

Gyves ve diğ. (2006) destek maddesi olarak CTA, plastikleştirici olarak tris(2n-bütoksietil)fosfat, katkı maddesi olarak etanol ve taşıyıcı olarak hidroksioksimlerin bir türevi olan LIX®84-I kullanılarak hazırlanan PIM ile Cu^{2+} metal iyonunun transportunu çalışmışlardır. Cu^{2+} iyonunun transportuna membranın geçirgenlik, kararlılık ve seçicilik etkilerini araştırmışlardır. Hazırlanan PIM'lere etanolün ilave edilmesi ile metal iyon akısında artışın olduğunu, membrandaki metal iyonu birikmesinde azalmanın olduğunu bulmuşlar ve aynı zamanda membran kararlılığının arttığını belirtmişlerdir. Cu^{2+} iyonlarının Zn^{2+} ve Fe^{3+} iyonlarına göre daha yüksek oranda seçimli olarak ayrıldığını belirtmişlerdir. Katkı maddesi etanol ile geçirgenliğin artmasının yanı sıra, membran kararlılığına olumlu yönde etki gösterdiği, uzun süreli bir kararlılık elde etmek için membranın yapısal konformasyonu konusundaki gelişmelere dikkat çekmişlerdir.

Jayavardane ve diğ. (2013), tek kullanımlık kağıt bazlı sensör (PBS) ile doğal ve atık sularda Cu^{2+} iyonunun belirlenmesi üzerine çalışmışlardır. PIM'in hazırlanmasında taşıyıcı olarak ağırlıkça % 40 di(2-etilhekzil)fosforik asit(D2EHFA), % 10 dioktilfталat(DOP), % 49,5 poli(vinil)klorür ve kolorimetrik reaktif olarak % 0,5(mm^{-1}) 1(2'-piridilazo)-2-naftol (PAN) kullanmışlardır. Fe^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} ve Ni^{2+} gibi doğal ve atık sularda sıklıkla karşılaşılan metal iyonlarının varlığında Cu^{2+} iyonu zayıf asidik ortamda yüksek seçicilikte elde edilmiştir. Bu önerilen PBS' nin asidik hidrofilitik bölgesinde biriken standart yada Cu^{2+} numunesi burada karakteristik renk oluşturmak için Cu^{2+} -PAN kompleksi PAN ilereaksiyona girdiğini ve seçici olarak PIM içinde ekstrakte olduğunu belirtmişlerdir.

Tor ve diğ. (2009), taşıyıcı olarak D2EHFA içeren polimer içerikli membran ile Cr^{3+} metal iyonunun transportunu çalışmışlardır. Elde ettikleri membranların FTIR, AFM ve temasçası ölçümlerini yaparak karakterize etmişlerdir. Cr^{3+} iyonunun transportuna donör fazdaki Cr^{3+} iyon konsantrasyonunun etkisi, membran fazdaki

D2EHPA konsantrasyonunun etkisi ve akseptör fazdaki HCl konsantrasyonunun etkisini incelemiştirlerdir. Aynı deneysel şartlar altında PIM, SLM ve ACM ile gerçekleştirilen deneylerde en yüksek Cr^{3+} transport akısının SLM'de olduğunu gözlemlemiştirlerdir.

Sugiura ve diğ. (1987), tarafından yapılan çalışmada, taşıyıcı olarak bathofenantrolin içeren selüloz triasetat membran ile Zn^{2+} iyonunun transportuna *o*-NPPE, *o*-NPOE, *p*-NPHE, TBEP, TEHP, DBPT ve MPEG gibi farklı türdeki plastikleştirici ve bunların karışımının (*o*-NPOE-TBEP, *o*-NPOE-TEHP, *p*-NPHE-TBEP, TEHP-TBEP vs.) etkisini incelemiştirlerdir. En iyi transport değerini *o*-NPPE'de ve *o*-NPPE ile TBEP'nin bire bir oranındaki karışımından elde etmişlerdir. Bu durumun nitrofenol türevi içeren plastikleştiricilerin yüksek dielektrik sabitlerinden kaynaklandığını belirtmişlerdir. Ayrıca kullanılan plastikleştiriciye bağlı olarak membranın lipofilitesinin iyonların transportunu etkilediğini belirterek iyonik geçirgenliğin uygun plastikleştiricinin seçilmesi ile artırılabilirliğini ve plastikleştirici türünün transport için oldukça önemli olduğunu söylemişlerdir.

2. MEMBRAN PROSESLERİ

Ayırmanın mekanizması kütle transferidir. Verilen bir donör karışımının kompozisyonunda, bileşenlerin kimyasal yapılarını kalıcı olarak değiştirmeden değişiklik yaratan her kütle transfer operasyonu bir ayırmadır. Ayırma işlemlerinin genel sınıflandırılması aşağıda belirtilmiş olup, membran prosesleri bu işlemlerin çoğunda yer almaktadır (Böddeker 2008);

- ✓ Bir hedef bileşenin oranını arttırarak zenginleştirme
- ✓ İstenmeyen bir materyalden bir hedef ürünün geri kazanılarak izolasyonu
- ✓ İzolasyon atığında bulunan hedef ürünün ekstraksiyon ile fakirleştirilmesi
- ✓ İstenen üründen safsızlıkları çıkarmak suretiyle saflaştırma
- ✓ Belirli sektörler ya da durumlar için saflaştırarak arıtma
- ✓ Bileşen veya bileşen gruplarına bölerek fraksiyonlarına ayırma
- ✓ Karşılıklı karışmayan sıvı fazlara bölmek suretiyle faz ayrımı
- ✓ Bir çözücü bileşenini çözünmez hale getirerek çöktürme
- ✓ Çözücünün uzaklaştırılması suretiyle çözünmüş türleri konsantre ederek hacim azaltma
- ✓ Gıdaların ve biyokütlelerin sularının uzaklaştırılması suretiyle konsantre edilerek dehidrasyonu (Başlıoğlu 2012).

Geleneksel ayırma teknikleriyle yarışabilen veya onlarla birlikte kullanılabilen membran sistemleri, genellikle düşük enerji gerektiren ayırma yöntemleridirler. Bütün membran sistemlerinin temelinde ayırma aracı olarak bir membran kullanılır. Kullanılan membranın kalınlığı mikron seviyesinden birkaç milimetreye kadar değişebilir. Membranların belirli maddeler için seçicilik göstermesi, diğerlerini reddetmesi yapay membranların kullanılabilirliğini gündeme getirmiştir (Izzat 1984). Son yıllarda, verimliliklerinin ve ekonomik avantajlarının yüksek olması, değerli metallerin kazanımı, zehirli son ürünlerin ayrılması gibi bilim ve teknolojiye getirdiği önemli avantajlar nedeniyle membran sistemlerinin kullanımı artmıştır. Membran prosesleri öncelikli olarak ayırma amaçlı olmak üzere filtrasyon, konsantre

etme ve saflaştırma maksatları ile kullanılırlar ve genellikle ayırma prosesleri olarak bilinirler. Ayırma işlemi membranın hem kimyasal, hem de fiziksel yapısıyla belirlenmekte olup, kütle akışı ile gerçekleşmektedir (Hove diğ.1992).Membran üzerinden kütle akısını sağlayan itici güçler; basınç, konsantrasyon, sıcaklık veelektriksel potansiyel farkıdır (Altın ve diğ.2004). Tablo 2.1’de görülebileceği üzere membran prosesleri çeşitli itici güçlere göre de sınıflandırılırlar.

Tablo 2.1:Membranla ayırma proseslerinde itici güç

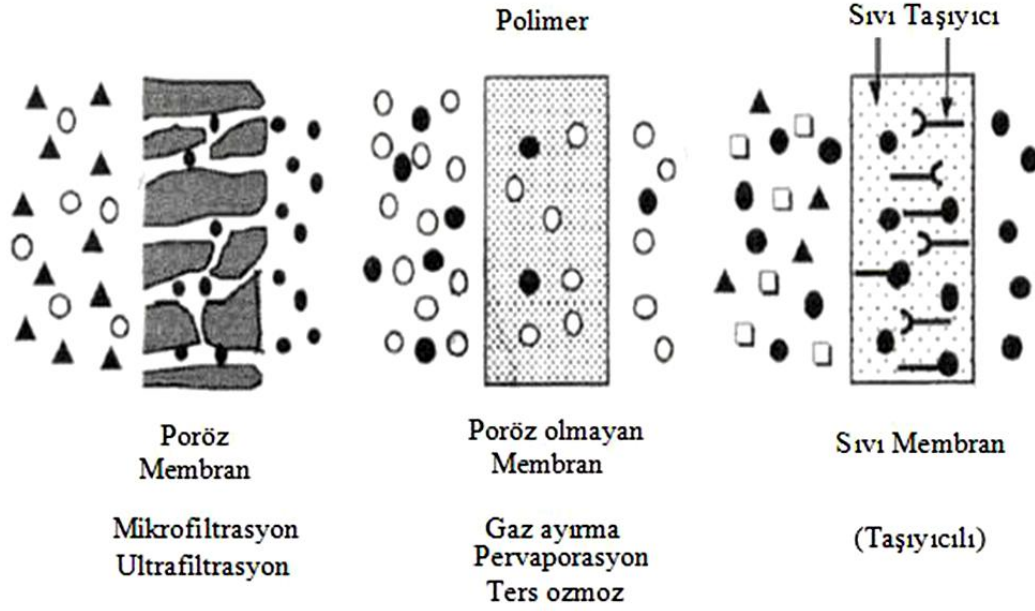
İtici Güç	Membran Prosesi
Basınç Farkı (ΔP)	Mikrofiltrasyon Ultrafiltrasyon Nanofiltrasyon Ters Osmoz Piezo-diyaliz
Konsantrasyon Farkı (ΔC)	Pervaporasyon Gaz Ayrımı Diyaliz Sıvı Membran
Sıcaklık Farkı (ΔT)	Membran Destilasyonu Termo-osmoz
Elektriksel Potansiyel Farkı (ΔE)	Elektrodiyaliz

2.1 Membranların Sınıflandırılması

2.1.1 Ayırma mekanizmalarına göre membranlar

Ayırma mekanizmalarına göre sınıflandırmada eleme, çözünme-difüzyon ve elektrokimyasal etkiler olmak üzere 3 mekanizma rol oynamaktadır. Bu mekanizmalar göz önüne alındığında uygulamalarda 3 ayrı tip membran yapısı kullanılmaktadır. Bunlar, poröz (gözenekli), poröz olmayan (gözeneksiz) ve sıvı membranlardır (Hepşen 2010). Poröz membranlar, membranların süzebilecekleri maddeden daha büyük gözeneklere sahip olmaları durumunu ifade eder. Poröz olmayan membranlarda birbirine bağlı gözenekler mevcut değildir. Membranı oluşturan polimer zincirleri arasında çok küçük serbest boşluklar mevcuttur. Genel olarak sıvımembranlar ise önce birbirleriyle karışmayan bir emülsiyonun hazırlanması

ve daha sonra da bu emülsiyonu üçüncü bir faz içerisinde karıştırarak dağıtmak suretiyle uygulanırlar. Bu üç temel membranın yapı ve ayırma özellikleri Şekil 2.1’de verilmektedir (Kaya2007).



Şekil 2.1: Ayırma mekanizmalarına göre membranlar (Mulder 1996).

2.1.2 Morfolojilerine göre membranlar

Membran proseslerinin performansı büyük ölçüde kullanılan membranın yapısı ve morfolojisine bağlıdır. Kullanılan membran türüne göre gösterecekleri performanslar önemli ölçüde değişmektedir.

Membranlar yapılarına ve morfolojilerine göre, simetrik veya asimetric, gözenekli veya gözeneksiz, organik veya inorganik, doğal veya sentetik olarak gruplandırılabilirler. Kullanılan membran türüne göre gösterecekleri performanslar önemli ölçüde değişmektedir. Özellikle asimetric membranların geliştirilmesiyle birlikte membranların su ve atıksu arıtımında kullanımı yaygınlaşmıştır. Asimetric membranlar, uniform olmayan bir yapıya sahiptirler ve hem homojen hem de heterojen yapıda olabilirler. Bir asimetric membranın kalınlığı yaklaşık olarak 10-200 µm aralığında değişmekte olup bu membranlar 50-150 µm aralığında gözenekli

bir alt tabaka ile desteklenen 0.5 µm kalınlığında oldukça ince bir üst tabakadan oluşur. Asıl ayırma işlemini gerçekleştiren bu üst tabakadır. Asimetrik membranların aktif yüzey tabakası genellikle selüloz asetat veya poliamidden, destek tabakası ise polisülfon veya polipropilenden oluşur. Simetrik membranlar çok küçük gözenekli olup membran kesiti içindeki geçirgenlikleri sabittir. Bu membranların kalınlıkları 1-200 µm aralığında değişmektedir. Gözenekli membranlar, boşluklu bir yapıya sahiptir. Mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon için kullanılan membranların gözenek çapları sırasıyla 0.1-10 µm ve 2-10 µm aralığındadır. Konsantrasyon polarizasyonu bu membranların kullanımını sınırlayan en önemli etkidir (Crespo ve Bøddeker 1994).

Kompozit membranlar farklı malzemelerden üretildikleri için heterojen bir yapıya sahiptirler. Kompozit membranlar, ayırma işleminin basınç, konsantrasyon veya elektriksel potansiyel farkı gibi itici kuvvet altında difüzyonla taşındığı yoğun bir filmde oluşmaktadır. Nanofiltrasyon (NF) ve ters ozmoz (RO) membranlar genellikle asimetrik veya kompozit yapıdadır. Bunun yanı sıra mikrofiltrasyon (MF) ve ultrafiltrasyon (UF) membranlar simetrik veya asimetrik olarak tasarlanmaktadır (Mulder 1996, Büyükdere 2008, Kaya 2007). Tablo 2.2'de membran ve üretim yapıları, ayırma metodları ve uygulama alanları özetlenmiştir.

Tablo 2.2:Membran çeşitleri ve ayırma yöntemleri (Sürücü 2008)

Membran Yapısı	Üretim Yapısı	Ayırma Metodu	Uygulamalar
<i>Simetrik Membranlar</i>	Geniştirilmiş Filmler Faz Dönüşümü Nükleer İzler Sıkıştırılmış Tozlar	Gözenekli Membran	Mikrofiltrasyon Ultrafiltrasyon Diyaliz
	Ekstrüzyon	Difüzyon Membranı	Gaz Permayon Pervaporasyon
	Döküm	İyon Selektif Membran	Elektrodiyaliz
<i>Asimetrik Membranlar</i>	Faz Dönüşümü	Gözenekli Membran Difüzyon Membranı	Mikrofiltrasyon Ultrafiltrasyon
	Kompozit Kaplamalar Arayüzey Polimerizasyonu Plazma Polimerizasyonu	Difüzyon Membranı	Ters Osmoz Gaz Permetasyon Pervaporasyon
	Ön Kaplama Tekniği	Gözenekli Membran	Ters Osmoz Ultrafiltrasyon
<i>Sıvı Membranlar</i>	Bulk Sıvı Membran Emülsiyon Sıvı Membran Destekli Sıvı Membran Polimer İçerikli Membran	Difüzyon Membranı	Sıvı Membran Prosesi

2.2 Sıvı Membran Teknolojisi

Bir sıvının membran gibi kullanılması mümkün olup sıvı membran, iki sıvı fazın üçüncü bir sıvı faz ile birbirinden ayrılması ile oluşmaktadır. Sıvı membran terimi son yıllarda sıkça kullanılmaktadır. Aslında proses, çözücü ekstraksiyonu olarak bilinen kimyasal prosesin daha da geliştirilerek teknolojik olarak uygulanmasından farklı bir işlem değildir. Çoğu yeni gelişmede olduğu gibi bu ayırma prosesleri çeşitli isimler almaktadır (Başlıoğlu 2012);

- ✓ *Sıvı Membranlar (Liquid Membranes)*
- ✓ *Sıvı Pertraksiyonu (Liquid Pertraction)*
- ✓ *Pertraksiyon (Pertraction)*
- ✓ *Taşıyıcı Aracılı Ekstraksiyon (Carrier-Mediated Extraction)*
- ✓ *Kolaylaştırılmış Transport (Facilitated Transport)*
- ✓ *İki Aşamalı Ekstraksiyon (Two-Stage Extraction)*

Schlosser ve Kossaczky tarafından bu proses için en uygun ismin “sıvı pertraksiyonu” olduğu belirtilmiştir. Bu isim en yakın ayırma prosesi olan sıvı- sıvı ekstraksiyonu ile benzer yapıda olup, transfer prosesinin sistemin çok fazlı yapısını birlikte kapsadığını yansıtmaktadır. Sıvı membran terimi ise prosesin temel niteliğini yansıtır (Başlıoğlu 2012).

Sıvı membran sistemleri, atık su arıtımında, kimya mühendisliğinde, hidrometalurjide, biyoteknolojik ve biyomedikal uygulamalarda kullanım alanı bulmaktadırlar (Bartschve diğ.1995a). Sıvı membran sistemleri özellikle hidrokarbonların ayrılmasında, alkali ve toprak alkali metallerin ayrılmasında, eser elementler ve radyoaktif maddelerin tutulmasında, değerli metallerin kazanılmasında, toksik maddelerin giderilmesinde, biyoteknolojide ve tıbbi uygulamalarda kullanılabilir. Sıvı membran prosesinin solvent ekstraksiyonuna göre üstünlükleri ve potansiyel avantajları şöyle sıralanabilir (Othman ve diğ. 2004, Sürücü 2009);

- ✓ Yüksek ayırma faktörleri.
- ✓ Katı membranlara göre daha yüksek kütle alanları.
- ✓ Çok yüksek seçicilik.
- ✓ Düşük konsantrasyondan yüksek konsantrasyona ayırma ve zenginleştirme.
- ✓ Pahalı ekstraktanların kullanılması.
- ✓ Yüksek donör/çözücü hacim oranları.
- ✓ Askıda katı madde içeren çözeltilerin islenebilmesi.
- ✓ Ölçeklendirme kolaylığı.
- ✓ Düşük sermaye ve işletme maliyeti.

Yapılış ve uygulama şekillerine göre sıvı membranlar dört kısma ayrılabilirler;

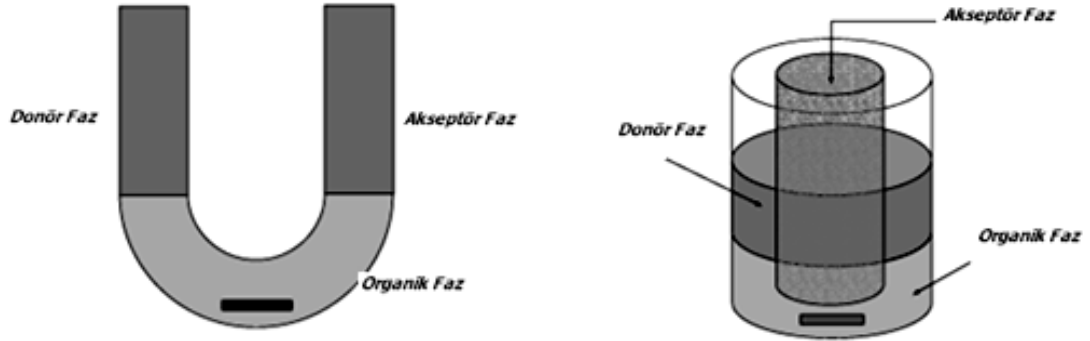
- i. Yığın tipi sıvı membran(BLM)
- ii. Emülsiyon tipi sıvı membran(ELM)
- iii. Destekli sıvı membran (SLM)
- iv. Polimer içerikli membran(PIM)

2.2.1 Yığın (Bulk) Sıvı Membranlar (BLM)

Bir maddenin, belirli pH ve konsantrasyondaki sıvı bir çözeltiden meydana gelen donör (kaynak, iç) fazdan, kompleks yapıcı bir bileşiğin bulunduğu organik faza ekstraksiyonu ve daha sonra farklı pH'daki ikinci bir akseptör (alıcı, dış) faza taşınarak aktarılması olayı taşıyıcı mekanizmalı membran transport işlemi olarak bilinmektedir (Alpoğuz 2002).

Membran faz her iki sıvı fazla da temas halindedir ve bu fazlar arasındaki transfer olayına etki eder. Örneğin sulu asit çözeltilerinden asidin ayrılmasına ait bir proseste, donör/membran arayüzeyinde membran fazda bulunan taşıyıcı madde ile donör fazdaki asit arasında asit-taşıyıcı kompleksi oluşur. Oluşan kompleks membran fazda alıkonulur. Kompleksin konsantrasyon gradiyentine göre membran/akseptör arayüzeyine doğru transportu gerçekleşir. Burada bir arayüzey iyon değişim reaksiyonu meydana gelir. Kompleksin bozulması ile sonuçlanan iyon

değişimi neticesinde asit anyonu akseptör fazına geçerken taşıyıcı yeniden kompleks oluşturmak üzere membran fazı boyunca donör/membran arayüzüne taşınır. Her üç fazın da yaklaşık aynı hızlarda karıştırılması gerekmektedir. Karıştırma esnasında oluşacak türbülansın ötürü donör ve akseptör fazlarının birbirine karışmamasına dikkat edilmelidir (Sahoo ve diğ. 2002). Şekil 2.2’de yığın sıvı membranların şematik dizaynı gösterilmektedir.



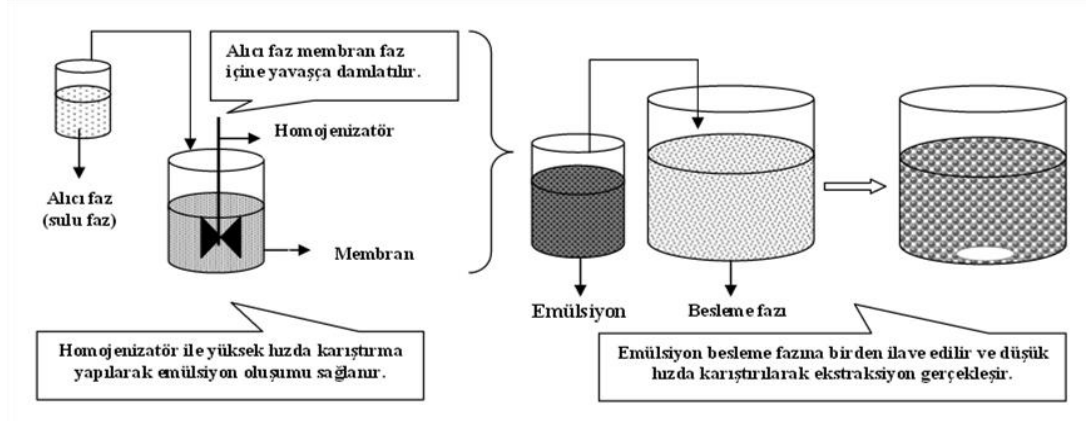
Şekil 2.2: Yığın sıvı membranlara ait deneysel düzenekler.

2.2.2 Emülsiyon Sıvı Membranlar (ELM)

Emülsiyon sıvı membranlar ilk olarak 1968 yılında Li tarafından bulunmuştur (Bartsch 1996b). Bu membranların çalışma prensibi, karışmayan iki sıvı arasındaki yüzey geriliminin indirgenmesi suretiyle emülsiyon oluşturulması prosesine dayanmaktadır (Greenwood 1963). Emülsiyon oluşumu ortama yüzey aktif madde eklenmesi suretiyle sağlanır. Yüzey Aktif Sıvı Membran veya Sıvı Yüzey Aktif Membran olarak da adlandırılan emülsiyon sıvı membranlar Su (water)/Yağ (oil)/Su (water) (W/O/W) sistemleri veya Yağ/Su/Yağ(O/W/O) sistemlerinden oluşan çift emülsiyondurlar. W/O/W sistemleri için, iki sucul fazı ayıran yağ fazı sıvı membrandır. O/W/O sistemlerinde, sıvı membran iki yağ fazı arasında bulunan su fazıdır. Bir ELM prosesi, iki birbirine karışmaz faz arasında bir emülsiyon oluşturulması ve ekstraksiyon için bu emülsiyonun üçüncü bir faza (sürekli faz) disperse edilmesiyle hazırlanır. Membran faz, dış yani sürekli fazı, emülsiyon içindeki iç yani kuşatılmış kürecikleri ayıran sıvı fazdır. Genelde iç (kuşatılmış) faz ile dış (sürekli) faz birbirine karışabilmektedir, membran faz ise stabilitenin

sağlanabilmesi için bu iki fazla karışır olmaması gerekir. Bu nedenle, dış faz su ise, emülsiyon W/O; yağ ise O/W tipindedir. Şekil 2.3’de ELM sistemleri gösterilmektedir (Devulapallive diğ.1999).

Emülsiyon sıvı membran prosesleri, biyoloji ile ilgili mühendisliklerde, hidrokarbonların fraksiyonlanmasında, hidrometalurji, çevre mühendisliği ve ilaç mühendisliğinde yaygın bir şekilde kullanılır (Wan ve diğ. 2001; Bart ve diğ.1995).

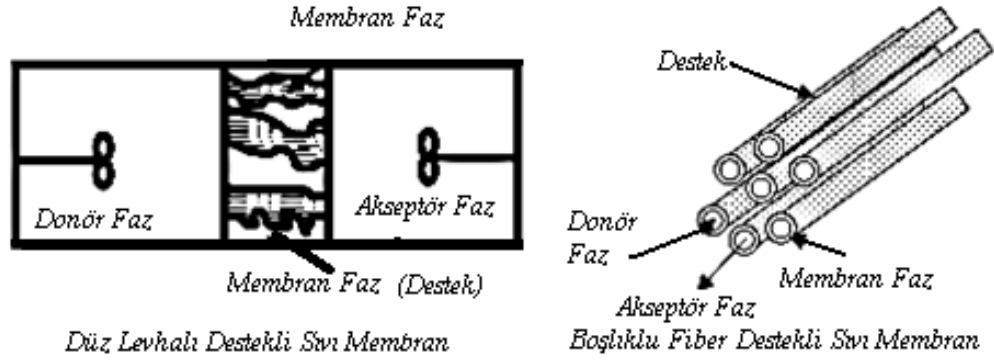


Şekil 2.3:Emülsiyon sıvı membranlara ait deneysel düzenekler.

2.2.3 Destekli Sıvı Membranlar (SLM)

Destekli sıvı membranlarla metal iyonlarının ayrılması ve geri kazanılması için hidrometalurjide denenmiş olan bu transport prosesi, fermentasyon ortamından biyoaktif bileşiklerin ayrılması ve saflaştırılması için de önerilmiştir (Puvvada 1999).

Destekli sıvı bir membran (SLM), organik çözünmüş taşıyıcı veya ekstraktant ile temasta olan veya taşıyıcı ile emdirilmiş mikro gözenekli polimer (hidrofobik polipropilen, politetrafloretillen, vs gibi) bir destek ve iki sulu fazdan ibarettir. Bu membran düzeneginin basit gösterimi Şekil 2.4’te verilmiştir (Christoffels ve diğ. 1996b).



Şekil 2.4:Farklı destekli sıvı membran sistemlerinin şematik gösterimi.

Donör ve akseptör çözeltileri arasında kimyasal bir potansiyel gradiyenti meydana geldiğinde, SLM içerisinde kimyasal bileşenlerin transportu gerçekleşir. Bu kimyasal potansiyel gradiyenti, membranın, sırasıyla donör ve akseptör taraflarındaki arayüzeylerinde meydana gelen ekstraksiyon ve re-ekstraksiyon işlemlerinin kimyasal dengesini etkileyen bileşenlerin konsantrasyon farkıyla oluşur. Fazlar arasında bu konsantrasyon farkının sağlanabilmesi için taşınan maddenin donör fazda noniyonik, akseptör fazda iyonik olması gerekir. Bu durumu sağlamanın en kolay yolu fazlardaki pH'nin ayarlanmasıdır (Buffle ve diğ. 2000).

Destek malzemesi içindeki sıvı membran düşük viskoziteye ve buhar basıncına yani yüksek kaynama noktasına sahip olmalıdır. Şayet membran sulu çözelti içerisinde ise bunun yanında sudaki çözünürlüğü de düşük olmalıdır. Diğer yandan, bu sistemlerde membran kullanım ömrü daha sınırlıdır. Mikro gözenekli yapı yüksek poroziteye sahip olmalıdır. Gözenek boyutu, sıvı membran fazı hidrostatik basınç altında, gözenek içerisinde tutmaya yetecek kadar küçük olmalı ve pekçok membran uygulamasında membran faz sulu donör fazıyla temasta olduğu için polimer hidrofobik olmalıdır (Porter1990).

Destekli sıvı membran sistemlerinde sıvı film, gözenekli bir membranın gözenekleri içerisine emdirilmiştir. Gözenekli membran; sıvı film için bir destek veya çerçeve olarak görev yapar. Bu tip sıvı membranlar tutuklu destekli membranlar (Immobilised Liquid Membrane, ILM) veya destekli sıvı membranlar (Supported Liquid Membrane, SLM) olarak adlandırılırlar. Sözü edilen membranlar hidrofobik, mikro gözenekli bir membranın uygun organik çözücü ile doyurulması sonucu kolaylıkla hazırlanabilir. Sıvı membran faz aynı zamanda taşıyıcı (kompleksleştirici)

türleri de içermelidir. Yöntemde mikro gözenekli desteğin kalınlığı, taşıyıcı-madde kompleksinin geçişinin kolaylığını büyük ölçüde etkiler (Sarıkaya 2011). Destekli sıvı membranlar dört grupta incebebilir;

- ❖ Düz levhalı destekli sıvı membranlar
- ❖ Boşluklu fiber destekli sıvı membranlar
- ❖ Spiral sargılı destekli sıvı membranlar
- ❖ Boru tipi destekli sıvı membranlar

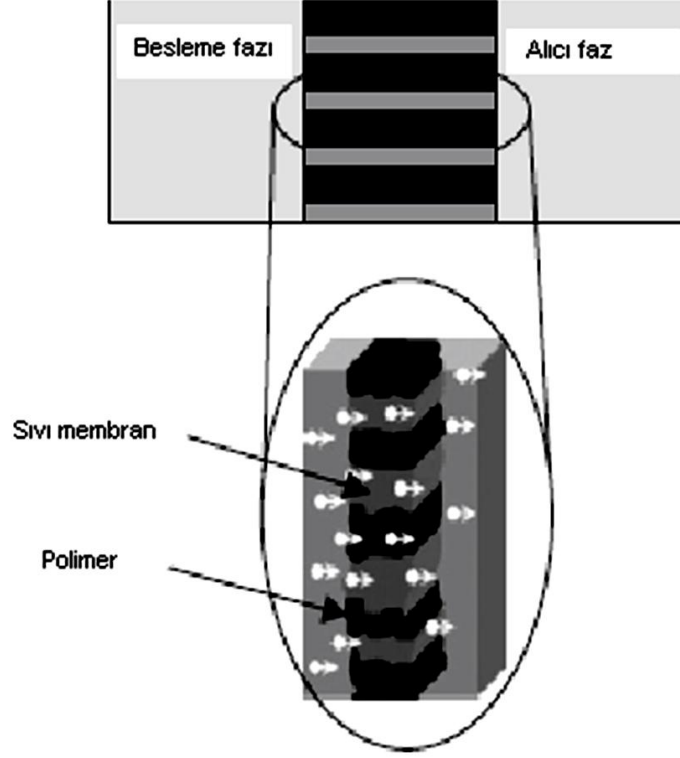
2.2.3.1 Düz levhalı destekli sıvı membranlar

Düz levhalı destekli sıvı membran, donör ve alıcı fazlar arasındaki sette, organik sıvı ve taşıyıcı ile doldurulan gözenekli bir yapıya sahip polimerik membrandan ibarettir. Basit oluşundan, az miktarda çözücü ve taşıyıcı madde gerektirdiğinden ve iyi tanımlanmış difüzyon tabakasından dolayı kullanışlı bir sistemdir (Chrisstoffels ve diğ. 1995a).

Düz levha destekli sıvı membranlarda taşınım mekanizması genel olarak aşağıdaki basamaklar dizisinden ibarettir;

- ✓ Metal iyonu ve herhangi bir çözünen madde sulu fazdaki difüzyon tabakası boyunca yığın (bulk) fazdan membran ara yüzeyine difüzlenir.
- ✓ Taşıyıcı, donör ara yüzeyindeki çözünen madde ile reaksiyona girer.
- ✓ Çözünen madde ile kompleks yapan taşıyıcı, membran boyunca difüzlenir.
- ✓ Çözünen madde ve taşıyıcı akseptör ara yüzeyinde serbest hale geçer.
- ✓ Serbest hale geçen çözünen madde (metal iyonu gibi) akseptör ara yüzeyindsulu fazdaki difüzyon tabakası boyunca kitlesele faza difüzlenir.
- ✓ Taşıyıcı, ara yüzeyden membran boyunca geriye difüzlenir (2008).

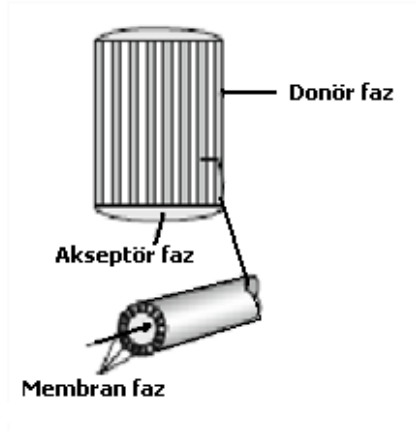
Bu membranların şematik gösterimi Şekil 2.5.'de verilmiştir. Düz levhalı destekli sıvı membranlar, laboratuvar ölçekli kullanılmaktadır.



Şekil 2.5:Düz levhalı destekli sıvı membran sistemi (Kıslık 2010)

2.2.3.2 Boşluklu fiber destekli sıvı membranlar (HFSLM)

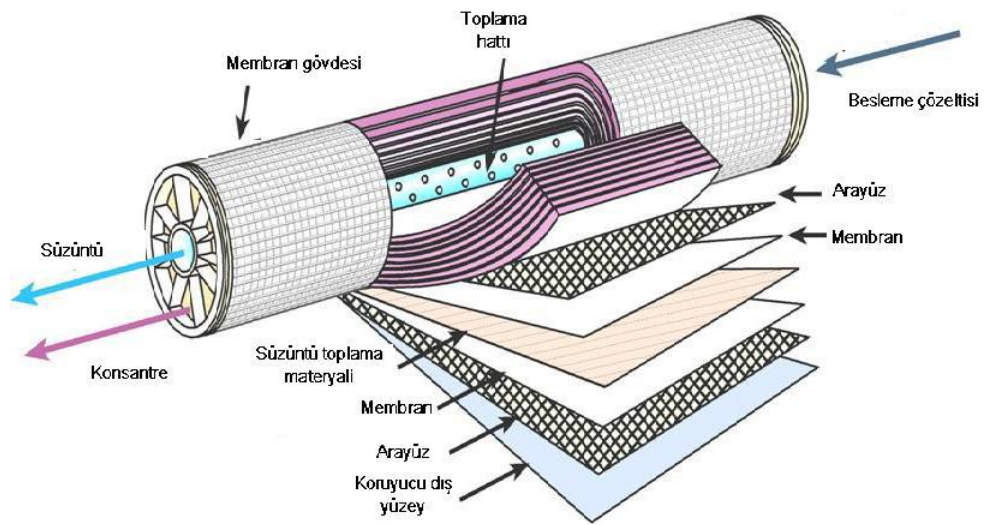
Bu tür membranlar silindirik bir geometriye sahiptir. Organik taşıyıcı çözeltilisinin durağanlaştırıldığı birkaç yüz boşluklu fiberden oluşmaktadır. Bu sistem, iki setten oluşan mikro gözenekli fiber membranlar içermektedir. Bu setlerden bir tanesi donör fazını taşıırken diğeri alıcı fazı taşımaktadır. Organik sıvı, bu iki setten oluşan fiberlerin arasında bulunmaktadır ve sulu fazın basıncı organik fazın basıncından yüksek tutulur. HFSLM sistemlerinde membran sıvısı bir rezervuar ile birleştirilmiş olup, herhangi bir kayıp durumunda sisteme eksilen miktar geri verilmektedir. Böylelikle uzun süreli stabilite sağlanmış olmaktadır (Gürel ve Büyükgüngör 2006, Karamızrak 2011). Şekil 2.6'da HFSLM konfigurasyonu görülmektedir.



Şekil 2.6:HFSLM konfigürasyonu (Kıslık 2010).

2.2.3.3 Spiral Sargılı (SW-SLM) destekli sıvı membranlar

Spiral sargılı membranlar, plaka ve çerçeve membranların daha geliştirilmiş modelidir. Bu membran tipi ile plaka ve çerçeve membranların birçok dezavantajı ortadan kaldırılmış ve kullanımı alanı yaygınlaşmıştır. Spiral sargılı modüller, gözenekli süzünü toplama tüpü etrafında yer alan tabaka membranlar, ara plakalar ve gözenekli tabakalardan oluşmaktadır. Besleme suyu ve süzünü birbiriyle aynı ya da zıt yönde akmaz. Aksine, spiralin herhangi bir noktasında akış aynı düzlemededir ve birbirine diktir (Hepşen 2010).

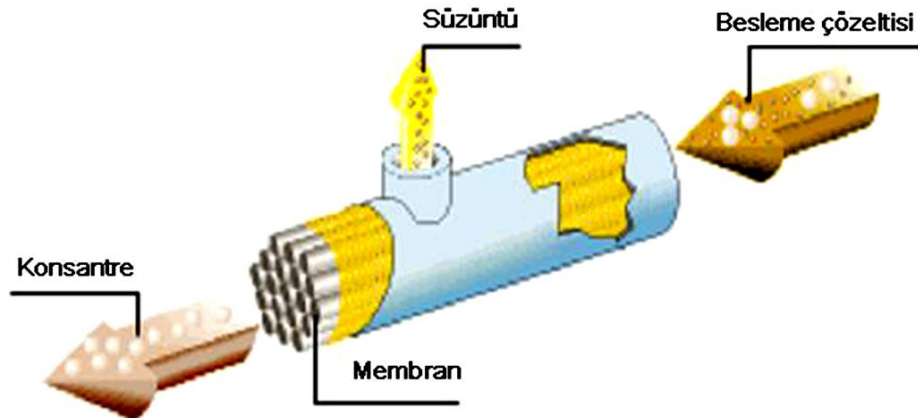


Şekil 2.7:Spiral sargılı destekli sıvı membranlar (SW-SLM)(Kaya 2008).

Şematik yapısı Şekil 2.7’de gösterilen spiral sargılı destekli sıvı membranların membran kabı içerisine tek bir modül oluşturabilmek için sayıları 2–7 arasında değişen miktarda membran yerleştirilebilmektedir. Bir membran kullanıldığında geri kazanım yaklaşık % 30 iken, modül tasarımı ile % 75’lere kadar artabilmektedir. (Özçelep 2009, Karamızrak 2011). Bu membran kararlılık ve yüzey alanına göre düz tabaka destekli sıvı membran ile delikli lif destekli sıvı membran arasındadır. Donör faz/akseptör faz oranı, numunenin hacmi ve sulu fazın akış hızı gibi değişkenler de göz önüne alınmalıdır (Kislik 2010).

2.2.3.4 Boru tipi (tubular) destekli sıvı membranlar

1965’li yıllarda ortaya çıkmıştır. 0,7–2,5 cm çaplarında ve 0,6-6,4 m uzunluklarında, küçük boruların büyük sağlam borular içine yerleştirilmesi ile oluşturulur (Şekil 2.8). Gözenekli tüpün iç tarafı membranla kaplanmıştır. Akışkana basınç uygulanır ve uygulanan bu basınç sonucunda, basınçlı besleme suyu membranın veya membran film iç tarafından girip gözenekli tüp arasından çıkarak arıtılmış su elde edilir. Konsantre kısım, ortadaki borudan toplanır. Delikli yapı membrandan geçen suyun toplanmasını sağlar. Membran genelde 1,3 cm çapındadır. Boru tipi membranların üretimlerinin pahalı olmasından dolayı büyük hacimli içme suyu tesislerinde kullanımları sınırlıdır. Büyük alana ihtiyaç göstermeleri ve maliyetlerinin çok olmasından dolayı kullanımları, genellikle atıksu arıtımında olmuştur (Büyükdere 2008, Hepşen 2010).



Şekil 2.8: Boru tipi destekli sıvı membranlar (Büyükdere 2008).

2.2.4 Polimer İçerikli Membranlar (PIM)

Polimer içerikli membranlar diğer sıvı membran tekniklerine göre, uzun süreli kararlılıkları (Kim ve diğer.2000), minimize edilmiş taşıyıcı kaybı (Tayeb ve diğer. 2005), yüksek seçicilik ve yüksek transport verimi, istenilen membran hazırlanabilirliği ile uygulama kolaylığından (Nghiem ve diğer. 2006) dolayı birçok üstünlük kazanmıştır. Bu zellikleri ile polimer içerikli membranlar birçok çalışmada araştırma konusu olmuştur (Benosmane ve diğer. 2009, Ulewicz ve diğer.2009, Kozlowski and Walkowiak 2005, Kaya ve diğer. 2013). PIM araştırmalarının temel amacı; üzücü ekstraksiyon sistemlerinin etkinliğini ve seçiciliğini korurken maksimum membran akısı elde etmektir (Nghiem ve diğer. 2006).

Polimer içerikli membranların bu özel yapılarını oluşturan ana bileşenlerin (taşıyıcı, polimer destek maddesi ve plastikleştiricileri) membran transportuna etkileri Bölüm 3’de detaylı bir şekilde verilmiştir.

2.3 Sıvı Membranlarda Transport

Sıvı membran proseslerinde membran fazında olan kütle transferi, iki sıvı zltideki znen maddenin kimyasal potansiyel farkına bağlıdır. Transport mekanizmalarına göre sıvı membran teknikleri 3 temel mekanizmaya ayrılmaktadır.

- ❖ Basit transport
- ❖ Taşıyıcılı transport (kolaylaştırılmış)
- ❖ Karşılıklı ve birlikte transport

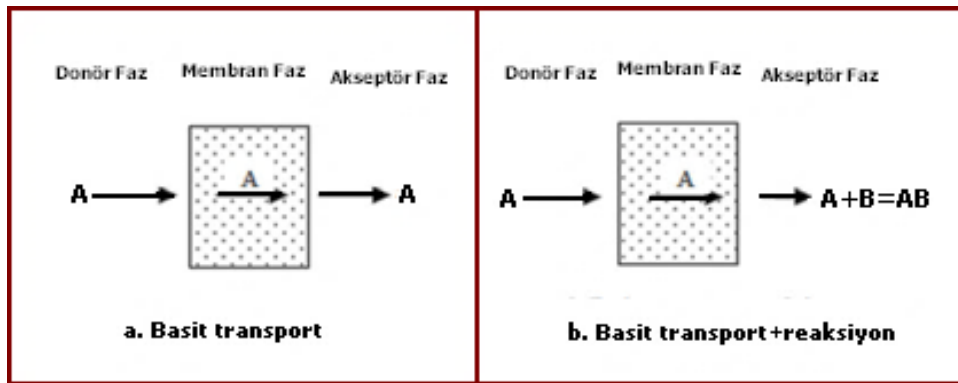
2.3.1 Basit transport

Basit transporta ait iki mekanizma türü şekil 2.9 (a) ve (b)’ de gösterilmiştir. İlkinde, znmş maddenin geçişi sıvı membrandaki znrlğine bağlıdır. İlk durumda bu znrlğe bağlı olarak znmş madde A, donör zltisinden membran fazına taşınır. Başlangıçta akseptör fazdaki znmş madde

konsantrasyonu sıfırdır. Daha sonra artmaya başlar fakat hala donör fazından daha düşüktür. Bu durum konsantrasyon gradiyenti ile gerçekleşir. Bu sayede A maddesi donör fazından akseptör fazına transfer olur. Bu proses A'nın her iki çözeltideki aktivitesi eşitlenene kadar devam eder. Dolayısıyla transfer edilecek komponentler membran fazın her iki tarafında konsantrasyon bakımından eşitlendiğinde işlem sona erer (Başlıoğlu 2012).

Basit zorlamalı transport (simple up-hill transport) olarak da bilinen ikinci mekanizma Şekil 2.9(b)'de gösterilmektedir. Burada A çözülmüş maddesi membrandaki çözünürlüğüne bağlı olarak donör fazından membran fazına ekstrakte olur. Aynı anda B'yi de içeren alıcı faz çözeltisi her bir A molekülünü sıyrarak AB bileşiği oluşturmak üzere tersinmez bir şekilde bağlar. AB bileşiği ya da onun disosiyasyon ürünleri sıvı membran içerisinde çözünmez. Bu mekanizmada çözülmüş A maddesi donör fazından alıcı faza bir nevi pompalanır. Görülmektedir ki bu hal, konsantrasyon gradiyentinin tersine bir durumdur. Akseptör fazında oluşan AB'nin yüksek konsantrasyonunu göz önünde bulundurmazsak, bu fazdaki A konsantrasyonu her zaman donör fazındaki A konsantrasyonundan daha düşüktür. Bu mekanizma ile zayıf organik asitler ve bazlar (fenoller, aminler, antibiyotikler vb.) transfer edilebilir ya da biriktirilebilirler (Başlıoğlu 2012).

Transport ve seçicilik, membran fazda çözülmüş halde bulunan maddenin akseptör fazındaki bileşenlerle reaksiyonu sayesinde başarılıdır. Bazı araştırmacılar bu tekniğin kolaylaştırılmış transport (facilitated transport) ile bağlantılı olduğunu söylemişlerdir (Chakraborty ve diğ. 2004).

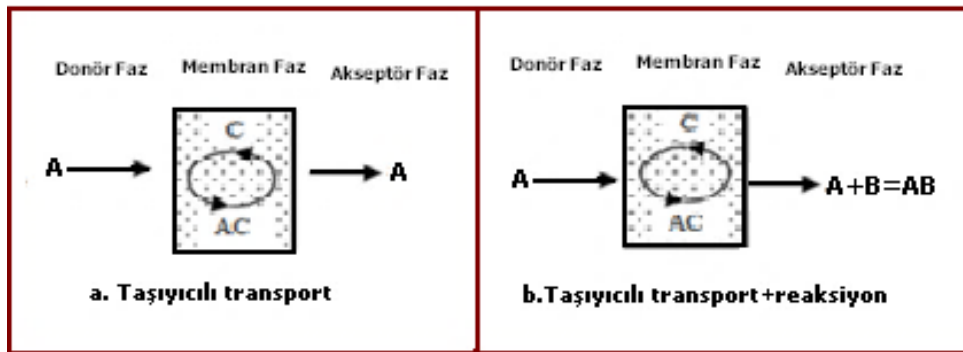


Şekil 2.9: Basit transport (a), Basit zorlamalı transport (b) mekanizması.

2.3.2 Taşıyıcılı kolaylaştırılmış transport

Sıvı membran boyunca taşıyıcı aracılığıyla gerçekleştirilen transport olayı supramoleküler kimyanın önemli uygulamalarındandır. Kolaylaştırılmış transportta (taşıyıcı ortamlı) transportu istenilen bir A maddesinin transportunu kolaylaştırmak için bu maddeyle tepkimeye girerek uygun kararlılıkta kompleks oluşturacak bir taşıyıcı eklenir. Taşıyıcı, transport olması istenen madde ile seçici ve geri dönüşümlü bir reaksiyon verir (Draxler ve diğ. 1988, Calzado ve diğ. 2001).

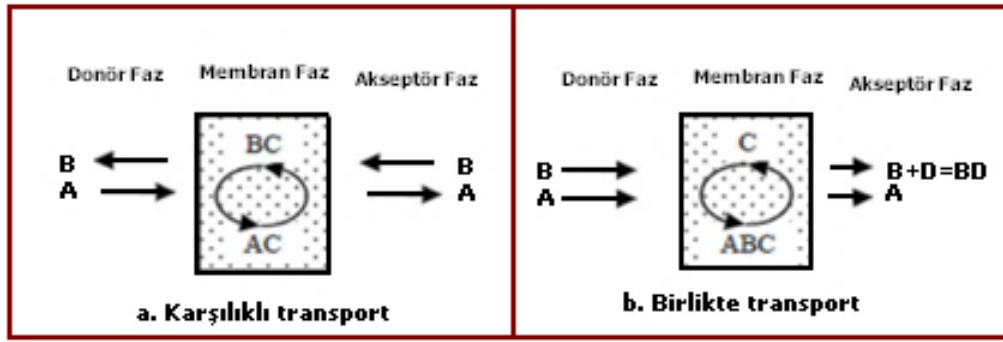
Proses esnasında çözünmüş madde donör/membran arayüzeyinde donörden ayrılarak taşıyıcı ile kimyasal reaksiyona girmek suretiyle kompleks oluşturur. Bu kompleks, membran/akseptör fazı arayüzeyinde tersinir bir reaksiyonla bozunur ve çözünen madde akseptör fazına geçmek üzere ayrılır. Bu mekanizma A permeatının membran sıvısında çözünürlüğünü gerektirmez. C ile gösterilen taşıyıcı aktif maddesinin A maddesi ile vermiş olduğu seçici ve tersinirdir. Şekil 2.10'da görüldüğü gibi AC kompleksi uygun termodinamik şartlar altında donör fazında yada donör/membran ara yüzeyinde oluşur. Membran/akseptör arayüzeyinde ise AC kompleksinin bozunmasına uygun şartlar meydana gelir ve A artık B ile AB yeni ürününü oluşturmak üzere tersinmez olarak bağlanır. Bu ürün membran sıvısında çözünmez. Aktif taşıyıcı olan C, AB ürününün oluşmasıyla serbest kalır ve membran içerisindeki konsantrasyon derecelenmesine bağlı olarak donör/membran arayüzeyine tekrar geri taşınarak A ile yeniden birleşmeye hazır hale gelir. Bu şekilde meydana gelen kolaylaştırılmış transport ayırma işlemini hızlandırır (Kıslık2010).



Şekil 2.10: Taşıyıcılı taşınım (kolaylaştırılmış) mekanizması.

2.3.3 Karşılıklı ve birlikte transport

Bu transport bir iyon değişimi prosesidir. Donör fazından ayrılan A çözülmüş maddesi aktif taşıyıcı C ile alıcı faza taşınır. Buna karşılık akseptör fazında bulunan B çözülmüş maddesi tam tersi yönde, membran fazında bulunan C aktif taşıyıcısı ile donör fazına taşınır. Dolayısıyla bu prosese ekivalent miktarda iyon (proton) karşılıklı olarak yer değiştirir. Birlikte transport prosesinde ise donör fazından akseptör faz istikametine doğru en az iki maddenin yukarıda bahsedilen mekanizma eşliğinde paralel olarak transportu söz konusudur. Şekil 2.11’de karşılıklı ve birlikte transport mekanizması sunulmuştur (Gürel 2006).



Şekil 2.11: Karşılıklı ve birlikte transport mekanizması.

3. POLİMER İÇERİKLİ MEMBRANLAR (PIM)

Son yıllarda yapılan membran çalışmaları daha etkin ve daha seçkin membran ayırma proseslerini geliştirmeye yönelik olmuş, sıvı membran teknolojilerinden polimer içerikli membranlar (PIM) yüksek kararlılık, kolay kurulum ve yüksek seçiciliği ile diğer ayırma teknolojilerine göre önem kazanmaya başlamıştır.

Polimer içerikli membranlar yürütücü bir kuvvet varlığında çözelti içindeki bazı türleri ayırmak için taşıyıcı, temel polimer ve plastikleştirici içeren çözeltinin bir kalıba dökülerek, çözücüsünün yavaş yavaş buharlaştırılması ile elde edilen ince, esnek ve kararlı film yapılarıdır. Polimer içerikli membranlarda taşıyıcı, temel polimer destek maddesi içerisinde fiziksel olarak sabitlenerek hazırlanır ve taşıyıcı, plastikleştirici ve destek maddesinin tercihli seçimi ile ayarlanabilir (Sodaye ve diğ.2007). Genellikle polimer içerikli membran olarak adlandırılmalarının yanında polimer sıvı, jelleşmiş sıvı, polimerik plastik ve çözücü polimerik membran gibi farklı isimlerle de anılmaktadır (Nghiem ve diğ. 2006).

3.1 Taşıyıcılar

Taşıyıcının yapısı ve kompleksleşmesi membranın seçiciliğini belirleyen en önemli faktördür. Taşıyıcılar esasen bir kompleks yapma ajanı yada iyon değiştirici olup, PIM'lerde transport ve ilgili türlerin bağlanmasıyla sorumludur. Taşıyıcıların çeşitliliği farklı kompleksleşme mekanizmalarına sahip olmalarından dolayı oldukça farklı transport verimliliği gösterirler (Nghiem ve diğ. 2006). Yapılan çalışmalarda da farklı taşıyıcı türleri ile çalışılmış, transport türü ve fizikokimyasal özelliklerinde önemli derecede farklılıklar gözlenmiştir (Kozłowska ve diğ.2007, Mitichea ve diğ. 2008, Sakai ve diğ. 2010).

Sıvı membranların performansı taşıyıcı karakteristiği ile bağlantılıdır. Sıvı membranlarda kullanılan taşıyıcıların şu özelliklere sahip olması gerekir;

- ✓ Taşımacak türlere karşı yüksek seçimlilik.
- ✓ Taşıyıcının yüksek ekstraksiyon, dağılma ve ayrılma sabitine sahip olması.
- ✓ Yüksek dekompleksleşme ve sıyırma sabitine sahip olması.
- ✓ Membran yüzeyinde hızlı kompleksleşme ve dekompleksleşme özelliğine sahip olması.
- ✓ Taşıyıcı-çözünen kompleksinin sıvı membran boyunca difüzyonünün hızlı olması.
- ✓ Kararlı olması.
- ✓ Yan reaksiyonlar vermemesi.
- ✓ Sulu fazlarda düşük çözünürlüğe sahip olması.
- ✓ Suda kompleksleşmemesi.
- ✓ Kolay rejenere olmaması.
- ✓ Yoğunluk, viskozite, yüzey gerilimi gibi fiziksel özelliklerinin uygun olması.
- ✓ Biyolojik sistemler için düşük toksisiteye ve korozyona sahip olması.
- ✓ Endüstriyel uygulamalar için makul fiyatlarda olması (Kislik, 2010).

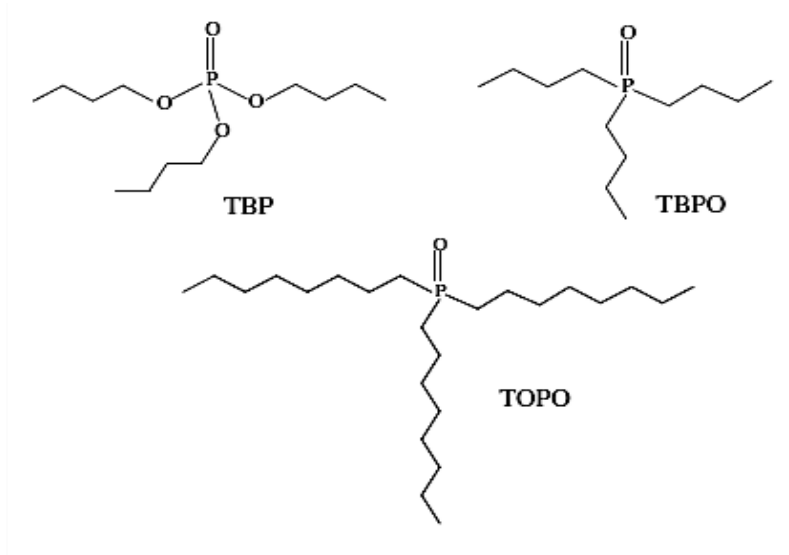
Taşıyıcılar yapılarındaki fonksiyonel gruplara göre asidik, bazik, nötral ve makrosiklik taşıyıcılar olarak dört grupta incelenebilir. Tablo 3.1 de PIM çalışmalarında kullanılan taşıyıcılar ve taşınan metal iyonları gösterilmiştir. Asidik ve bazik taşıyıcılar yaygın olarak kullanılmakla birlikte makrosiklik taşıyıcılar host-guest kompleksleşme ile yüksek seçicilik sağladığından son yıllarda PIM araştırmacılarının ilgisini çekmiştir (Voorde 2008).

Tablo 3.1: PIM çalışmalarında kullanılan taşıyıcılar ve hedef çözelti (Voorde 2008)

Taşıyıcı Türü	Örnekler	Hedef Çözelti
Nötral		
Fosforik asit esterleri	TBP	U(VI)
Fosfonik asit esterleri	DBBP	As(V)
Bazik		
Kuarterner aminler	Aliquat 336	Au(III), Cd(II), Cr(VI), Cu(II), Pd(II), sakkaritler, aminoasitler, laktik asit
Tersiyer aminler	TOA, tri alkil aminler	Cr(VI), Zn(II), Cd(II), Pb(II)
Piridin ve türevleri	TDPNO	Ag(I), Cr(VI), Zn(II), Cd(II)
Asidik		
Hidroksioksimler	LIX®84-I	Cu(II)
Hidroksikinolinler	Kelex 100	Cd(II), Pb(II)
β -Diketonlar	Benzolaseton, dibenzolaseton, benzoltrifloraseton	Sc(III), Y(III), La(III), Pr(III), Sm(III), Tb(III), Er(III), Lu(III)
Alkil fosforik asitler	D2EHPA, D2EHDTPA	Pb(II), Ag(I), Hg(II), Cd(II), Zn(II), Ni(II), Fe(III), Cu(II)
Karboksilik asitler	Laurik asit, Lasalocid A	Pb(II), Cu(II), Cd(II)
Makrosiklik/Makromoleküler		
Crown eter ve kaliksarenler	DC18C6, BuDC18C6	Na ⁺ , K ⁺ , Li ⁺ , Cs ⁺ , Ba(II), Sr(II), Pb(II), Sr(II), Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Ag(I), Au(III), Cd(II), Zn(II), pikrat
Diğerleri	Bathofenantrolin	Lantanitler

3.1.1 Nötral Taşıyıcılar

Nötral taşıyıcılar genellikle yüksüz metal komplekslerini ya da membran faz içerisindeki elektriksel nötrallığı koruyabilmek için katyonları ve anyonları birlikte transport ederler. Polimer içerikli membran transport çalışmalarında en çok kullanılan nötral taşıyıcılar Şekil 3.1 de gösterilen; tri-n-bütül fosfat (TBP), tri-n-oktil fosfin oksit (TOPO) ve dibütül bütül fosfonat (DBBP)dir (Voorde 2008).



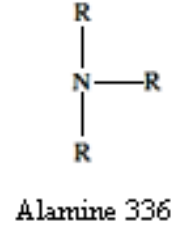
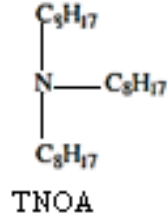
Şekil 3.1: Nötral taşıyıcı bileşiklerinin yapıları (Nghiem ve diğ. 2006).

3.1.2 Bazık Taşıyıcılar

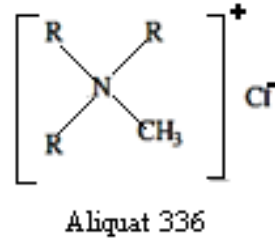
Bazık taşıyıcılar ile transport işlemi iyonların eşleşme ilişkisine dayanır. Bazık taşıyıcılar sulu çözeltilerinde anyonik kompleks oluşturan metalleri taşıyabilirler. Buna 8-10 karbon zincirine sahip alkil grupları içeren Alamine 336 ve tri-n-oktil amin (TNOA) gibi tersiyer aminler, 8-10 karbon zincirine sahip alkil grupları içeren kuarterner amonyum bileşiklerinden Aliquat 336 örnek olarak verilebilir (Voorde 2008). Ticari amonyum kuarterner tuzu olan Aliquat 336 pH'ya bağımlı değil iken, ticari tersiyer amin Alamine 336 ise yaygın olarak asidik tuz çözeltisi için taşıyıcı olarak kullanılır. Kuarterner amonyum bileşikleri taşıyıcı olarak

kullanıldığında sulu fazdaki metal-iyonu ile kompleks oluşturarak anyon değiştirici şeklinde bulunmaktadır (Ho ve diğ.,1992; Nghiemve diğ. 2006). şekil 3.2' de PIM çalışmalarında kullanılan bazı bazik taşıyıcıların yapıları gösterilmiştir.

Tersiyer Aminler



Kuaterner Amonyum Tuzları



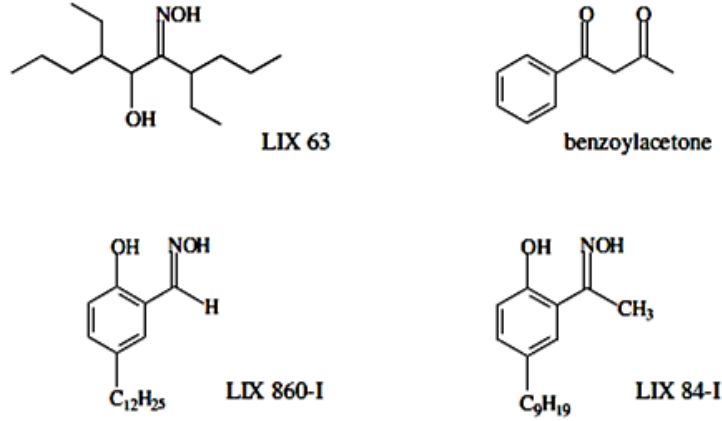
şekil 3.2: Bazik taşıyıcıların moleküler yapıları (Van der Voorde 2008).

3.1.3 Asidik Taşıyıcılar

Sulu zeltelerden iyon transportunda, yüksüz kompleksi oluşturmak için anyon ile katyonun bir araya getirilmeleri gerekmektedir. Yaygın olarak kullanılan asidik taşıyıcılar; şelatlaştırıcılar ve fosfoalkil bileşikleridir (Voorde 2008). Asidik taşıyıcılar iki grupta incelenebilir;

1. şelatlaştırıcılar, şekil 3.3 de yapıları gösterilen, serbest elektron çiftine sahip ve yanında protonunu kolayca verebilen bir grup ihtiva eden bileşiklerdir. şelatlaştırıcı taşıyıcılara hidroksimler ve benzolaseton(β -diketonlar) rnek olarak verilebilir. Hidroksioksimler; (LIX 63, LIX 860-I, LIX 84-I) bir hidroksil gruba ve serbest elektron çiftine sahip azot atomu içeren oksimino (-NOH) grubuna sahiptir. Hidroksil grubunun asiditesi oksimino grubuna göre

daha yüksektir. Bunun sonucu olarak, normal transport sistemlerinde, hidroksil grubu dikkate alınmaktadır (Szymanowski ve diğ. 1991).



Şekil 3.3: Şelatlaştırıcı taşıyıcıların molekül yapıları (Voorde 2008).

- Diğer asidik taşıyıcı grubu; yapıları nötr taşıyıcılara benzeyen özellikleri ile şelatlaştırıcı taşıyıcılar gibi davranan fosfoalkil bileşikleridir. Fosfoalkil taşıyıcılar ucuz olmaları ve organik çözücülerde iyi çözünmeleri avantaj sağlarken, seçicilikleri şelat taşıyıcılara göre daha azdır.

3.1.4 Makrosiklik Taşıyıcılar

En az dokuz atomdan oluşan ve bunların en az üçü donör karakterli olan halka sistemlerine “makrosiklik bileşikler” adı verilir. Makrosiklik halkada yer alan heteroatomlar; oksijen, azot, kükürt ve nadir de olsa fosfor, arsenik, selen ve silisyum gibi atomlardır. Makrosiklik bileşiklerin koordinasyon bileşikleri arasında önemli bir yeri vardır. Yapısal olarak incelendiklerinde, merkezde elektropozitif atomları bağlayabilen hidrofilik bir kavite (boşluk) ve dışta da hidrofobik karakter gösteren esnek bir yapının olduğu görülür. Makrosiklik ligandlarda metal katyonları iyon-dipol etkileşimiyle halkadaki kaviteye bağlanabilir. Bu kavitenin bütüklüğü (çapı) makrosiklik yapıda yer alan atomları sayısı ile doğru orantılıdır (Bıyıklıoğlu 2005).

Makrosiklik bileşiklerin en önemli üyelerinden biri kaliksarenler ve rezorsinarenler birçok alanda karşımıza çıkmaktadır. Bu bileşikler, taç eterler (Pedersen 1968), doğal siklodekstrinler, kriptantlar seferantlar (Cram 1994), ve siklofanlarda olduğu gibi halkalı bir yapıya sahiptir. Halkalı yapılarından dolayı da organik moleküller ve metal katyonları ile kompleks yapma özelliğine sahiptir (Gutsche1998). Membran seçiciliğinin ve taşıma verimliliği üzerine substitüe grupların ve halka boyunun etkili olduğunu Aguilar ve diğ. (2010) çalışmalarında göstermişlerdir.

Farklı türdeki taşıyıcıların kompleksleşme mekanizmalarındaki farklılıklardan dolayı transport verimliliklerinde de önemli ölçüde farklılıklar görülmektedir. Taşıyıcının molekül yapısı, kompleksleşmesi ve taşıma prosesi membran seçiciliğini yöneten önemli bir faktördür (Nghiem ve diğ. 2006). Tablo 3.2’de PIM çalışmalarında kullanılan bazı makrosiklik bileşiklerin yapıları, taşıdığı tür ve kullanıldığı membran türü gösterilmiştir.

Tablo 3.2: PIM çalışmalarında kullanılan makrosiklik bileşikler, membran bileşenleri ve taşınacak tür (Singh 2013)

Makrosiklik ve Makromoleküler Taşıyıcılar	Hedef Metal	Polimer	Plastikleştirici	
İmidazol azo crown eterler	Zn(II) Cd(II) Pb(II)	CTA	<i>o</i> - NPPE <i>o</i> - NPOE	(Ulewicz,M. 2007a)
İmidazol azo tiya crown eterler	Zn(II) Cd(II) Pb(II)	CTA	<i>o</i> - NPOE	(Ulewicz, M.2009b)
25,26,27,28- Tetrakis(N-hidroksil- N-etilkarbonilmetoksi)-p-tert-bütikaliks[4]aren	Pb(II) Zn(II) Cd(II) Co(II) Ni(II)	CTA	<i>o</i> - NPOE	(Ulewicz, M.2010c)
(1)dibenzo-21-crown-7 (2)dibenzo-18-crown-6 (3)bis-tert-bütilsiklohegzan-18-crown-6	Cs(II)	CTA	<i>o</i> - NPOE	(Mohapatra 2009)
PNP-lariat eter	Zn(II) Cd(II) Pb(II)	CTA	<i>o</i> - NPPE	(Kozłowski ve Kozłowska (2009)
Kaliks[4]resorsinarenler	Zn(II) Cd(II) Pb(II)	CTA	<i>o</i> - NPPE <i>o</i> - NPOE	(Benosmane 2010)
Kaliks[4]resorsinarenler	Pb(II)	CA	–	(Benosmane 2009)
Undesil-aza-18-crown-6	ReO ₄ ⁻	CTA	<i>o</i> - NPOE	(Lamb 2010)

3.2 Polimer Destek Maddesi

Polimer proseslerinde membranların dayanıklılığını sağlayan esas nokta polimer destek maddesi ile diğer moleküller arasındaki etkileşimlerdir. PIM çalışmalarında genellikle polivinil klorür (PVC), selüloz triasetat (CTA) kullanılmakla birlikte selüloz tribütrat (CTB), selüloz asetat bütrat (CAB), selüloz asetat propiyanat (CAP) gibi selüloz türevleri ile de çalışmalar yapılmıştır (Pereria ve diğ. 2009).

PIM yapısına dahil olan polimerler düz zincirli termoplastiklerdir. Bunlar doğrusal polimerlerden oluşur ve zincirler arasında çapraz bağlanma bulunmadığından uygun organik çözücülerde çözünebilirler (Voorde 2008). Bazı polimer destek maddeleri membrana sadece mekanik destek verir iken, asıl özellikleri metal iyonu taşınımını düzenleyen önemli bir faktör olmalarıdır. Camsı geçiş sıcaklığı (T_g) çoğu zaman, polimer destek maddesinin esnekliğini karakterize etmek için kullanılır. Camsı geçiş sıcaklığının altında polimer serttir. PIM'lerde kullanılan bazı polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) ve erime sıcaklıkları (T_e) Tablo 3.3' de verilmiştir.

Tablo 3.3: PIM'lerde kullanılan bazı polimer destek maddelerinin fiziksel özellikleri

Polimer	Molekül Ağırlığı (kmol)	T _g (°C)	T _e (°C)
Polivinil klorür	90-180	80	-
Selüloz triasetat (CTA)	72-74	-	302
Selüloz tribütrat (CTB)	120	-	207

PVC ve CTA polimerleri PIM'leri hazırlamak için yaygın olarak kullanılsa bile, bu polimerlerin özelliklerinin PIM transport performansına etkisi hala anlaşılammıştır. CTA yapısında hidrojen bağı oluşturabilen bir dizi hidroksil ve asetil grubu içeren polar bir moleküldür (Voorde 2008). Diğer yandan CTA'dan daha az polar olan PVC'nin hidrojen bağı oluşturma kapasitesi yoktur, C-Cl fonksiyonel gruplarına sahiptir ve kısmen polardır (Nghiem ve diğ. 2006).

3.3 Plastikleştiriciler

1951 yılında, Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği plastikleştiriciler için bir malzeme içine dahil edilen, onun esnekliğini, işlenebilirliğini veya gerilimini arttırmak için kullanılan bir madde veya materyal (genellikle plastik ya da elastomer) tanımını yapmıştır (Zweifel 2000) .

Plastikleştiriciler, polimer reçineye özelliklerini değiştirmek için ilave edilir, polimer eriyiklerinin viskozitesini azaltarak plastik malzeme akıcılığını, camsı geçiş sıcaklığını (Tg), termoplastikliğini ve son ürün elastikiyet katsayısını artırır (Stepak 1983). PIM'deki moleküler zincirler zayıf Van derWaals kuvvetleri ve güçlü polar etkileşimlerle bir arada tutulurlar. Plastikleştiricinin rolü, polimer moleküllerinin arasına nüfuz ederek kendi polar grupları ile polimerin polar gruplarını "nötralize" etmek ve polimer molekülleri arasındaki mesafeyi arttırıp moleküller arası kuvvetlerin dayanımını azaltmaktır (Wang ve diğ. 2005).

Plastikleştiriciler yaygın olarak kimyasal bileşimlerine göre sınıflandırılır. Plastikleştiricilerin özellikleri, moleküllerin esnekliği ve polarlıklarından etkilendiğinden bunlar kimyasal yapıları ile tespit edilir. Plastikleştirici molekülünün polar ve apolar kısımları arasındaki denge oldukça önemlidir. Alkil zincirinin uzunluğunun artmasıyla plastikleştiricinin polar özelliklerinin azaldığı daha hidrofobik bir yapı elde edilir. Polar grupların sayısındaki artış ise vizkoziteyi azaltarak plastikleştiricinin hidrofil özelliğini artırır ki bu da istenen bir durum değildir (Wypych 2004; Yılmaz 2011a). Bununla birlikte kuaterner amonyum tuzları ve fosforikasit esterleri gibi çeşitli taşıyıcıların plastikleştirici bir rol oynadıkları görülmüştür. Bu taşıyıcılar ile hazırlanan membranlarda ilave plastikleştiriciye gerek yoktur (Kolev ve diğ. 2000).

PIM çalışmalarında kullanılan plastikleştiricinin konsantrasyonu membranın özelliklerini etkilemektedir. Düşük plastikleştirici konsantrasyonu "anti-plastikleştirici" etkisi göstererek membranın daha kırılğan ve sert olmasına neden olmaktadır. Minimum plastikleştirici konsantrasyonu, büyük ölçüde plastikleştirici çeşidine ve baz polimer türüne bağlı olarak değişir. Yüksek plastikleştirici konsantrasyonunda ise, plastikleştirici membran/sıvı faz arayüzeyine sızar ve membran üzerinde bir film oluşturularak ek bir koruma oluşturur ve metal

iyonlarının transportunu zorlaştırır. Ayrıca, çok yüksek plastikleştirici konsantrasyonu membranın mekanik gücünü azaltabilir ve bu nedenle pratikte membran kullanılamaz.

PIM'lerde transportta plastikleştirici viskozitesi de önemli bir parametredir. Metal iyonlarının taşınımı difüzyon katsayısı ile viskozite arasındaki ilişkiyi ortaya koyan Stokes Einstein eşitliği ile verilmektedir. Bu eşitlikte difüzyon katsayısı viskozite ile ters orantılıdır. Eşitlik 3.1'de verilen denkleme göre; artan taşıyıcı konsantrasyonu viskoziteyi arttıracığından, difüzyon sabiti ve buna bağlı olarak da akı azalır.

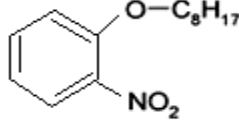
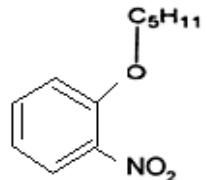
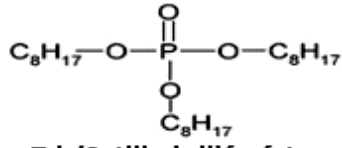
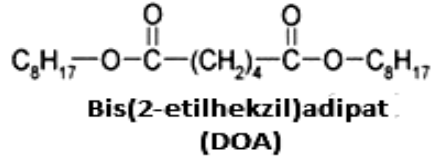
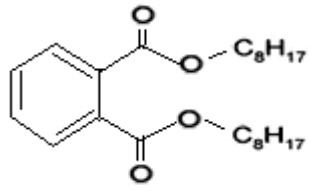
$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad (3.1)$$

Burada; D difüzyon katsayısı, k boltzman sabiti, T sıcaklık, η viskozite, r iyon yarıçapı olarak verilmektedir (Kaya 2014)

Transportta diğer etkili olan özellik de plastikleştiricinin dielektrik sabitidir. Yüksek dielektrik sabitinde iyon çiftleri daha kolay ayrışır (Duffey ve diğ.1978). Taşıyıcı ile transport edilen iyonun bağoluşturma yeteneği membran fazdaki plastikleştiricinin dielektrik sabitinin büyümesiyle artmaktadır. Dielektrik sabiti ve polaritesi bis(2-etilhekzil) adipata göre daha yüksek olan o-nitrofenil pentil eter plastikleştiricisi kullanıldığında transport hızının daha yüksek olduğu literatürde ortaya konulmuştur (Kozlowski ve Walkowiak 2005).

Tablo 3.4'de PIM çalışmalarında kullanılan bazı plastikleştiricilerin yapıları ve fizikokimyasal özellikleri verilmiştir.

Tablo 3.4:Bazı plastikleştiricilerin yapıları ve fizikokimyasal özellikleri

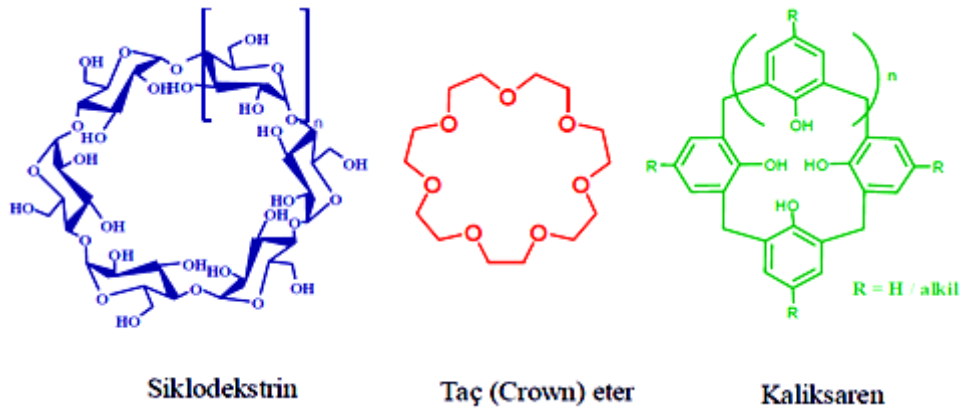
Plastikleştirici Türü	Molekül Yapısı	Dielektrik Sabiti (ϵ_r)	Viskozitesi (cP)
NPOE	 <p>2-Nitrofeniloktil eter (2-NPOE)</p>	23,1(20°C)	12,8
NPPE	 <p>2-Nitrofenilpentil eter (2-NPPE)</p>	24(-)	7,58
T2EHP	 <p>Tris(2etilhekzil)fosfat (T2EHP)</p>	4,8(20°C)	13,1
BEHA (DOA)	 <p>Bis(2-etilhekzil)adipat (DOA)</p>	5(20°C)	13,7
DOP	 <p>Dioktil ftalat (DOP)</p>	5,22(20°C)	40,4

4. KALİKSARENLER

Supramoleküler kimyayı basit anlamda tanımlarsak, bir host ve bir guest olarak adlandırılan iki veya daha fazla molekülün kovalent olmayan bir etkileşimle bağlanma veya kompleksleşme olayı denilebilir. Kovalent olmayan bağlanma, protein gibi büyük moleküllerin 3 boyutlu yapısını korumasında önemlidir.

Moleküllerarası kuvvetlerin varlığına ilişkin ilk çalışmalar 1873 yılında Johannes Diderik Van der Waals tarafından yapılmakla birlikte, supramoleküler kimyanın günümüze kadar gelen yolculuğundaki en önemli adımı sayılabilecek bir keşfin sahibi 1987 yılında Nobel Kimya Ödülünü alan *Jean-Marie Lehn*'dir. Lehn'e bu yolculukta *Donald J. Cram* ve *Charles J. Pedersen* eşlik etmişlerdir. Bu üç bilim adamı, bazı moleküllerin diğerlerini tanınması ve seçici bir şekilde bir araya gelerek bir bileşik meydana getirmesini gözlemledikten sonra düşük moleküler ağırlıklı, birçok farklı özelliğe sahip organik moleküller sentezlediler. Bu moleküllerin en belirgin özelliklerinden bir tanesi katyonlara ve hatta bazı anyonlara seçici bir şekilde bağlanabilmeleriydi (Kyba 1977).

Kaliksarenler kimyasal ayırma tekniklerinde, metal iyonları için yeni ekstraksiyon yöntemlerinin sentezi ve dizaynında, endüstriyel alandaki geri kazanım çalışmalarındaki ilgiden dolayı makrosiklik bileşiklerin son yıllardaki en popüler bileşikler sınıfında yerini almıştır (Ulewicz 2011; Benosmane 2010).



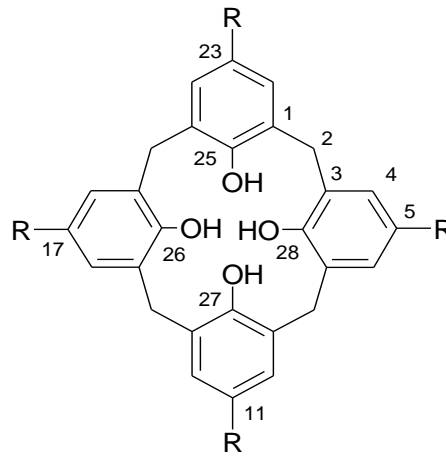
Şekil 4.1: Siklodekstrin, taç eter ve kaliks[n]aren'in gösterimi (Akceylan 2011).

Kaliksarenlerin, IUPAC tarafından da kabul edilen pratik ve kısa adlandırılması ilk sentezini gerçekleştiren Gutsche(1978) tarafından yapılmıştır. Gutsche bu makrosiklik bileşikler için “*Calix Creator*” olarak bilinen Yunan vazosuna benzettiği için “*Calix[n]arenes*” olarak adlandırmıştır. Burada “calix” kelimesi Yunanca vazo anlamında olan “*chalice*” kelimesinden gelmektedir. “*arene*” ise aromatik halkayı ifade etmektedir. “n” harfi ise yapıdaki aromatik halka sayısını ifade etmektedir.



Şekil 4.2: Metasiklofan ve kaliks[4]arenin moleküler modelinin kupa görünümü (Akceylan 2011).

Kaliksarenlerin türevlendirilmesiyle birlikte adlandırmayı IUPAC’a göre sistematik hale getirmek için numaralandırma sistemi uygulanmıştır. Şekil 4.3’de kaliks[n]arenlerin numaralandırılması gösterilmektedir (Söyleyici 2011).

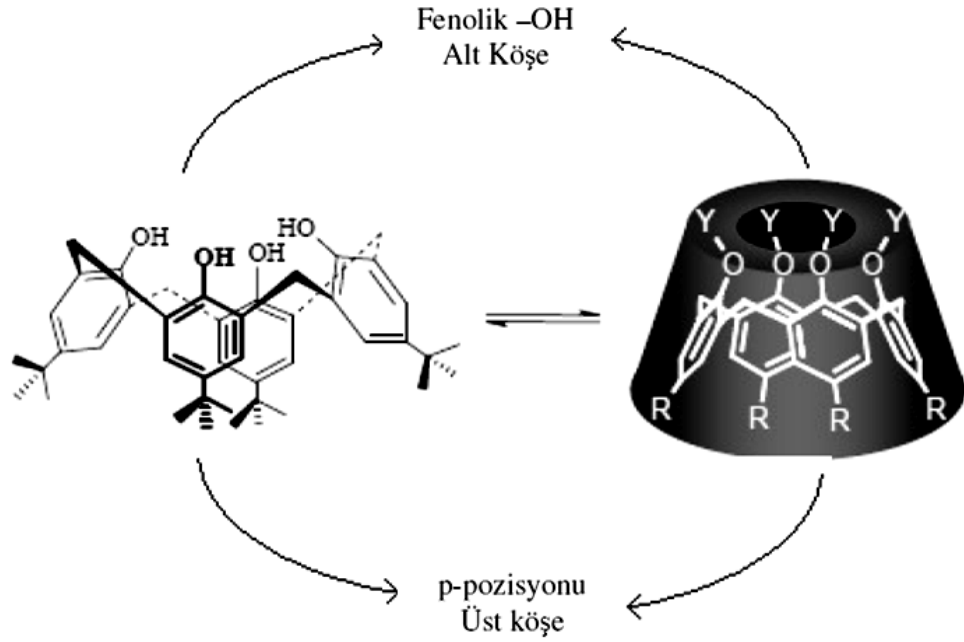


Şekil 4.3: Kaliks[n]arenlerin numaralandırması (Söyleyici 2011).

Fenol ve formaldehitin bazik ortamdaki kondenzasyonu ile oluşturulan halkalı yapıdaki oligomer bileşikler kaliksarenler olarak tanımlanmaktadır. Kaliksarenler organik bileşikler, küçük iyonları, gazları ve enzim parçacıklarını

moleküler boşluklarında hapsedebilme özelliğine sahiptirler. Halkalı yapıya sahip olmaları kolaylıkla fonksiyonlandırılmaları ve farklı büyüklükte molekül boşluğu oluşturabilmeleri sebebiyle ev sahibi moleküllerin eldesini sağlamakta ve bu da metal iyonlarının geri kazanımı, yüksüz organik moleküllerin ayrılması ve kirlilik kontrolü gibi pek çok alan içerisinde çalışma imkanı yaratmaktadır (Gutsche 1989, Karaküçük 2005, Yılmaz 2011b).

Kaliks[n]arenlerin *koni* şekilleri fenolik bir metasiklofan yapılarında olduklarından, bunların üst kenarları (upper-rim) aromatik halkanın para pozisyonlarını, alt kenarları (lower-rim) ise fenolik oksijen atomlarının olduğu yerlerdir. Bu sınıf bileşiklerin her iki kenarına değişik fonksiyonel grupların bağlanması ile türevlendirilebilir. Şekil 4.4 de bu yapı gösterilmiştir.



Şekil 4.4: Kaliksarenlerin fenolik oksijen ve p-pozisyonlarının gösterimi (Söyleyici 2011).

Son 25 yılda kaliksaren üzerine yapılan çalışmalar, farklı türevlendirme ve sentez teknikleri ile birçok fonksiyonel grubun kaliksarene bağlanabileceğinin görülmesiyle büyük artış göstermiştir. Bu artıştaki en temel faktör alt veya üst kösedan kaliksarenenin kuyruklandırılarak kompleksleşme reaktifi olarak kullanılabilmesidir.

Çok sayıda özelliklere sahip kaliksarenler uygun şekilde fonksiyonlandırılarak eşsiz kullanım alanlarına sahiptirler. Bunlardan bazıları;

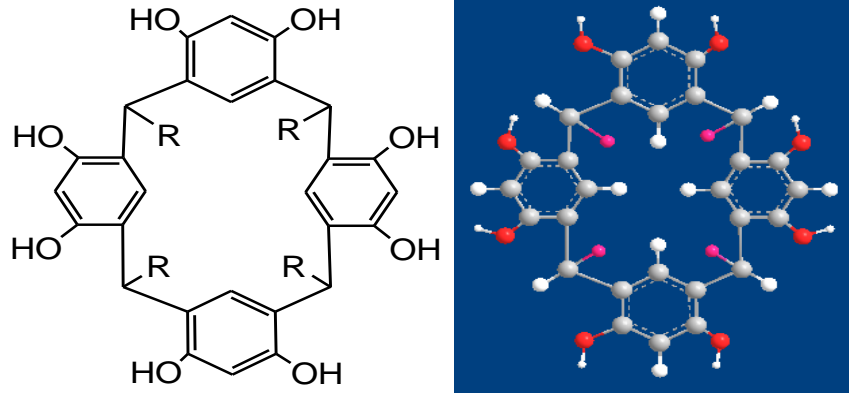
- ✓ İyon sensörler çalışmalarında,
- ✓ Elektrot ve sensör çalışmalarında,
- ✓ Enzim taklidi, seçici membran uygulamalarında,
- ✓ Kromatografi çalışmalarında,
- ✓ Kanser immünoterapi uygulamalarında,
- ✓ Kiral tanımlama çalışmalarında,
- ✓ Katalizör çalışmalarında,
- ✓ Membran çalışmalarında molekül / iyon taşıyıcı olarak

kullanılmaktadır (Söyleyici 2011).

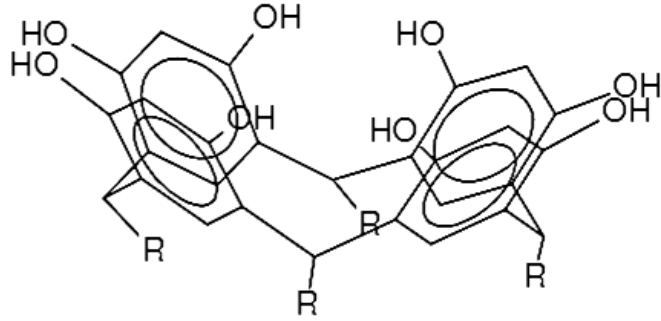
4.1 Resorsinarenler

Kimyacıların bu bileşiğe olan merakı ev sahibi-misafir (host-guest) kimyasının köklerini oluşturmuştur. Ev sahibi-misafir kompleks kimyasında, birçok farklı etkileşim yer almaktadır (dipol-dipol etkileşimi, hidrojen bağı, π - π etkileşimi gibi).

1872 yılında, Adolf von Baeyer fenol tabanlı boyalar üzerinde çalışırken daha sonra ismi resorsinarenler olarak bilinecek olan yeni bir bileşik sınıfı keşfetti (Baeyer 1872a, 1872b). Resorsinaren molekülün yapısı 1968 yılında Erdtman tarafından X-ışını kırınım yöntemi kullanılarak açıklığa kavuşturulmuştur (Erdtman 1968). Bu bileşik sınıfı Gutsche ve Böhmer tarafından kaliks[4]resorsinaren veya resorsinol türevli kaliks[4]arenler şeklinde isimlendirilirken (Gutsche 1989, Vicens1991), son yıllarda Schneider tarafından resorsinaren ismi önerilmiştir (Schneider 1994).

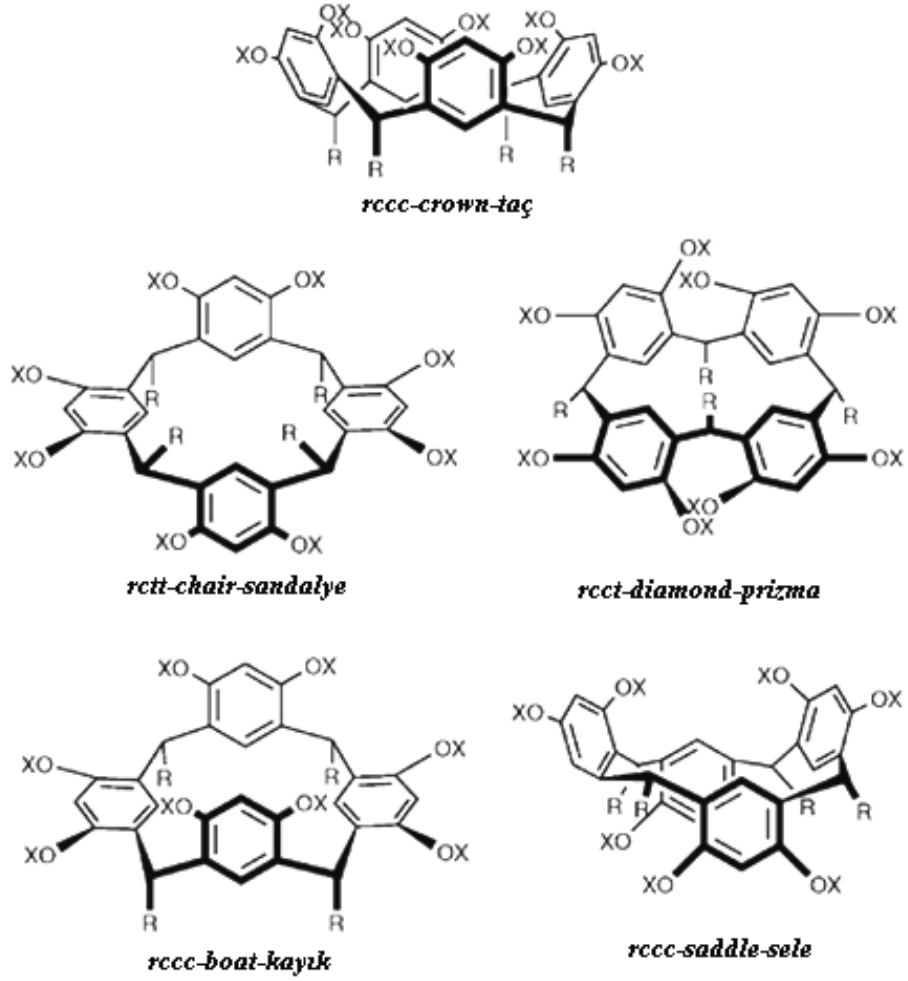


Şekil 4.5: Rezorsinaren bileşiğinin yapısı.



Şekil 4.6: Rezorsinaren bileşiğinin yandan görünümü.

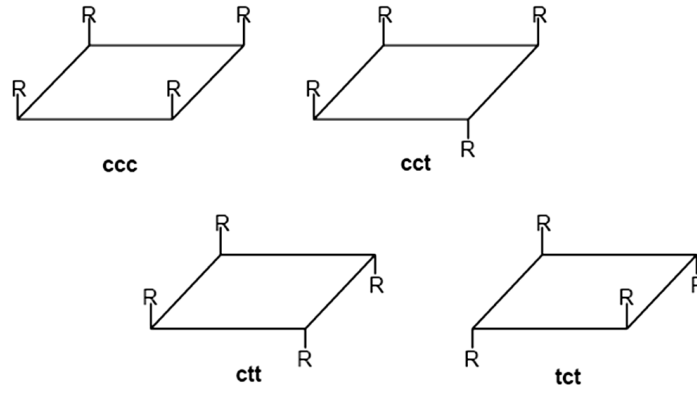
Şekil 4.5ve 4.6' da yapısı gösterilen resorsinarenler teorik olarak birkaç değişik formda izomer olabilirler. Bu formların olumasını üç faktör etkilemektedir. Birincisi; makrosiklik halkanın konformasyonudur, beş simetrik konformasyon mümkündür (Şekil 4.6); (crown) taç (C_{4v}), (boat) kayık (C_{2v}), (chair) sandalye (C_{2h}), (diamond) prizma(C_s) ve (saddle) sele (D_{2h}).Kayık, sandalye ve prizma izomerler diastereomerik ilişkilidirler. En yaygın iki izomer kayık ve sandalye izomerlerdir. Kayık konformasyonu genellikle taç konformasyonu olarak söylenir. Bunun sebebi kayık konformasyonun kısa sürede hızlı bir şekilde taç yapısına dönüşmesindedir. En az iki kovalent bağda kırılma interkonversiyona neden olur.



Şekil 4.7: Makrosiklik halkanın stereoisomerleri(Moore 2008).

En çok hangi izomerin oluşacağı genellikle tepkime şartlarına bağlı olarak değişir. Homojen şartlarda farklı izomerlerin termodinamik kararlılıkları onların oluşum oranlarını belirler çünkü bu reaksiyonlar asidik şartlarda dönüşümlüdürler. Heterojen şartlar altında ürün çözünürlüğü belirleyici etkindir, genellikle en az çözünürlüğe sahip olan izomer ana üründür (Moore 2008).

İkinci faktör, metilen köprülerindeki substitüentlerin bağlı konfigürasyonlarıdır. Üçüncü faktör, substitüentlerin aksiyel yada ekvatoryal yönelmeleri gibi bireysel konformasyonlarıdır (Timmerman 1996). Çok sayıda izomer olabilme ihtimaline karşın sadece dört tane resorsinaren izomeri gözlenmiştir (Şekil 4.8).



Şekil 4.8: Metilen köprülerindeki substitüentlere göre bağlı konformasyonlar.

Resorsinanarenler hidrofilik (üst bölge), hidrofobik (alt bölge) ve birde küçük organik molekülleri bağlayabilen merkezi bir boşluğa (kavite) sahiptir. Merkezi boşluk hidroksil gruplarının köprülenme reaksiyonu ile oluşmuştur. Bu köprüler var olan aril iskeletine sağlamlık ve merkezi boşluğun oluşmasını sağlarlar (Timmerman 1996).

Resorsinaren oluşum mekanizması artık iyi bilinmektedir (Weinelt 1991). İlk basamak aldehitin protonlanmasını ve takiben resorsinole bir elektrofilik katılmayı içerir. Oluşan $-OH$ grubu protonlanıp su olarak kaybolur. Bu şekilde bir elektrofilik katılma sonucu ikinci bir resorsinolün eklenmesiyle bir dimer formu oluşur. Bu işlem trimer, tetramer ve daha yüksek polimer düzeyinde tekrarlanır. Tetramer safhasında halka oluşumu resorsinarenleri meydana getirir. Bu halka oluşumunun sebebi bitişik fenol grupları arasında daha kuvvetli hidrojen bağları oluşturmak için yapmış oldukları bükülmeler sonucu oluşan konformasyondur (Şekil 4.9.).

5. YÜZEY KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİ

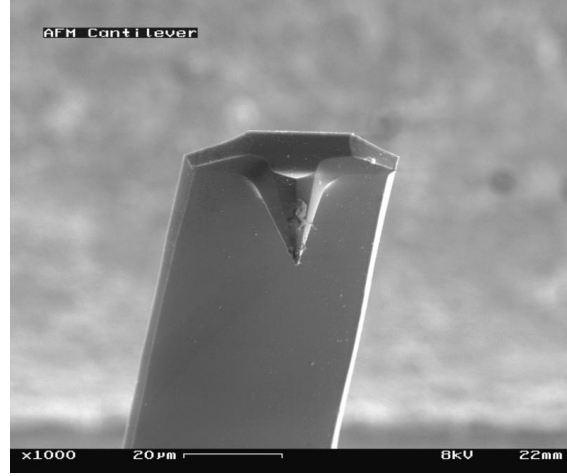
5.1 Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ya da taramalı kuvvet mikroskobu çok yüksek çözünürlüklü bir taramalı kuvvet mikroskobudur. Ulaşılmış çözünürlük birkaç nanometre ölçeğinde olup optik tekniklerden en az 1000 kat fazladır. AFM'nin öncülü olan taramalı tünelleme mikroskobu 1980'lerin başında Gerd Binnig ve Heinrich Rohrer IBM Research - Zürih'te geliştirilmiş, araştırmacılara 1986 Nobel Ödülü'nü kazandırmıştır. Sonrasında Quate ve Gerber 1986'da ilk atomik kuvvet mikroskobunu geliştirdiler. İlk ticari AFM 1989'da piyasaya sürüldü. AFM, nano boyutta görüntüleme, ölçme ve malzeme işleme konusunda en gelişmiş araçlardan biridir (Binnig 1986).

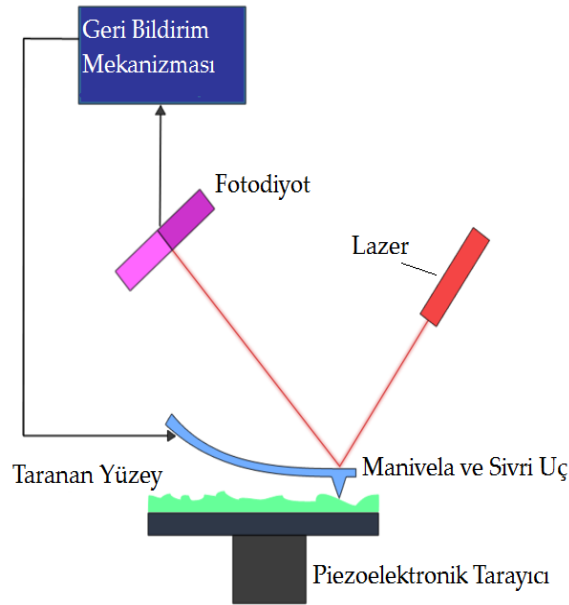
AFM tekniği ile ultra yüksek vakumda ve sıvıda atomik çözünürlükte iletken veya yalıtkan örnekleri inceleyebilmek mümkündür. AFM'nin sıvıda çalışmasıyla biyolojik molekülleri kendi ortamlarında inceleme fırsatı doğmuştur. Bilgi, mekanik bir ucun yüzeyi algılamasıyla toplanır. Elektronik kumanda üzerinde bulunan, küçük fakat hassas hareketleri sağlayan piezoelektrik öğeler, doğruluğu kesin ve hassas bir tarama sağlar. İletken manivelalar kullanmak suretiyle numune yüzeyindeki elektrik potansiyeli de taranabilir. Cihazın daha yeni ve gelişmiş versiyonlarında, elektriksel iletkenliği ya da yüzeydeki elektron iletimini algılamak için uçtan akım geçirilmektedir (Binnig 1986).

AFM esnek bir maniveladan (yüzeyi taramak için kullanılan) ve buna bağlı sivri bir uçtan oluşur (Şekil 5.1). Manivela genellikle silikon ya da silikon nitrürdür. Nanometre ölçeğinde eğrilik yarıçapı olan bir uç taşır. Uç, numune yüzeyine yakın bir mesafeye getirilince, uç ile yüzey arasındaki kuvvetler Hooke kanunu manivelanın bükülmesine yol açar. Duruma bağlı olarak AFM'de ölçülen kuvvetler mekanik temas kuvveti, van der Waals kuvveti, kimyasal bağ, elektrostatik kuvvet, manyetik kuvvet, çözünme kuvveti, vb... olabilir. Kuvvetler ile birlikte, diğer başka özellikler eş zamanlı olarak özel tip algılama teknikleri ile ölçülebilir. Genellikle

maniveladaki bükülme, manivelanın bir ucundan dedektöre (bir dizi fotodiyot) yansıtılan bir lazer ışını sayesinde ölçülür. Eğer uç sabit bir yükseklikte tarama yaparsa, yüzeye çarpıp hasar oluşturma riski doğar. Bu nedenle genellikle uç ile yüzey arasındaki kuvveti sabit tutmak ve mesafeyi ayarlamak amacıyla bir negatif geri donör mekanizması kullanılır (Demirel 2006) .



Şekil 5.1: Atomik kuvvet mikroskobunun manivelasının ve sivri ucunun görüntüsü (Url 1)



Şekil 5.2:Atomik kuvvet mikroskobunun blok diyagramı yandan görünüşü (Url 1)

AFM uygulamaya bağlı olarak çeşitli modlarda kullanılabilir. Bu görüntüleme modları “statik” (temas) ya da “dinamik” (temassız) olabilir. Dinamik modlar manivelanın akustik ya da manyetik yollarla titreştirilmesini gerektirir ve yumuşak yüzeyler icin daha yaygın olarak kullanılır. Uygulama alanları şoye sıralanabilir (Url 2);

- ✓ Görüntüleme - Yüzeylerin topografik görüntüleri oluşturulur.
- ✓ Hissetme - Bazı malzemelerin ortamda olup olmadığını anlamaya yardımcı olur.
- ✓ Atom yer değiştirmesi - Yüzeydeki atomların yerleri ile oynanabilir.
- ✓ lme - Malzemenin karakteristik bir özelliğini hakkında bilgi toplama.

5.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

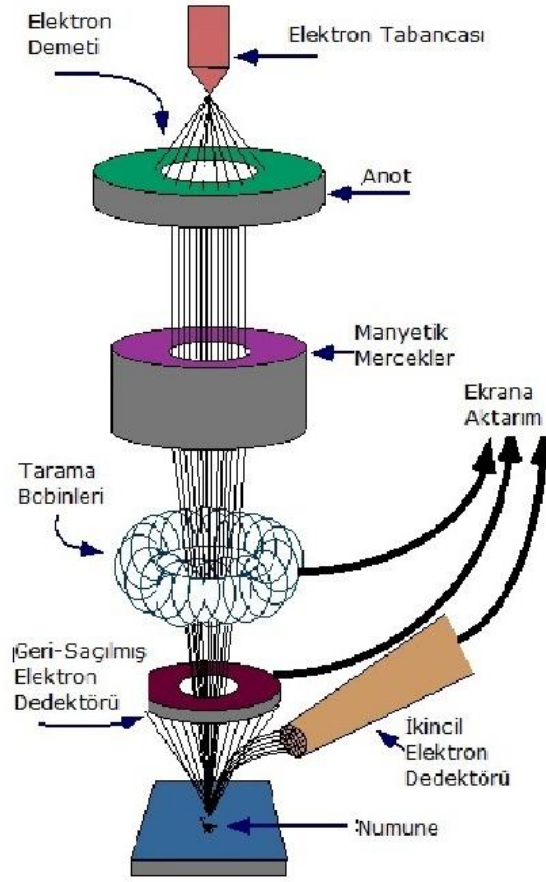
Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope), çok küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlarla yüzeyin taranması prensibiyle çalışır. SEM, birçok dalda araştırma-geliştirme çalışmalarında kullanımı yanında, mikro elektronikte yonga üretiminde, sanayinin değişik kollarında hata analizlerinde, biyolojik bilimlerde, tıp ve kriminal uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Manfred von Ardenne öncülüğünde 1930'lı yıllarda geliştirilmiştir. En sık kullanıldığı biçimiyle, yüzeyden yayılan ikincil elektronlarla yapılan ölçüm, özellikle yüzeyin engebeli (topografik) yapısıyla ilişkili bir görüntü oluşturur (Url 3).

İlk ticari taramalı elektron mikroskobu 1965'de kullanılmaya başlanmış, bundan sonra teknik gelişmeler birbirini izlemiştir. Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan esitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir.

Gerek ayırımı gücü, gerek odak derinliği ve gerekse de görüntü ve analizi birleştirme özelliği tarama elektron mikroskobunu araştırma ve incelemelerde geniş ölçüde kullanılan bir aygıt haline getirmiştir. Öte yandan mikro işlemci ve bilgisayarların mikroskopla birlikte kullanılmaları cihaza kullanım kolaylığı getirmiş ve yeni araştırma yöntemlerine olanak sağlamaktadır (Chapman 1986).

Şekil 5.3'de görüldüğü üzere, bir elektron mikroskobunda elektronun cisme ulaşması noktasına gelene kadar oldukça detaylı hesaplamalar sonucu belirlenmiş bir sistem bulunmaktadır. İlk olarak ise incelenecek örnek elektron mikroskobuna yerleştirildikten sonra ortam vakuma alınır ve ardından elektron tabancası adı verilen bir tabanca ile elektron üretilerek cisme doğru gönderilir. Buradaki vakumun amacı elektronların hedefe yani örneğe doğruca, saçılmadan ilerlemesini sağlamaktır. Manyetik mercekler elektronların odaklanmasını sağlarken, diyafram açıklığı dediğimiz bölgeler odak uzunluğunu ayarlar. Örnek ile etkileşiminin ardından farklı açılarda saçılan elektronlar dedektör (algılayıcı) tarafından toplanır ve toplanan verilerin mikroskobun yazılımınca analizi neticesinde görüntüleri elde edilir. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune 10^{-4} Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır. Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışınları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır (Chapman 1999).

Günümüzde elektron mikroskopları biyolojik numunelerde, seramiklerde, metallerde, polimerlerde, tekstilde, kısacası mikro, nano veya atomik boyutta incelemelere gereksinim duyulabilecek her alanda kullanılabilir. Numune iletken değilse veya iletkenliği zayıf ise SEM numuneleri genellikle karbon veya altın ile kaplanmaktadır. Bu kaplama için küçük bir ek kaplama cihazı adı verilen cihazlar kullanılmaktadır. Kaplama işlemlerinde dikkat edilecek nokta, aşırı kalın kaplamanın yüzey ayrıntılarını örtmesidir (Bulun 2010).



Şekil 5.3:SEM çalışma prensibi (Url 4)

5.3 Spektroskopi

Spektroskopi, maddenin soğurduğu ya da yayımladığı fotonlar incelenerek madde hakkında bilgi edinmemizi sağlayan ve elektromanyetik ışımının madde ile etkileşmesini konu alan bilim dalıdır (Erdik 1998, Akar 2011). Burada sözü edilen madde atom, molekül, elektron ya da iyon olabilir. Elektromanyetik ışım ile her maddenin kendine has bir ilişkisi vardır. Molekülün dönme, titreşim ve elektronik enerjilerindeki değişiklikler spektroskopinin temelini oluşturur. Uygulanan spektroskopik yöntem ile söz konusu maddenin yapısını fiziksel ve kimyasal özelliklerini incelemek ve nicel ya da nitel çözümler yapmak mümkündür (Skoog1998).

5.3.1 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR)

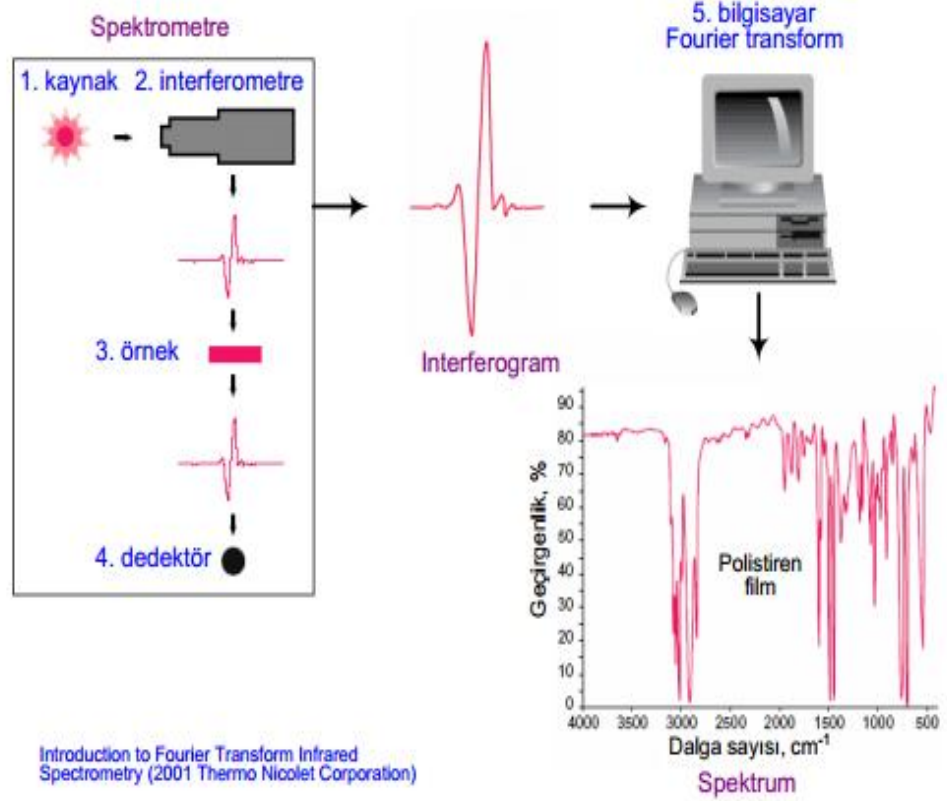
Kızılötesi (IR) absorpsiyon spektroskopisi bir tür titreşim spektroskopisidir. IR ışınları molekülün titreşim hareketleri tarafından soğurulmaktadır. Matematiksel Fourier dönüşümü spektroskopisinde ışın şiddeti, zamanın bir fonksiyonu olarak alınır. Her dalga boyunu ayrı ayrı tarama gerekmeksizin hızlı ve yüksek çözünürlükte spektrumlar elde edilebilir (Url 5).

Fourier transform spektroskopisini, ilk olarak 1950'li yılların başında uzak yıldızlarının infrared spektra çalışmalarını yapan astronomlar geliştirmişlerdir; bu kaynaklardan çok zayıf sinyallerin çevresel gürültülerden ayrılması sadece Fourier tekniği ile olmaktadır. Fourier transform spektroskopinin ilk kimyasal uygulamaları, on yıl kadar sonra uzak-infrared bölgede yapılabiliştir. 1960'lı yılların sonunda uzak infrared ($10-400\text{ cm}^{-1}$) ve orta-infrared bölgelerde çalışabilen cihazlar yapılmıştır. Bir örneğin analiz prosesi şekil 5.4'de gösterilmiştir (Skoog 1981).

FT-IR spektroskopisi ile, moleküler bağ karakterizasyonu yapılarak; katı, sıvı, gaz veya çözelti halindeki organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar, iki bileşiğin aynı olup olmadığı, yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri ve yapının aromatik yada alifatik olup olmadığı belirlenebilir. Ayrıca biyokimyasal olarak; karbonhidrat, fosfolipit, aminoasit ve proteinlerin yapı analizlerinde belirleyicidir. FTIR spektroskopisi, malzeme testleri, kalite kontrol, araştırma ve akademik çalışmalarda bir altın standarttır (Skoog1981)



Şekil 5.4:Çalışmalarımızda kullandığımız Perkin Elmer marka FT-IR spektroskopisi



Şekil 5.5: FT-IR spektroskopisinin analiz prosesi (Url 5).

Şekil 5.5’de analiz prosesi görülen FT-IR’nin çalışma prensibi şöyledir; siyah-cisim kaynaktan (1) çıkan infrared ışın demeti, enerjiyi kontrol eden bir yarıktan geçerek spektral kodlamanın yapıldığı interferometreye (2) girer. Oluşan interferogram sinyali örnek (3) kompartımanına yönlendirilir; burada örneğin özelliğine ve analizin tipine göre geçirilir veya yansıtılır. Enerjinin özel frekansları örnek tarafından absorblanır. Örnek kompartımanından çıkan demet son ölçme için dedektörden (4) geçer; dedektör, özel interferogram sinyalini algılayabilecek özellikte olmalıdır. Ölçülen sinyal sayısallaştırılır ve bilgisayara (5) gönderilir; burası Fourier transformasyonun gerçekleştirildiği kısımdır. Sonuç olarak IR spektrum kaydedilir ve kullanıcıya sunulur (Url 5).

5.3.2 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS)

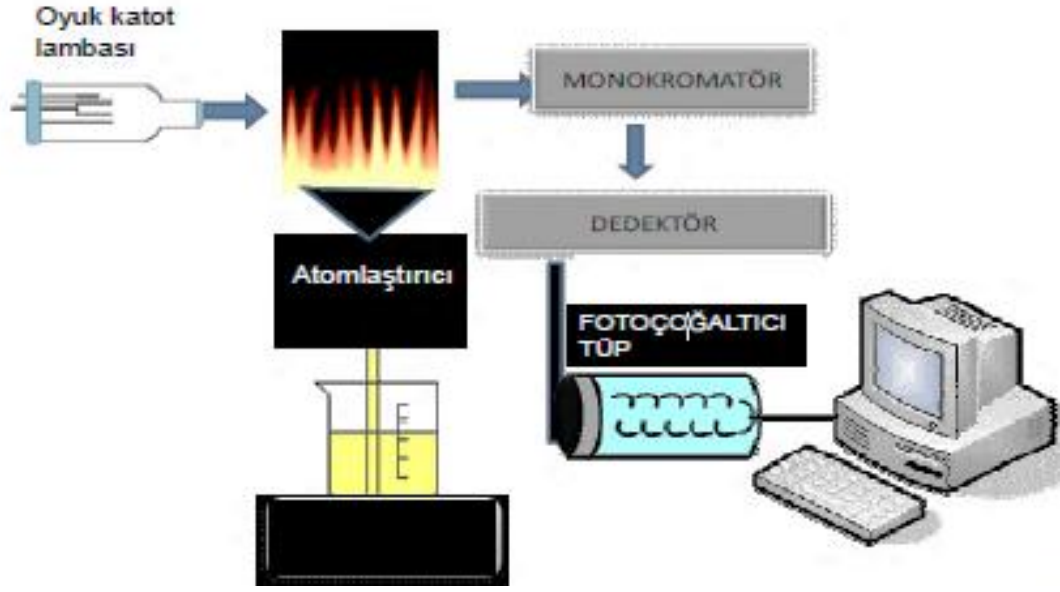
Atomik absorpsiyon spektroskopisinin (AAS) teorisi yirminci yüzyılın başlarında bilim adamları tarafından geliştirilmeye başlanmış olup kimyasal analize uygulanması ilk olarak 1955 yılında Avustralya'da Walsh (Langmyhr 1974) tarafından oyuk katot lambasının icat edilmesiyle gerçekleşmiştir. Ayrıca aynı yıllarda Hollanda'da Alkemade ve Milatz tarafından eser element analizleri için atomik absorpsiyon spektroskopisinin uygun bir yöntem olduğu tavsiye edilmiştir (Skoog 1985, L'vov 1959). İlk ticari aletler 1960 yılında piyasaya çıkmıştır. İlk çıkan aletlerde atomlaştırıcı kaynağı alevdir. Atomik absorpsiyon spektrofotometrenin kullanım alanı elektrotermal atomlaştırıcıların keşfedilmesi ile genişlemiştir (Soydemir 2013).

Atomik absorpsiyon spektroskopisinin temel prensibi, temel haldeki analiz elementinin atomları üzerine absorpsiyon yapabilecekleri dalga boyunda ışın göndererek, gelen ve geçen ışık şiddetinin ölçülmesidir. Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinin temel bileşenleri şunlardır (Welz and Sperling 1999);

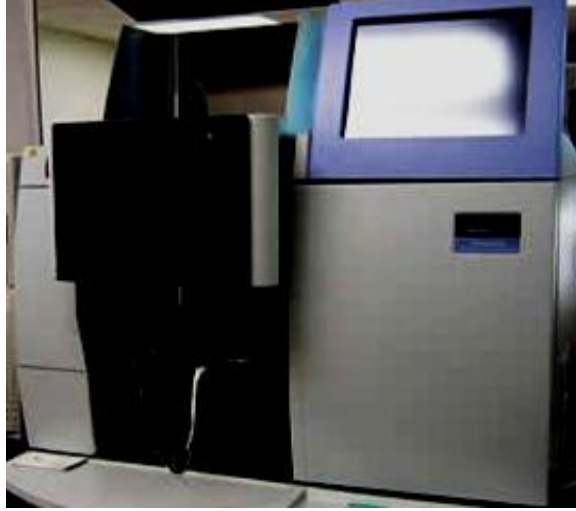
- ✓ Analiz elementinin absorplayacağı ışımayı yayan ışık kaynağı.
- ✓ Örnek çözeltisinin atomik buhar haline getirildiği atomlaştırıcı.
- ✓ Çalışılan dalga boyunu diğer dalga boylarından ayıran monokromatör.
- ✓ Işık şiddetinin ölçüldüğü dedektör.
- ✓ Absorpsiyon sonuçlarını veren gösterge.

Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde incelenen element çok dar dalga boyu aralığında absorpsiyon yapmaktadır. Bu nedenle emisyon hattı dar olan ışık kaynakları kullanılır (Skoog 2001). Şekil 5.6'de AAS'nin çalışma prensibi şematik olarak, Şekil 5.7'de çalışmalarda kullanılan AAS gösterilmektedir.

Oyuk katot lambaları, atomik absorpsiyonda en yaygın kullanılan ışık kaynağıdır. Oyuk katot lambası düşük basınçta inert bir gazla doldurulmuş bir katot ve anot içeren cam bir silindiridir. Katot incelenen elementin çok saf metalinden veya o elementi içeren bir alaşımdan yapılmıştır. Anot ise nikel, tungsten gibi metallere yapılmıştır (Atalay 2012).



Şekil 5.6:AAS'nin çalışma prensibi (Atalay, 2012)



Şekil 5.7:Çalışmalarda kullanılan AAAnalyst 200 marka atomik absorpsiyon spektrometresi

6. AĞIR METALLER

Ağır metal, metalik özellikler gösteren elementlerden oluşmakta olup, açık ve tam bir tanımlaması yapılmamış olan, elementler tablosunda bakırla civa arasında yer alan, atomik ağırlığı 40'tan büyük ve eksenindeki elektron dağılımı benzerlik gösteren metalik elementler olup özgül ağırlığı 5 g/cm^3 'den büyük olan elementlere verilen adlandırmadır. Bu gruba kurşun, kadmiyum, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, civa ve çinko olmak üzere 60'dan fazla metal dahildir. Bunlardan kurşun, kadmiyum, bakır, arsenik, nikel, krom, çinko ve civa tehlikeli ağır metaller olarak tanımlanmaktadır (Amarasinghe 2007).

Ağır metal iyonlarının biyokimyasal aktiviteleri, metalin kimyasal özellikleri ve konsantrasyonu ile ilgilidir. Metal iyonları farklı organik maddelerle etkileştiğinde kompleks bileşikler oluştururlar. Bir metalin kompleks oluşturması metal iyonunun şartlarına bağlıdır. Metal kompleksleri suda tortulaşarak çökerler. Ağır metal kompleksleri sudaki hareket doğrultusu yüzeyden dibe doğrudur. Kirliliğe neden olan bu maddeler, genellikle minerallere, mikroorganizmalara, organik maddelere adsorplanmış halde veya metallerin suda az çözünen tuzları şeklinde su diplerinde metal ambarı şeklinde bulunur ki, bu da kirliliğin tekrarlanmasına ve devamlılığına neden olur (Blanchard 1984; Benli 2003). Biyosferde ağır metaller geniş bir yayılım gösterirler, bu sebeple zararlı formdaki konsantrasyonları önemli boyutlara ulaşır (Kamalı Uğur 1999).

Yüzeysel sularda ağır metallerin varlığı, buldukları ortamda bitki gelişimine, su kalitesine, insan ve hayvan sağlığına olumsuz yönde etki etmekle beraber, canlıların bünyesine katılarak birikim yaparlar. Bu birikimden dolayı ağır metaller önemli konular arasında yer almaktadır (Topal 2011).

Toksisiteleri açısından ağır metaller üç gruba ayrılabilir. İlk grupta bulunan Zn, Cu, Ni, V, Se gibi biyolojik açıdan iz metaller, hücre yapısında besin maddesi olarak kullanılırlar, ancak sınır değerleri aşıldığı zaman zehirli olabilirler. Ayrıca, bu maddelerin bazıları nükleik asitlerle zararlı etkileşimler sonucu kanserojen etki oluşturabilirler. İkinci grupta yer alan As, Sb, Bi gibi metaller ise, herhangi bir

biyokimyasal yararlılığı ve gerekliliği bilinmeyen zehirli metallerdir. Bununla birlikte, organizmada sınır değerleri aşılmadıkça müsaade edilebilir. Son grupta yer alan Cd, Cr, Hg, Pb gibi metaller ise, besin maddesi olarak kullanılmayan fakat yüksek toksisitesi olan elementlerdir (Hatay 2006).

Doğal ekosistemlerde en büyük birikimi oluşturan bu kimyasal maddeler Tablo 6.1’de su, toprak ve havadaki kirletici ve yüklenen maddeler olarak özetlenmiştir. Ağır metallerin çevreye yayılmasına neden olan etmenlerin başında endüstriyel faaliyetler, motorlu taşıtların egzozları, maden yatakları ve işletmeleri, volkanik faaliyetler, tarımda kullanılan gübre ve ilaçlar ile kentsel atıklar gelmektedir (Stresty1999, Öktüren Asrıve Sönmez 2006).

Ağır metal kirliliğinde önemli bir sorun da; madenler çıkartılırken ya da işlenirken herhangi bir arıtma yapılmaksızın atık suların doğrudan alıcı ortama verilmesidir. Bu nedenle maden sahalarında hem malzeme çıkartılması hem de işlenilmesi sırasında oluşacak olan atık suların arıtılması ve Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği’nde verilen deşarj standartlarını sağlaması gerekmektedir. Bu amaç için birçok arıtma yöntemi geliştirilmiştir. Ekstraksiyon, iyon değişimi, adsorpsiyon, kimyasal çöktürme ve membran ayırma işlemleri gibi fizikokimyasal arıtma yöntemleri ağır metallerin gideriminde kullanılabilir (Witek-Krowiak 2011).

Günümüzde atık sulardan ağır metal iyonu uzaklaştırılması teknolojik araştırmaların başında gelmektedir (Hatay 2006). Bu nedenle sulu ortamdaki ağır metallerin insan sağlığına çok zararlı olan toksin etkilerinin azaltılması ve ekonomik öneme sahip olan ağır metallerin geri kazanımı gerekmektedir. Ağır metal kirliliği için kullanılan arıtma işlemleri kimyasal çöktürme, ters osmoz, iyon değişimi, adsorpsiyon ve membran prosesleri olarak sayılabilir (TS-266 1997, Benli2003).

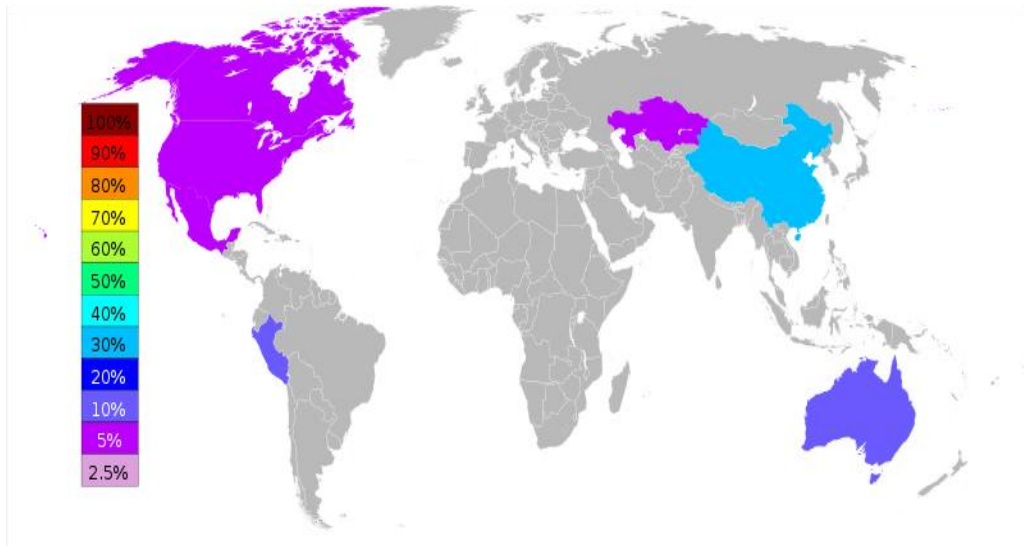
Tablo 6.1:Su, toprak ve havadaki kirletici maddeler ve kaynakları (Dokulil 2003)

SU	KİRLETİCİLER		
	<p>İndirgenebilen organik bileşikler Dışkı, Yüzey aktif madde, Çözücüler, Pestisitler, Endüstriyel işlem sonrası oluşan maddeler, Katı ve sıvı yağlar, Çözünen hayvan ve bitki artıkları, Basit kimyasallar, Ara ve son ürünler</p>	<p>Devamlı ortamda bulunan organik bileşikler Yüzey aktif madde, Çözücüler, Pestisitler, Endüstriyel işlem sonrası oluşan maddeler, Basit kimyasallar, Ara ve son ürünler</p>	<p>İnorganik bileşikler Ağır metaller, Tuzlar, Siyanit, Kromat, Gübreler</p>
	KAYNAKLAR		
	Şehir, köy ve haneler, Tarım, tekstil, gıda, kağıt ve kimya endüstrileri, Metal işleme, Boya dükkanları, Katı atık depolama	Tarım, tekstil, kimya ve kağıt endüstrileri, Metal işleme, Boya dükkanları, Katı atık depolama	Şehir ve köyler, Tarım, Madencilik, Metal işleme, Deri üretimi, Katı atık depolama
TOPRAK	KİRLETİCİLER		
	<p>İndirgenebilen organik bileşikler Dışkı, Pestisitler, Hayvan ve bitki artıkları, Basit kimyasallar, Ara ve son ürünler, Katı ve sıvı yağlar, Kanalizasyon pisliği, Gübre (bitki artığı)</p>	<p>Devamlı ortamda bulunan organik bileşikler Yüzey aktif madde, Çözücüler, Pestisitler, Endüstriyel işlem sonrası oluşan maddeler, Basit kimyasallar, Ara ve son ürünler</p>	<p>İnorganik bileşikler Ağır metal bileşikleri, Tuzlar, Kül, Maden posası</p>
	KAYNAKLAR		
	Tarım, Evsel atıkların depolanması	Endüstriyel atıkların depolanması	Katı atık depolama, Çöp yakma fırınları
HAVA	KİRLETİCİLER		
	<p>Organik gazlar Çözücüler, Hidrokarbonlar, Uçucu pestisitler, Uçucu endüstriyel kimyasallar</p>	<p>İnorganik gazlar Karbon monoksit, Hidroklorik ve sülfirik asit, Azot oksitler (ozon), Metal gazı, Karbondioksit, Amonyak</p>	<p>Toz ve duman Metal oksitler, Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH)</p>
	KAYNAKLAR		
	Boya dükkanları, Rafineriler, Depolama çiftlikleri, Tarım, Endüstri	Yakma sistemleri, Çöp yakma fırınları, Makineler, Endüstri	Metal üretimi, Çöp yakma fırınları, Genel yakma sistemleri

6.1 Çinko

Kompleks cevherlerden yapılan bakır bazlı alaşımların üretiminde ortaya çıkmasına rağmen, metalik çinkonun üretimi hakkında kesin bir bilgi mevcut değildir. M.Ö. 1000 yıllarında Çinlilerin ve 14. yy da Hindistanlıların metalik çinko ürettikleri ileri sürülmektedir. Avrupa’da Löhyenns ilk kez Goslar da metali bulmuş (1617) ve muhtemelen isminide vermiştir. İlk çinko üretimi destilasyonla yapılmış ve işletme 1743’ de Bristol’ de açılmıştır. Miktar olarak en çok üretilen 3. renkli metal olan çinkonun yeryüzündeki ortalama konsantrasyonu 70 ppm’ dir. Toplam rezerv 180x106 ton olarak tahmin edilmektedir (Habashi 1997, Küchler 1986).

Çinko, mavimsi açık gri renkte, kırılğan bir metaldir. Elementlerin periyodik tablosunda geçiş elementleri grubunda yer alır. Düşük kaynama sıcaklığı ile dikkat çekicidir. Çinko elementi, kaplama ve pirinçte alaşım elementi olarak, bileşikleri ise boya pigmenti olarak kullanılmaktadır. İçme sularında TS 266 tarafından belirlenen sınır değeri 0,2 mg/L, EPA tarafından belirlenen sınır değeri ise 5 mg/L şeklindedir (TS-266 2005, EPA2009).



Şekil 6.1:Dünya Çinko Üretimi (2006) Url 6

Çinko en çok galvanizlemede kullanılmaktadır. İnşaat sektöründeki galvanizli saçlar ve konstrüksiyon malzemeleri ile elektrik ve diğer havai hat direkleri galvanizlemenin en çok kullanıldığı alanlardır. Pirinç alaşımı ile bilhassa otomotiv

sanayinde döküm kalıpları yapımında kullanılan çinko alaşımları çinkonun kullanıldığı diğer önemli alanlardır. Çinko oksit yağlı boya ve lastik üretiminde kullanılmaktadır. Çinko, çelik isleri ve elyaf üretimi, öğütülmüş odun hamuru üretimi, katodik işlem yapan sistemlerde soğutma suyunun sirkülasyonu sularında bulunur. Çinko oksit buharları; metal dumanı, boğaz tahrişi, öksürme, solunum güçlüğü, adale ve eklem ağrılarına neden olur. Yüksek değişimlerde ise çok toksik etki yapar ölüme neden olur. İnsan için en düşük metal doz 500 mg/kg; çinko oksit için en düşük toksik doz ise 600 mg/m³'dür (Kahvecioğlu ve diğ., 2004).Çinko tuzları da inorganik pigment endüstrisinde kullanılmaktadır. Kaplama ve metal endüstrilerinin atık sularındaki birincil çinko kaynağı, kaplama banyolarından sonra üretilen metale yapışan çözeltilerin sıyırılması sonucu yıkama suyuna geçen çözeltilerdir. Bunların dışında, gümüş kaplama, yapay kauçuk üretimi, tekstil boyama, hidroflorik asit üretimi, sodyum bisülfid üretimi, petrol rafinerileri gibi endüstrilerinin atık sularında da çinko bileşikleri bulunmaktadır (Patterson 1985).

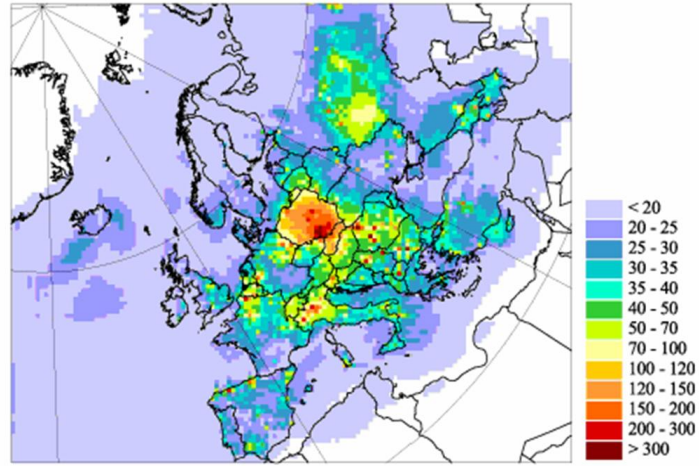
6.2 Kadmiyum

Çevre kirliliğine sebep olan kadmiyum bileşikleri oldukça kansorejeniktir. Boya sanayinde, gemi sanayinde, nikel kadmiyum alaşımlı pillerde kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra fosfatlı gübrelere, deterjanlarda da bulunmaktadır (Candan 2010). Bunların yaygın kullanımı sonucunda da kirliliğe neden olmaktadır. Kadmiyum ve çinko yerkürede bir arada ve benzer yapılarda bulunurlar. Bu iki metal insan vücudunda da benzer yapısal ve fonksiyonel özellikler göstermektedirler. Kadmiyum, önemli enzim ve organ fonksiyonlarında çinkonun yerini alabilmektedir ve bu fonksiyonların gerekli şekilde gerçekleşmesini engellemektedir. Kadmiyum diğer ağır metaller içinde suda çözünme özelliği en yüksek olan elementtir. Bu nedenle doğada yayılım hızı yüksektir ve insan yaşamı için gerekli elementlerden değildir. Suda çözünebilir özelliğinden dolayı Cd²⁺ halinde bitki ve deniz canlıları tarafından biyolojik sistemlere alınır ve birikme özelliğine sahiptir.

Kadmiyum endüstriyel olarak nikel/kadmiyum pillerde, korozyona karşı özellikle deniz iklim koşullarına dayanımı nedeniyle gemi sanayinde çeliklerin kaplanması, boya sanayinde, PVC stabilizatörü olarak, alaşımlarda ve elektronik

sanayinde kullanılır. Kadmiyum, fosfatlı gübrelerde, deterjanlarda ve rafine petrol türevlerinde bulunur ve bunların çok yaygın kullanımı sonucunda da önemli miktarda kadmiyum kirliliği ortaya çıkar.

Kadmiyum, çinko üretimine eşlik eden metal olarak üretilmiştir. Çinko üretiminde ortaya çıkıncaya kadar havaya, yiyeceklere ve suya doğal süreçlerle önemli miktarlarda karışmamıştır. Ancak günümüzde kadmiyum da çevre kirliliğine sebep olan ağır metaller arasında yerini almıştır. Yüksek toksik etkisi bulunan kadmiyumun içme sularında, Dünya Sağlık Örgütü ve Avrupa Birliği tarafından belirlenen sınır değeri 0,005 mg/L, ABD Çevre Koruma Ajansı tarafından belirlenen sınır değeri ise 0,01 mg/L şeklindedir (EC 1998, WHO 1993, EPA 2009).



Şekil 6.2:Kadmiyum yayınıımı (katı ve sulu ortam toplam) kg/km²/yıl 1996

7. MATERYAL VE METOD

7.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneyleerde kullanılan çözücüler ve kimyasal maddeler Fluka ve Merck firmalarından temin edilmiştir. Destekli sıvı membran deneylerinde kullanılan Celgard 2500 model membranlar Celgard Inc'den temin edilmiş olup, iki farklı rezorsinaren türevi ile doyurulmuştur. Tablo 7.1'de kullanılan kimyasalların adı ve formülleri sunulmuştur.

Tablo 7.1:PIM ve SLM deneylerinde kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal Maddeler	Formüller
Selüloz triasetat	CTA
2-Nitrofeniloktil Eter	2-NPOE
2-Nitrofenilpentil Eter	2-NPPE
Bis(2-etil heksil) Adipat	$C_{22}H_{42}O_4$
Tris(2-etil heksil) Fosfat	$C_{24}H_{51}O_4P$
Diklormetan	CH_2Cl_2
Ethanol	C_2H_5OH
Sodyum Nitrat	$NaNO_3$
Çinko (II) Nitrat	$Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$
Kadmiyum (II) Nitrat	$Cd(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
Kurşun(II) Nitrat	$Pb(NO_3)_2$
Krom(III) Nitrat	$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$
Nikel(II) Nitrat	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
Mangan(II) Nitrat	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$
Gümüş Nitrat	$AgNO_3$
Bakır(II) Nitrat	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$

7.2 Kullanılan Cihazlar

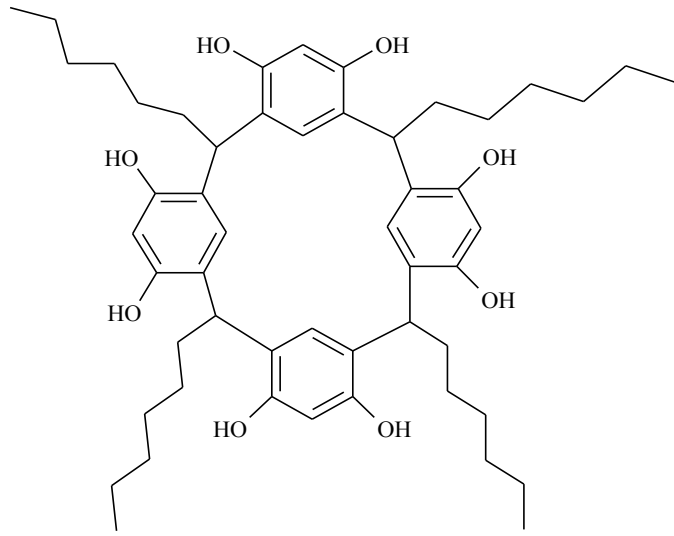
Gerçekleştirilen transport deneylerinde hazırlamış olduğumuz polimer içerikli membran ve destekli sıvı membranların yüzey karakterizasyon işlemleri için ve deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar Tablo 7.2’de sunulmuştur.

Tablo 7.2:PIM ve SLM deneylerinde kullanılan cihaz ve modelleri

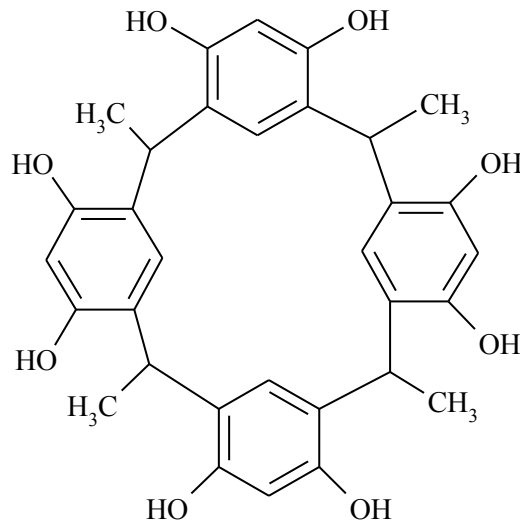
Çalışma	Cihaz Adı	Marka-Model	Veri
Transport	Atomik Absorpsiyon Spektrometre	PerkinElmer Model AAnalyst 200	PAÜ Analitik Kimya Arş.Lab.
Transport	Dijital Mikrometre	Electronic digital micrometer	PAÜ Fizikokimya Arş.Lab.
Transport	pH Metre	Hanna HI 221	PAÜ Fizikokimya Arş.Lab.
Transport	Hassas Terazı	RADWAG AS 220/C/2	PAÜ Fizikokimya Arş.Lab.
Transport	Manyetik Karıştırıcı	J.P.Selecta 7001511	PAÜ Fizikokimya Arş.Lab.
Yüzey Karakterizasyon	Gonyimetre (Temas Açısı Ölçümü)	KSV CAM 200	Selçuk Üniv. Ar-Ge Lab.
Yüzey Karakterizasyon	IR	PerkinElmer Spectrum BX FT-IR	PAU Enstrümental Arş.Lab.
Yüzey Karakterizasyon	AFM	Veeco di Caliber	Selçuk Üniv. Ar-Ge Lab.
Yüzey Karakterizasyon	SEM	Zeiss LS-10	Selçuk Üniv. Ar-Ge Lab.

7.3 Kullanılan Taşıyıcı Ligandlar

Polimer içerikli membran ve destekli sıvı membran transport çalışmalarında taşıyıcı olarak kullandığımız kaliks[4]aren türevlerinden 2,8,14,20-tetraheksil-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksikaliks[4]resorsinaren ve 2,8,14,20-tetrametil-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksikaliks[4]resorsinaren Pamukkale Üniversitesi Kimya Bölümü Organik Kimya Araştırma grubu tarafından literatürdeki yöntem kullanılarak sentezlenmiştir (Dueno 2004). Sentezlenen iki rezorsinaren ligandının açık formülleri Şekil 7.1 ve Şekil 7.2’de gösterilmiştir.



Şekil 7.1: 2,8,14,20-tetraheksil-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksikaliks[4]resorsinaren (Ligand 1)



Şekil 7.2: 2,8,14,20-tetrametil-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksikaliks[4]resorsinaren (Ligand 2)

7.4 Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

❖ *Metal katyon çözeltilerinin hazırlanması*

PIM ve SLM çalışmalarında kullanılan 8 farklı metal katyonunun (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ag^+ , Ni^{2+}) transportu için, metal katyonların 1×10^{-3} M konsantrasyonu için kimyasalların hesaplanan miktarları hassas terazide tartılarak 1L'lik çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan metal-nitrat çözeltilerinin pH ayarlaması 0,01 M $NaNO_3$ çözeltisi ile bilinen standart yöntemler kullanılarak ayarlandı. Tüm çözeltilerin hazırlanmasında deiyonize su kullanılmıştır.

❖ *Nitrik asit çözeltisinin hazırlanması*

Standart halinde bulunan derişik HNO_3 çözeltisinden 0,1 M 1L'lik çözelti hazırlanması için gereken miktar hesaplanıp balon jojeye alınıp deiyonize su ile 1L'ye tamamlanmıştır. Hazırlanan çözeltinin pH'ı deney şartlarına göre ayarlanmıştır.

7.5 Polimer İçerikli Membranların Hazırlanması

Polimer içerikli membranlar destek maddesi, plastikleştirici ve organik taşıyıcının homojen bir şekilde dağılması ile hazırlanmaktadır. Çalışmamızda kullanılan membranların hazırlanmasında, destek maddesi olarak kullanılan CTA'nın 200 mg'ı tartılıp 15mL diklormetan-etanol içinde 6 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak çözünmesi sağlanmıştır. Diğer taraftan, deney şartlarıyla değişen miktarlarda taşıyıcı olarak kaliks[4]resorsinaren (ligand 1) türevi, 10mL diklormetan içinde plastikleştirici olarak 0,35 mL 2-NPOE çözülülüp, 3 saat boyunca karıştırılmış ve hazırlanan iki çözelti birbirine ilave edilerek çözeltinin homojen olması için 3 saat karıştırılmıştır. Karıştırılan çözelti sürenin sonunda düz bir zemine yerleştirilen 9,0 cm çapında petri kabına dökülmüş ve bir gece bekletilerek organik çözücünün buharlaştırılması sağlanmıştır. Bekletme sonunda membran soğuk suya daldırılarak petri kabından ayrılması ve membran üzerinde kalan çözücünün uzaklaştırılması sağlanmıştır. Elde edilen membranlar ile transportta değişkenlerden herhangi birisinin etkisini incelemek için diğer değişkenler sabit tutulup seçilen değişkenin

miktarı veya türü değiştirilerek farklı membranlar hazırlanmıştır. Optimum şartlarda hazırlanan membranın kalınlığı mikrometre ile ölçülerek ortalama membran kalınlığı hesaplanmış ve membran kalınlığı ortalama 46 µm olarak bulunmuştur.

7.6 Destekli Sıvı Membranların Hazırlanması

Belirli geçirgenliğe sahip sentetik Celgard 2500 polipropilen (PP) membranlar organik çözücüler (2-NPOE, diklormetan) ile çözülmüş taşıyıcı ligandlar içerisinde bir gece bekletilerek, membran taşıyıcı ligand çözeltisi ile doyurulup, yapının daha kararlı bir yapıya ulaşması sağlanmıştır. Tablo 7.3’de SLM deneylerinde kullanılan Celgard 2500 PP membranın kimyasal özellikleri verilmiştir.

Tablo 7.3:Celgard 2500 PP membrana ait özellikler (Url 7)

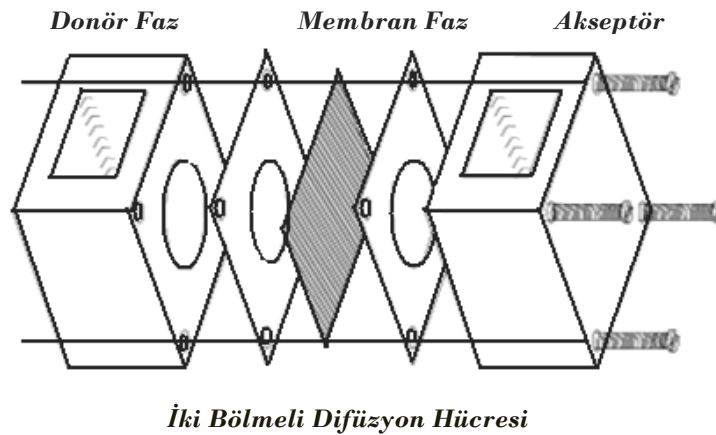
Özellikleri	Birimi	Tipik Değeri
Kalınlığı	µ	25
Gözenek Çapı	µxµ	0,209µ x 0,054µ
Gözeneklilik	%	55
Daralma (çekme) TD@90°C/1 saat	%	0
Daralma (çekme) MD@90°C/1 saat	%	5
Çekme Gerilmesi (MD)	k/cm ²	1200
Çekme Gerilmesi (TD)	k/cm ²	115

7.7 Yüzey Karakterizasyonu

Hazırlanan PIM ve SLM'lerin yüzey karakterizasyonları FT-IR, SEM, AFM ve yüzey temas açılarının ölçümü yapılarak gerçekleştirilmiştir. AFM ile membranların yüzey yapıları, Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Veeco di Caliber model cihazları ile tapping modda 2 kHz tarama hızında silikon nitril uçları ile incelenmiştir. PIM yüzeylerinin Infrared Spektroskopisi, Perkin Elmer 100 FT-IR cihazı kullanılarak elde edilmiştir. SEM görüntüleri ise ZEISS EVO-LS10 (ZEISS) model cihaz kullanılarak elde edilmiştir. Bunun için, membran öncelikle iletken yapıştırıcı kullanılarak sabitlenmiş daha sonra 10-20 nm kalınlığındaki altın tabaka ile kaplanarak SEM ile yüzey görüntüleri alınmıştır. Elde edilen membranların hidrofilik bir yüzeye sahip olup olmadıkları su ile temas açılarının ölçülmesi ile tesbit edilmiştir. Hazırlanan membranların temas açıları CAM 200(KSV Instrument) model gonyimetre ile belirlenmiştir.

7.8 Deney Düzenegi

Çalışmalarda kullanılan deney düzenegi, teflondan özel olarak dizayn edilmiş iki bölmeli, yarı hücre hacmi 45 mL'lik kapasiteye sahip ve etkili membran alanı 9,08 cm² olan düzenektir. Sentezlenen PIM ve SLM'ler, halkalar arasına yerleştirilmiştir. Sızıntıyı önlemek amacıyla bölmeler arasına lastik yerleştirilmiş ve contalarla sıkıştırılmıştır. Deney düzeneginin temel yapısı Şekil 7.3'de, çalışmalarımızda kullandığımız düzenek Şekil 7.4'de gösterilmektedir.



Şekil 7.3: Deney düzenegi temel yapısı(Arous 2009)



Şekil 7.4: Çalışmalarda kullanılan deney düzeneği

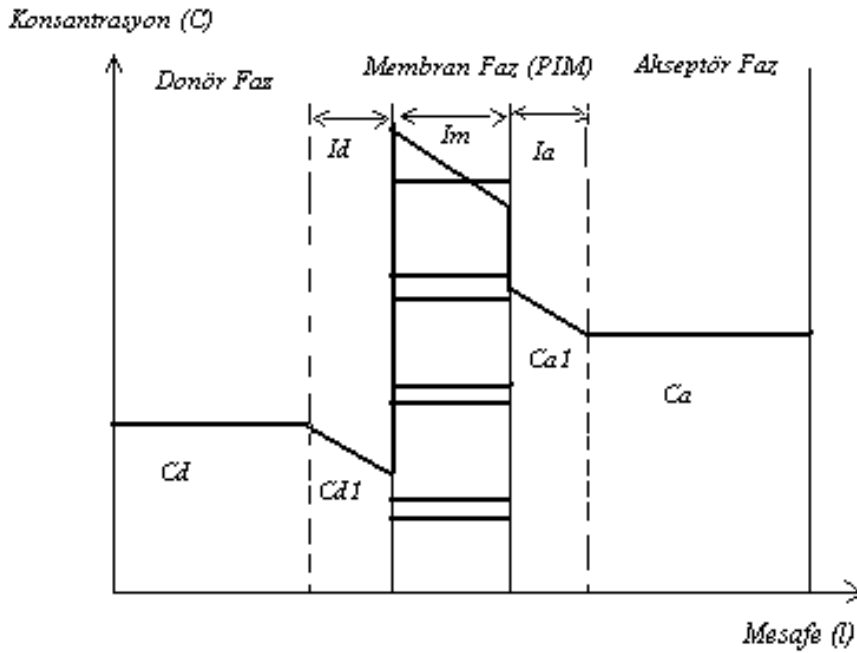
7.9 Transport Deneyleri

Metal katyonlarının transportu için PIM ve SLM deneylerinde kullanılması amacıyla hazırlanan membran iki silindirik hücre arasına yerleştirilerek membran faz teşkil edilmiştir (Şekil 7.4). Difüzyon hücresinin sol haznesine (donör faz) NaNO_3 ile deney şartlarına göre pH'sı ayarlanmış 1×10^{-3} M derişimde M-nitrat çözeltisi konuldu. Difüzyon hücresinin sağ haznesine (donör faz) ise pH'sı deney şartlarına uygun ayarlanmış HNO_3 çözeltisi konulmuştur. Donör ve akseptör çözeltileri, kitlesel çözeltilerde ve membran ara yüzeylerindeki konsantrasyon polarizasyonunu önlemek amacıyla bir mekanik karıştırıcı yardımıyla 25°C de karıştırılmıştır. Belirlenen 5 günlük deney süresince 12 saat aralıklarla her iki hazneden numuneler alınarak, akseptör fazdan alınan $500 \mu\text{L}$ numuneler analiz için kapaklı cam tüplerde saklanmıştır.

7.10 Ekstraksiyon Mekanizması ve Kinetik Hesaplamalar

PIM araştırmalarında uygun ekstraksiyon ve transport işlemlerini tanımlamak için matematiksel model geliştirme üzerine çalışmalar bulunmaktadır (Kusumocahyo ve diğ. 2006). Matematiksel modelleme; ilgili fizikokimyasal ve transport

proseslerinin ayrıntılı bir şekilde anlaşılması, termodinamik ve kinetik sabitlerin belirlenmesinin yanı sıra, membran ayırma sistemlerini (membran, çözelti derişimi, sistem ebatları gibi) optimize etmek için önemli bir araçtır. PIM taşınımında taşınan kompleksin stokiyometrisi üzerine yapılan çalışmalar literatürde mevcut bulunmaktadır (Gyves ve diğ. 2006; Kusumocahyo ve diğ. 2004; Salazar-Alvarez 2005). PIM ve SLM'ler Şekil 7.5'de gösterildiği gibi, bir sulu çözeltilerden başka bir hedef çözeltilere bunları ayıran bir membran aracılığıyla seçimli transport içerir. Birçok araştırmada kapsamlı olarak incelenmiş SLM transport mekanizması için elde edilen temel bulgular PIM'lerin transport mekanizmalarını aydınlatmak için kullanılabilir. Taşınacak olan türün (M) membrandan geçişi Danesi (1984) tarafından bildirilen metot ile ortaya konulmuştur. İlk olarak, membranın donör faz tarafındaki d/m ara yüzeyine ve membranın kendisine Fick yasası uygulanmıştır. Ara yüzeyle ilgili difüzyon akısı, ara yüzey kinetikleri olarak ifade edilmiştir.



Şekil 7.5: Taşınan türün PIM'den transportu için konsantrasyon profili (Kıslık 1996)

SLM ve PIM'lerin transportu şu şekilde gerçekleşir (Kislik 2010) (Şekil 7.5);

1. M'nin donör fazdaki durgun sınır tabakadan (l_d) geçerek difüzyonu sonucunda M'nin d/m ara yüzeyinde L ile etkileşimi,
2. ML oluşumu ve bunun destek maddesinin gözeneklerindeki organik faz içerisinde dağılması ve ML'nin destek maddesinin gözeneklerindeki organik faz içerisinde donör faz tarafından akseptör faz tarafına l_m boyunca difüzyonu (iç difüzyon),
3. Farklı termodinamik şartların sonucunda ML'nin m/a ara yüzeyinde bozunması ile M ve L'nin ayrılması ve M'nin akseptör faz içerisinde dağılması, M'nin durgun sınır tabakadan (l_a) difüzlenerak akseptör faza geçmesi.

PIM'lerde gerçekleşen transport olayı üzerine, Fick'in birinci yasasından ve ekstraksiyon eşitliklerinden yararlanarak matematiksel bir model geliştirilmiştir. PIM ve SLM çalışmalarımızda transport kinetiği; birinci mertebeden reaksiyon kinetiği olarak tanımlanabilir (Danesi 1984, Kısılık 1996, Walkowiak 2009, Kaya 2014).

$$\ln\left(\frac{C_i}{C_0}\right) = -kt \quad (7.1)$$

Burada C_i ; belirli bir zamanda donör fazında bulunan metal katyonun konsantrasyonu, C_0 ; donör fazdaki metal katyonunun başlangıç konsantrasyonu, k ; hız sabiti ve t ; transport süresidir.

$\ln(C_i/C_0)$ 'ye karşı t (zaman) grafiğinin eğimi lineer olup bulunan hız sabiti değeri k ; aşağıdaki bağıntı uyarınca geçirgenlik katsayısı (P) değerinin bulunmasında kullanılmıştır.

$$P = -\frac{V}{A}k \quad (7.2)$$

elde edilir. Burada V ; donör fazındaki çözelti hacmi, A ise membranın yüzey alanını göstermektedir. Bu hesaplamalar her bir deneysel parametre için tekrarlanmıştır. Deneysel olarak elde edilen dataların değerlendirilmesi için Sigma-Plot Software bilgisayar programı kullanılmıştır.

Eşitlik 7.3'de gösterildiği gibi başlangıçtaki (J_i) tespit edilmiştir.

$$J_i = P \cdot C_i \quad (7.3)$$

Fick'in 1. kanuna göre Eşitlik 7.4'de kullanılarak difüzyon katsayısı değerlerine geçirilmiştir.

$$J = D \frac{\Delta C}{\Delta x} \quad (7.4)$$

Verilen denklemde etkin transport uzaklığı d olup, Eşitlik 7.4'de $\Delta x \cong d$ kabulü yapılarak yapıldığında Eşitlik 7.5'e elde edilir.

$$J = D \frac{\Delta C}{d} \quad (7.5)$$

Metal katyonların geri kazanım verimliliği açıklamak için, eşitlik (7.4) 'e göre geri kazanma faktörü (RF) hesaplanır.

$$RF = \frac{C_i - C}{C_i} \cdot 100\% \quad (7.6)$$

Bu hesaplamalar her bir deneysel parametre için tekrarlanmıştır. Deneysel olarak elde edilen dataların değerlendirilmesi için Sigma-Plot Software bilgisayar programı kullanılmıştır.

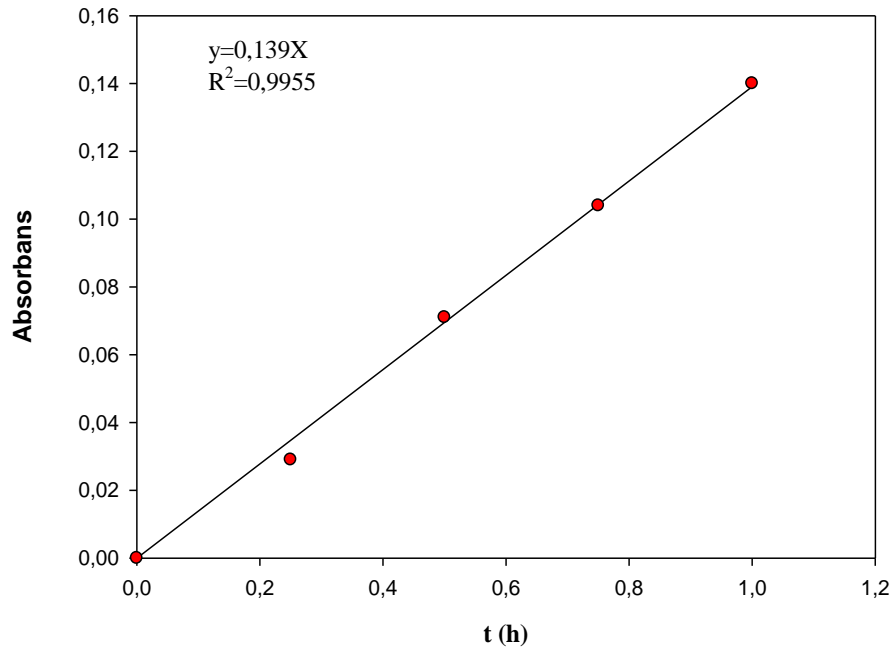
7.11 Alınan Numunelerin Analizi

Donör fazdan akseptör faza transport edilen metal katyonlarının nitratları, zamanın fonksiyonu olarak akseptör fazdan 5 gün boyunca 12 saat aralıkları ile alınan metal nitrat derişimleri, metal katyona uygun oyuk katot lambaları ve hava-asetilen alev atomizeri ile donatılmış atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmiştir. AAS ile yapılan çalışmalarda ilk önce standart değerlerle kalibrasyon grafiği oluşturuldu. Farklı derişimlerdeki absorbans değerleri tablo 7.4'de verilmiştir.

Şekil 7.6’da çizilen Zn^{2+} kationunun (Ligand 1) transport verilerinin AAS ile tayinine ilişkin kalibrasyon grafiği verilmektedir.

Tablo 7.4: Farklı derişimlerde hazırlanan Zn^{2+} metal kationunun absorbans değerleri

Derişim (mg/L)	Absorbans
0	0
0,25	0,0290
0,50	0,0710
0,75	0,1040
1,0	0,1400



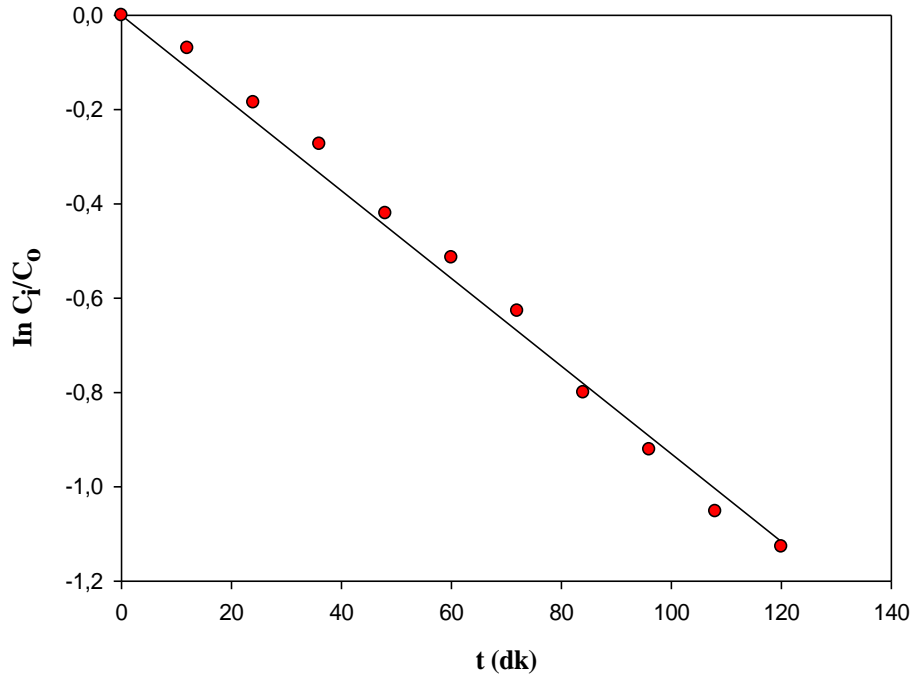
Şekil 7.6: Zn^{2+} kationunun AAS ile tayinine ilişkin kalibrasyon grafiği

Çalışma sonucunda tüm polimer içerikli membranlar (PIM) sonuçlarının değerlendirilmesinde seçiciliği yüksek olan Zn^{2+} metal kationunun Ligand 1 için optimum şartlardaki örnek hesaplama tablosu aşağıda sunulmuştur.

Tablo 7.5:Optimum şartlar için oluşturulan örnek hesaplama tablosu

t(h)	A_a	C_i (mg/L)	C_i/C₀	In C_i/C₀
0	0	65	0	0
12	4,417	60,583	0,932	-0,070
24	10,945	54,055	0,831	-0,185
36	15,498	49,502	0,761	-0,273
48	22,265	42,735	0,657	-0,420
60	26,099	38,901	0,598	-0,514
72	30,256	34,744	0,534	-0,627
84	35,800	29,200	0,449	-0,800
96	39,106	25,894	0,398	-0,921
108	42,262	22,738	0,349	-1,052
120	43,880	21,120	0,324	-1,127

Tablo 7.5’de; verilen In C_i/C₀ değerlerine karşılık zaman(t) grafiği çizilerek k hız sabiti elde edilmiştir (Şekil 7.7).



Şekil 7.7: $\ln(C_i/C_0)$ - t grafiği

Bulunan hız sabitinden ve (7.2), (7.3), (7.4), (7.5), (7.6) eşitliklerinin kullanılması ile P (geçirgenlik katsayısı), J (akış hızı), D (difüzyon katsayısı) ve RF % (geri kazanma faktörü) hesaplanarak Tablo 7.6'da verilmiştir.

Tablo 7.6: Optimum şartlarda Zn^{2+} metal katyonu için elde edilen kinetik veriler

Ligand	Taşıyıcı Derişimi (M)	$k \times 10^6$ (s^{-1})	$P \times 10^8$ (m/s)	$J \times 10^8$ (mol/m ² .s)	$D \times 10^{13}$ (m ² /s)	RF(%)
(1)	1,1	2,555	12,662	12,662	5,48	67,530

8. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

Sıvı membran teknolojileri çevreye son derece duyarlı olup, sistem kararlılığının korunduğu, teknoloji yatırım maliyetleri yüksek olsa bile ekonomik ömürleri dikkate alındığında metal geri kazanımında son yıllarda aranan bir ayırma tekniği olmuştur. Hızla gelişen membran teknikleri ile seçimli membranlar hazırlanabilmektedir.

Gerçekleştirdiğimiz çalışmada, Şekil 7.1 ve Şekil 7.2’de açık yapıları verilen kaliks[4]resorsinaren türevi taşıyıcıların, metal katyonlarına seçici transport sağladığı yapılan birçok çalışma ile bilinmektedir. Metal katyonlarının transport mekanizmasında taşıyıcı yapısı önemli rol oynamakla birlikte, katyon taşınımının taşıyıcıdaki fonksiyonel gruplar üzerinden olduğu birçok çalışmada gözlenmiştir (Singh 2013, Kaya ve diğ. 2013, Dueno ve diğ.2004, Kim ve diğ. 2000).

Çalışmamızda farklı metal katyonlarının kalik[4]resorsinaren türevi iki taşıyıcı ile polimer içerikli membran (PIM) transport çalışmaları yapılmıştır. Bu değişkenlerden herhangi birisinin etkisini incelemek için diğer değişkenler sabit tutularak seçilen değişkenin transport üzerine etkisi incelenmiş olup, aşağıda verilen parametreler hesaplanarak kinetik veriler ortaya konulmuştur.

- Önerilen Transport Mekanizması
- Taşıyıcı Fonksiyonel Grup Etkisi
- Seçimlilik
- Optimum Sürenin Belirlenmesi
- Membran Kompozit Bileşiminin Etkisi
- Membran Kalınlığı Etkisi
- Taşıyıcı Derişiminin Etkisi
- Plastikleştirici Türünün Etkisi
- Akseptör Faz pH Etkisi
- Donör Faz pH Etkisi
- Karıştırma Hızının Etkisi
- Yüzey Morfolojisi

Polimer içerikli membran (PIM) deneylerinden elde edilen dotalar sonucunda her bir parametre için Fick'in 1. Kanuna göre kinetik hesaplamaları yapılmış ve destekli sıvı membran(SLM) çalışmalarının (Ligand 1 ve Ligand 2) hesaplanan kinetik verileri ile kıyaslanmıştır.

8.1 Polimer İçerikli Membran Transport Çalışmaları

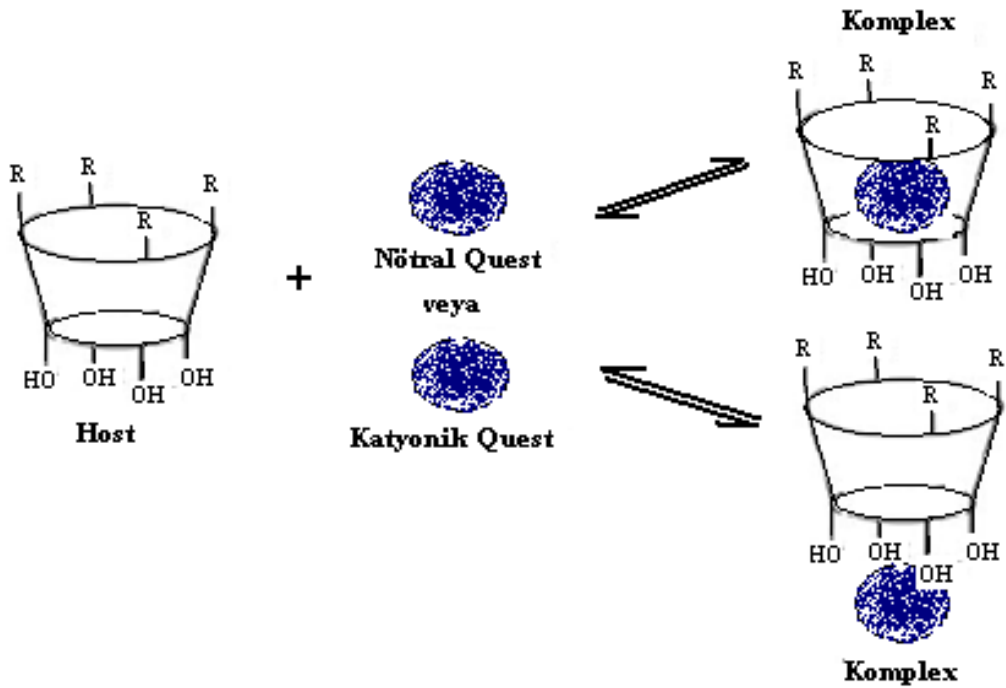
8.1.1 Önerilen Transport Mekanizması

Polimer içerikli membranlarda (PIM) transport olayı; hedef çözeltinin donör faz- membran ara yüzüne difüze olması ile başlar. Hedef çözelti bu ara yüzde taşıyıcı ile kompleks oluşturur. İkinci adımda, oluşan kompleks membran-akseptör faz ara yüzüne difüze olur. Bu ara yüzde kompleks ayrışır ve hedef çözelti akseptör faz içinde serbest kalır. Bu kolaylaştırılmış transportta protonların potansiyel gradiyenti membran boyunca metal katyonun çok yoğun olduğu ortamdan az yoğun olan ortama doğrudur. Kaliks[4]resorsinarenler kullanılarak iyonların transportu kolaylaştırılmış transport mekanizması ile yönetildiğini gösterir çalışmalar mevcuttur (Benosmene ve diğ. 2009, Aguilar ve diğ. 2001, Radzaminska ve diğ. 2012).

Transport olayında membran boyunca taşınan iyonların kimyasal potansiyel gradiyenti yürütücü kuvvettir. Gerçekleştirdiğimiz çalışmada taşıyıcı olarak kaliks[4]resorsinaren türevleri kullanılmış olup, donör fazda bulunan metal katyonlarının akseptör faza taşınmasındaki asıl etken pH farkı olmuştur. Bu nedenle gerçekleştirilen transport çalışmalarımızdaki yürütücü kuvvet pH değişimidir. Gerçekleştirdiğimiz transport deneylerimizde donör ve akseptör fazlar arasındaki pH farklı tutulmuştur. Donör faz pH değerleri 5,0 olarak alınırken akseptör faz pH değerleri 1,5 olarak alınmıştır.

PIM transportunda metal iyonlarının makromoleküler taşıyıcılar ile kompleks mekanizması iki şekilde olabilir (Şekil 8.1);

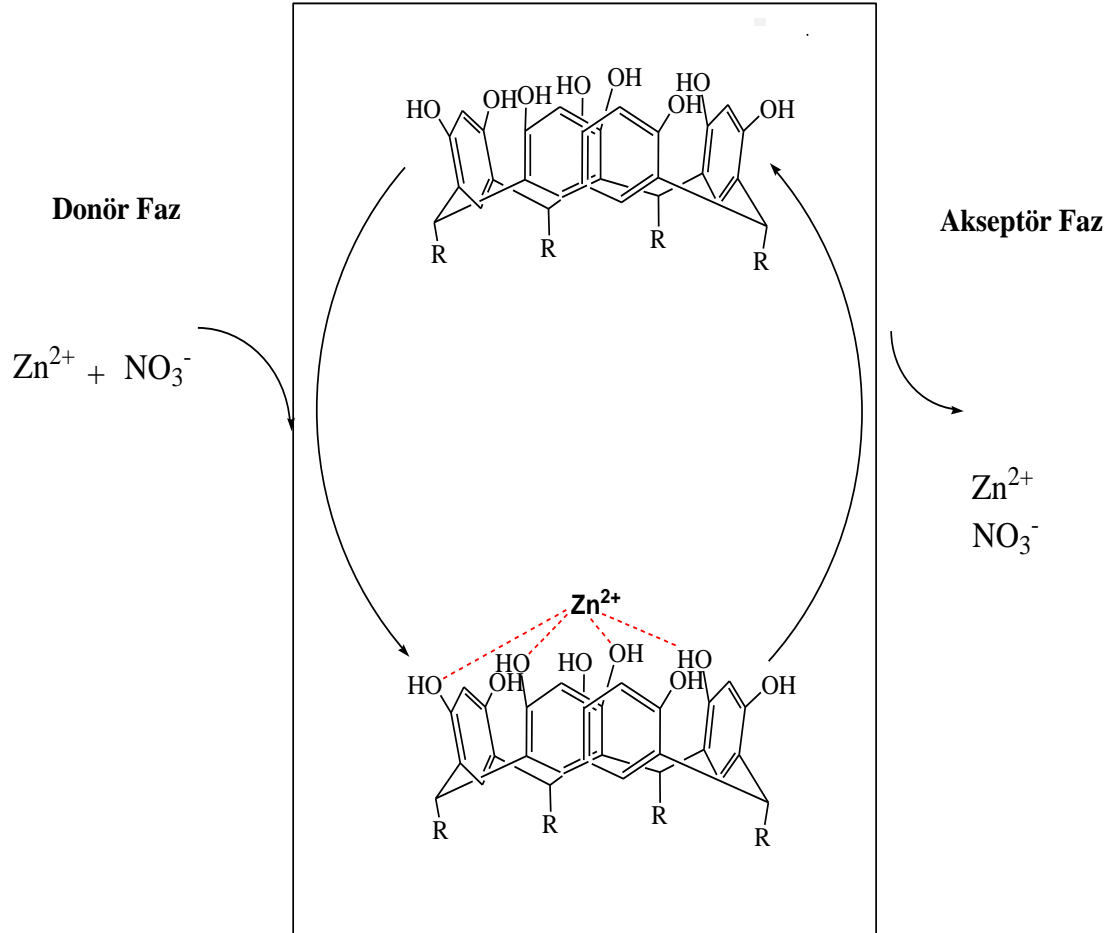
- (i) Literatürlerde kabul görmüş; kavite boşluğundaki metal iyonlarının host-guest (konak-konakçı) kompleks oluşumu (Cram ve diğ., 1985; Dietrich ve diğ.1993, Benosmene ve diğ. 2009).
- (ii) Aromatik halka kenarındaki -OH gruplarının metal iyonu ile katyon π -etkileşimi ile oluşan elektrostatik etkileşimdir. Host-guest komplekslerinin oluşması için hostun aktif uçları içindeki bağlanma uçlarının pozisyonu, şekli, boyutu guestin spesifik tanımlanması için uygun olmalıdır. Bu durum tıpkı enzim-substrat ilişkisinde olduğu gibidir. Bu kompleksler elektron verici ve alıcı moleküller arasındaki elektrostatik çekim gibi non-kovalent bağlanma kuvvetleri ile oluşur. Metal iyonu ve halka yapısındaki bağlanma bölgesi arasındaki moleküler tanımlama ile oluşur (Dueno ve diğ. 2004, Kim ve diğ.2000).



Şekil 8.1:Host-Quest kompleksleşme mekanizması

Polimer içerikli membranlar yoluyla Zn^{2+} ve Cd^{2+} metal katyonlarının kaliks[4]resorsinaren türevleri ile taşınımındaki transport mekanizması yukarıda belirtilen (ii). tür mekanizma ile açıklanabilir. İyon yarıçapları sırasıyla 0,075 nm ve 0,095 nm olan Zn^{2+} ve Cd^{2+} metal katyonlarının kavite boşluğuna yerleşmeden ayrılmakta olduğu düşünülmektedir. Zn^{2+} ve Cd^{2+} metal katyonlarının

kaliks[4]resorsinarenlerin yapısındaki -OH grupları ile elektrostatik etkileşime girerek katyon- π etkileşimleri oluşturduğu düşünülmektedir (Şekil 8.2).



Şekil 8.2: Zn^{2+} - kaliks[4]resorsinaren kompleksleşme mekanizması

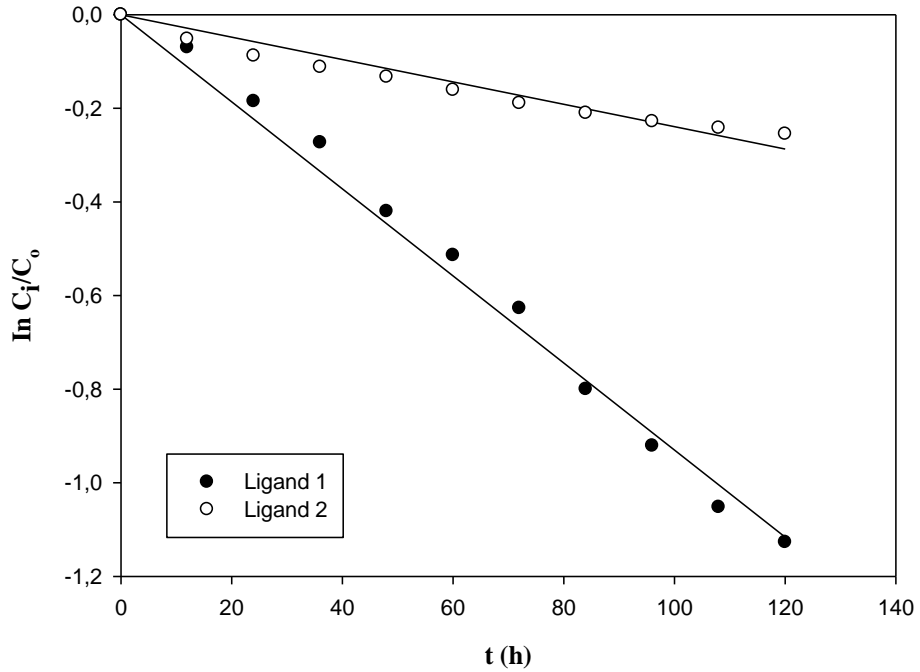
8.1.2 Taşıyıcı Fonksiyonel Grup Etkisi

Resorsinol molekülleri sahip oldukları kavite sayesinde anyon, katyon ve nötral moleküller ile kompleks yapabilmeye elverişli yapılardır. Resorsinarenin aromatik halkasındaki elektron verici hidroksil gruplarının varlığı, resorsinaren bileşiklerini elektrofilik aromatik sübstitüsyon reaksiyonlarında oldukça aktif olmalarını sağlamaktadır (Timmermann 1996). Resorsinarenlerin verimliliği ve seçiciliği kendi büyüklük ve konformasyonel yapılarından kaynaklanmaktadır

(Dueno 2004). Bileşikteki uzun alkil gruplarının süstitüsyonunun metal iyon kapsüllenme kapasitesini arttırdığı düşölmektedir (Singh 2012).

Gerçekleştirdiğimiz çalışmada kullandığımız kaliks[4]resorsinaren türevlerinden Ligand 1 bileşiginde bulunan alkil grupları (C_6H_{13}), Ligand 2 bileşiginde bulunan metil(CH_3) gruplarından daha büyük bir yapı oluşturmaktadır. Alkil gruplarının artışı ile kaliks[4]resorsinaren molekülünün kapsüllenme kapasitesinin arttığı düşünölürse, resorsinaren bileşiginin metal katyonları ile daha iyi ekileşime girmesi beklenir. Bu düşönceyi deneysel sonuçlarımız desteklemektedir. Ligand 1 bileşigindeki alkil gruplarının büyüklüğü Zn^{2+} metal katyonunun taşımınınin Ligand 2'ye göre daha fazla olduğunu etkin bir şekilde ortaya koymuştur.

Ligand 1 ve Ligand 2 ile gerçekleştirilen Zn^{2+} metal katyonunun transportunda taşıyıcı konsantrasyonunda meydana gelen değişimin $\ln C_i/C_0$ zamana karşı grafiği Şekil 8.3'de gösterilmektedir.



Şekil 8.3: Ligand 1 ve Ligand 2 taşıyıcılarının PIM transportundaki etkisi*

*Membran bileşimi 1.75 mL 2-NPOE/ CTA, donör faz: $1 \cdot 10^{-3}$ M $Zn(NO_3)_2$, ve $Cd(NO_3)_2$ pH 5, akseptör faz: 0.1 M nitrik asit pH 1,5

8.1.3 Seçimlilik

Taşıyıcı olarak kullanılan kaliks[4]rezorsinaren türevlerinden ligand 1 ve ligand 2 ile hazırlanan polimer içerikli membranlardan 8 farklı metal katyonun (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ag^+ , Ni^{2+}) transport deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda her bir metal katyonu için hesaplanan % RF değerleri Tablo 8.1’de verilmiştir. Tablo 8.1’deki % RF değerleri Zn^{2+} ve Cd^{2+} metal katyonlarının diğer metal katyonlarına göre oldukça seçici olduğunu net bir şekilde ortaya koymuştur. Özellikle Ligand 1 için Zn^{2+} ve Cd^{2+} metal katyonları için % RF değerleri oldukça yüksektir.

Tablo 8.1:Farklı metallerle yapılan PIM deneylerinin (ligand 1) transportunda metal katyonların RF % değerleri*

Metal	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Mn^{2+}	Ag^+	Cr^{3+}
RF %	67,53	54,59	9,10	3,20	<1	<1	<1	-
Ligand 1								
RF %	22,50	12,27	3,12	<1	<1	<1	<1	-
Ligand 2								

*Membran bileşimi 1.75 mL 2-NPOE/ CTA, taşıyıcı (Ligand 1 ve Ligand 2), donör faz: 0.1M $NaNO_3/M(NO_3)$ pH 5, akseptör faz: 0.1 M nitrik asit pH 1,5.

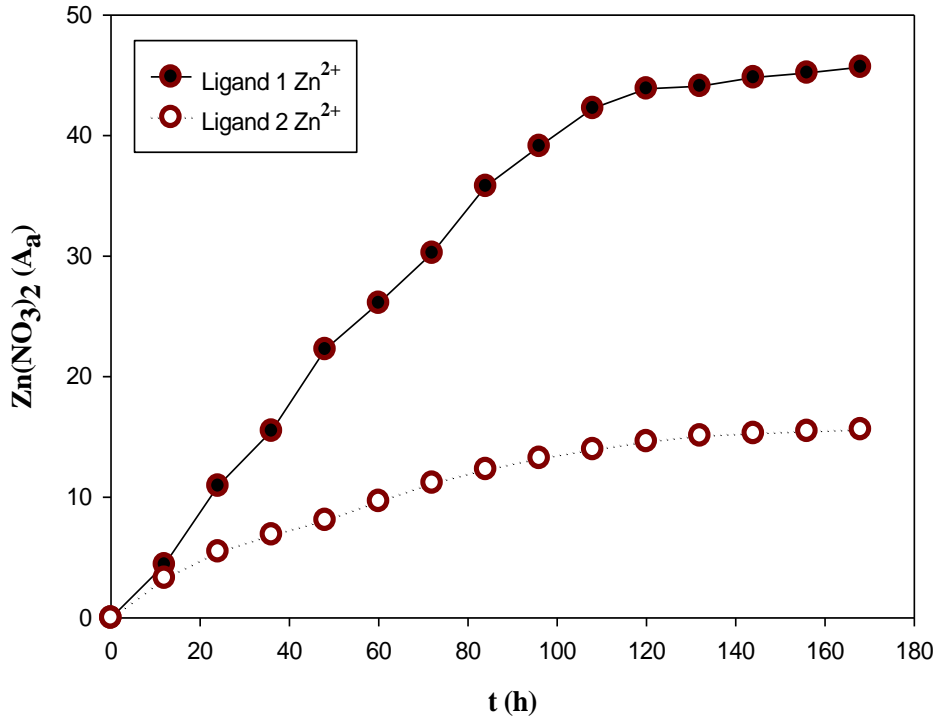
Tablo 8.1’deki değerler incelendiğinde 8 farklı metal katyonun PIM’lerle 120 saatlik (5gün) transport çalışmalarında Cr^{3+} metal katyonu hiçbir geçirgenlik sağlamazken; Ni^{2+} , Mn^{2+} ve Ag^+ metal katyonlarında ilk 48 saat geçirgenlik gözlenmemiştir. Pb^{2+} ve Cu^{2+} metal iyonlarının 120 saatlik transportunda çok düşük veriler elde edilmiştir.

Makrosiklik bileşikler alkali, toprak alkali ya da geçiş metalleriyle kompleks oluştururken “sert-sert, yumuşak-yumuşak etkileşimi” ne uygun hareket ederler (Bıyıklıoğlu 2005). Gerçekleştirdiğimiz deneysel çalışmalarda taşıyıcı olarak kullandığımız kaliks[4]rezorsinaren türevlerinin yapısı incelendiğinde, sert Zn^{2+} ve

Cd^{2+} metal katyonları ile kaliks[4]resorsinaren türevlerinin yapısında bulunan sert-OH grupları kararlı yapı oluşturduğu düşünülmektedir.

8.1.4 Optimum Sürenin Belirlenmesi

Gerçekleştirilen seçimlilik deneylerinde yüksek geçirgenlik sağlayan Zn^{2+} ve Cd^{2+} metal katyonlarının polimer içerikli membranlar ile olan transport çalışmalarında optimum deney süresini belirlemek için, her iki ligand ile transport deneyleri gerçekleştirilmiştir. Donör faz olarak 1×10^{-3} M $Zn(NO_3)_2$ çözeltisi, akseptör faz olarak pH'sı 1,5 olan HNO_3 çözeltisi kullanılmıştır. 168 saat süren çalışmada her 12 saatte akseptör fazdan numuneler alınmış olup, AAS ile metal konsantrasyon ölçümleri yapılmıştır. Her iki ligand için akseptör fazdaki Zn^{2+} metal katyonunun akseptör faz konsantrasyonunun zamana değişimi Şekil 8.4'de verilmiştir.



Şekil 8.4: Zn^{2+} akseptör faz konsantrasyonu-t(h) grafiği*

Şekil 8.4'den de görüldüğü gibi akseptör fazdaki Zn^{2+} metal katyon konsantrasyonu 5 gün boyunca (120 saat) hızlı bir artış göstermekte, 5 günden sonra bu artış oldukça yavaşlamaktadır. Sayısal olarak çok fazla bir değişkenlik göstermediği için bundan sonraki polimer içerikli membran transport çalışmalarımızda optimum deney süresini 5 gün olarak aldık.

8.1.5 Membran Kompozit Bileşiminin Etkisi

Polimer içerikli membran transport çalışmalarında membran kompozit bileşiminin etkisi oldukça önemlidir. Membran kompozit bileşimi farklı taşıyıcı, farklı polimerik destek maddeleri ve farklı plastikleştirici kullanıldığında çok önemli değişimler göstermektedir. Taşıyıcı, polimerik destek maddesi ve plastikleştiriciler transport verimini etkilemekle beraber yapıya aynı zamanda daha esnek, dayanıklılık ve kararlı membran oluşumuna doğrudan katkı sağlamaktadır (Kaya 2014). Gerçekleştirilen çalışmada polimer içerikli membranlardaki plastikleştirici miktarının 1gram CTA'ya göre bağlı değişimi incelenmiştir.

Gerçekleştirdiğimiz çalışmalarda farklı plastikleştirici miktarlarının (2-NPOE) sabit tutulan polimerik destek maddesine (CTA) oranı 2-NPOE/ CTA;0.75-2.75 aralığında incelenmiştir. Elde edilen kinetik veriler Tablo 8.2'de sunulmuştur.

Tablo 8.2:Metal transportuna membran kompozit bileşiminin etkisi*

	Metal Katyon	2-NPOE/ 1 g CTA Miktarı	$k \times 10^6 (s^{-1})$	$P \times 10^8$ (m/s)	$J \times 10^8 (mol/m^2 \cdot s)$	RF(%)
Ligand 1	Zn^{2+}	0,75	0,250	1,238	1,238	10,160
		1,25	0,333	1,650	1,650	15,060
		1,75	2,555	12,662	12,662	67,530
		2,25	0,722	3,578	3,578	25,720
		2,75	0,305	1,511	1,511	12,920
	Cd^{2+}	0,75	0,138	0,683	0,683	5,490
		1,25	0,333	1,650	1,650	13,190
		1,75	2,277	11,284	11,284	54,590
		2,25	1,805	8,945	8,945	49,100
		2,75	0,888	4,400	4,400	30,250
Ligand 2	Zn^{2+}	0,75	0,207	1,025	1,025	9,606
		1,25	0,398	1,972	1,972	16,676
		1,75	0,569	2,819	2,819	22,500
		2,25	0,368	1,823	1,823	15,540
		2,75	0,181	1,511	1,511	8,147
	Cd^{2+}	0,75	0,211	1,045	1,045	8,870
		1,25	0,231	1,114	1,114	9,870
		1,75	0,288	1,427	1,427	12,270
		2,25	0,225	1,115	1,115	9,330
		2,75	0,169	0,837	0,837	7,320

*Membran bileşimi 0.75, 1.25, 1.75, 2.25, 2.75 mL 2-NPOE/1 g CTA, Donör faz: 1.10^{-3} M $Zn(NO_3)_2$ ve $Cd(NO_3)_2$ pH 5, akseptör faz: 0.1 M nitrik asit pH 1,5

Tablo 8.2'deki kinetik veriler incelendiğinde her iki ligand için de yapılan deneylerde, Zn^{2+} ve Cd^{2+} metal kationlarının transport verimliliği 2-NPOE/ 1g CTA oranlarının 0,75- 1,75 aralığında düzenli bir şekilde arttığı görülmüştür. Transport verimliliğindeki bu artış limit değere kadar gözlenmiş, 2-NPOE/ 1g CTA oranı 1,75'den sonra ise azalmıştır.

Polimer içerikli membranlarda yüksek dielektrik sabitine sahip olan 2-NPOE miktarını arttırmak membranın kalınlığını ve viskozitesini arttırmaktadır. Kalınlık ve viskozitenin artması transport verimliliğini direkt olarak etkilemektedir. Aşırı plastikleştirici derişimi istenmeyen bir durum olarak karşımıza çıkar. Çünkü yüksek plastikleştirici konsantrasyonu membran yüzeyinde bariyer oluşturarak iyonların geçişini zorlaştırır(Nghiem ve diğ. 2006). Ayrıca aşırı plastikleştirici konsantrasyonlarında hazırlanan polimer içerikli membranların elastikiyetlerinin azaldığı ve kırılğan bir yapıya sahip oldukları görülmüştür.

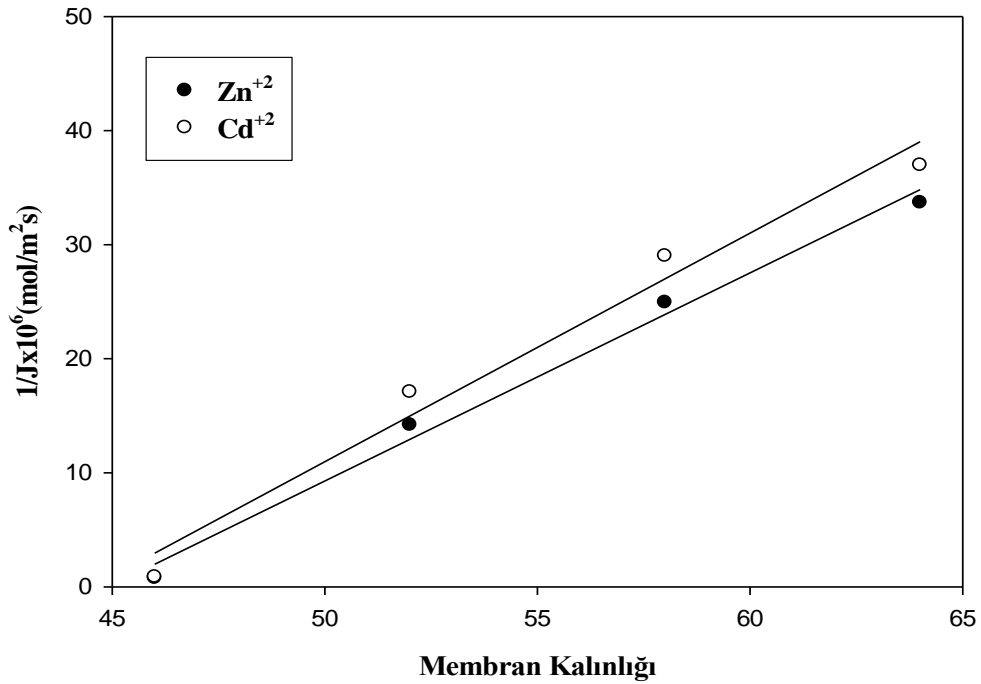
Yapılan çalışmalarda farklı türde plastikleştirici, polimer destek maddesi ve taşıyıcı kullanılması, bunların birbiri ile etkileşimini değıştireceğinden farklı membran transport akılarına ulaşılacağı düşünölmektedir. Bundan sonraki gerçekleştirilen çalışmalarda optimum membran bileşimi sabit tutularak diğér parametrelerin değışimi ile maksimum transport verimlerini elde etmeye çalıştık.

8.1.6 Membran Kalınlığı

Polimer içerikli membranlar yoluyla gerçekleştirilen Zn^{2+} ve Cd^{2+} metal kasyonlarının transport çalışmalarda membran kalınlığının transport verimliliğı üzerine etkisi oldukça önemlidir. Ve bu sebeple gerçekleştirdiğimiz deneysel çalışmalarda polimerik destek maddesi olarak kullanılan CTA'nın 4 farklı miktarı alınmış ve diğér bütün membran bileşenleri sabit tutulmuştur. Hazırlanan membranların membran kalınlığı dijital mikrometre ile ölçölüp, ortalamaları alındığında 46, 52,58ve 64 μm olarak hesaplanmıştır. Ligand 1 için elde edilen kinetik datalar Tablo 8.3'de verilmiştir.

Tablo 8.3: Membran kalınlığının Zn^{2+} ve Cd^{2+} metal katyonlarının transportuna etkisi (Ligand 1)*

Metal Katyon	Membran Kalınlığı (μm)	$k \times 10^6$ (m/s)	$P \times 10^8$ (m/s)	$J \times 10^8$ (mol/m ² .s)	$D \times 10^{13}$ (m ² /s)	RF (%)
Zn^{2+}	46	2,555	12,662	12,662	5,481	67,530
	52	1,250	6,194	6,194	2,849	43,070
	58	0,916	4,009	4,009	1,844	30,640
	64	0,16	2,961	2,961	1,362	16,560
Cd^{2+}	46	2,277	11,284	11,284	4,990	63,080
	52	1,083	5,367	5,367	2,468	38,870
	58	1,055	5,231	5,231	2,406	34,390
	64	0,611	3,028	3,028	1,392	23,310



Şekil 8.5: Ligand 1 için Membran Kalınlığı (μm) - $1/J$ (mol/m²s) grafiği*

*Membran bileşimi 1.75 mL 2-NPOE/1 g CTA, 1,1 M taşıyıcı, Donör faz: 1.10^{-3} M $Zn(NO_3)_2$ ve $Cd(NO_3)_2$ pH 5, akseptör faz: 0.1 M nitrik asit pH 1,5.

Tablo 8.3'deki kinetik veriler incelendiğinde Ligand 1 taşıyıcılı polimer içerikli membran vasıtasıyla Zn^{2+} ve Cd^{2+} metal katyonlarının tranportunda en iyi kinetik veriler 46 μm kalınlıkta elde edilmiştir.

Metal katyonlarının tranportunda membran kalınlığı ile akseptör faza taşınım hızı arasındaki ilişki Eşitlik 7.5 ile daha önce verilmişti.

$$J = D \frac{\Delta C}{d} \quad (7.5)$$

Bu eşitlik uyarınca membran kalınlığı arttıkça oluşan kompleksin katedeceği yol artacağından membran kalınlığının artması ile birlikte tranport değerlerinde azalma görülmektedir. 46 μm kalınlıktan sonra artan membran kalınlıklarında tranport datalarının azalması bu sonucu doğrulamaktadır.

Ayrıca Ligand 1'in taşıyıcı olarak kullanıldığı polimer içerikli membran yoluyla Zn^{2+} ve Cd^{2+} metal katyonlarının tranportunda Eşitlik 7.5 uyarınca $1/j-d$ grafiği Şekil 8.5'de verilmiştir. Grafikten de anlaşılacağı üzere kalınlık arttıkça akış hızının azaldığı elde edilen doğrudan anlaşılmaktadır. Elde edilen doğruların korelasyon katsayıları sırasıyla $r^2=0,991$ and $r^2=0,976$ olarak bulunmuştur. $1/J$ 'ye karşı d grafiğinden elde edilen eğim kullanılarak, membran fazındaki Zn^{2+} ve Cd^{2+} ihtiva eden türlerin başlangıç difüzyon katsayıları (D) sırasıyla $5,48 \times 10^{-13} m^2/s$ ve $4,99 \times 10^{-13} m^2/s$ olarak hesaplanmıştır. Elde ettiğimiz bu sonuçların ışığı altında bundan sonraki deneylerimiz için optimum membran kalınlığı 46 μm olarak alınmıştır.

8.1.7 Taşıyıcı Derişiminin Etkisi

Polimer içerikli membran tranport çalışmalarında kullanılan taşıyıcı ile taşınacak türün fizikokimyasal özellikleri, tranport verimliliğinde oldukça etkili olup taşıyıcının yapısı ve kompleleşmenin membran seçiciliğine etkisini açıklamak PIM çalışmalarının temelini oluşturmaktadır (Nghiem 2006). Bu yüzden çalışmamızda Zn^{2+} ve Cd^{2+} metal katyonlarının taşınımında taşıyıcı derişiminin etkisini incelemek amacıyla farklı taşıyıcı derişimlerinde iki farklı ligand ile

gerçekleştirilen transport çalışmaları sonucu elde edilen kinetik datalar Tablo 8.4’de verilmiştir.

Tablo 8.4: Zn^{2+} ve Cd^{2+} metal katyonlarının transportuna taşıyıcı derişiminin etkisi*

	Metal Katyon	Taşıyıcı Derişimi (M)	$k \times 10^6$ (s^{-1})	$P \times 10^8$ (m/s)	$J \times 10^8$ ($mol/m^2.s$)	$D \times 10^{13}$ (m^2/s)	RF (%)
Ligand 1	Zn^{2+}	0,7	0,333	1,655	1,655	0,761	13,010
		0,9	0,444	2,231	2,231	1,026	19,271
		1,1	2,555	12,662	12,662	5,481	67,530
		1,3	1,416	7,017	7,017	3,227	48,586
		1,5	0,166	0,822	0,822	0,378	6,154
	Cd^{2+}	0,7	0,111	0,553	0,553	0,254	4,866
		0,9	0,138	0,683	0,683	0,314	5,000
		1,1	2,277	11,284	11,284	4,990	54,590
		1,3	1,027	5,089	5,089	2,341	34,821
		1,5	0,472	2,339	2,339	1,076	17,142
Ligand 2	Zn^{2+}	0,7	0,023	0,113	0,113	0,051	1,511
		0,9	0,333	1,650	1,650	0,759	13,231
		1,1	0,569	2,819	2,819	1,296	22,500
		1,3	0,336	1,665	1,665	0,766	13,756
		1,5	0,190	0,941	0,941	0,432	8,429
	Cd^{2+}	0,7	0,146	0,723	0,723	0,332	6,576
		0,9	0,168	0,832	0,832	0,382	7,414
		1,1	0,288	1,427	1,427	0,656	12,270
		1,3	0,154	0,763	0,763	0,351	6,849
		1,5	0,088	0,436	0,436	0,201	4,000

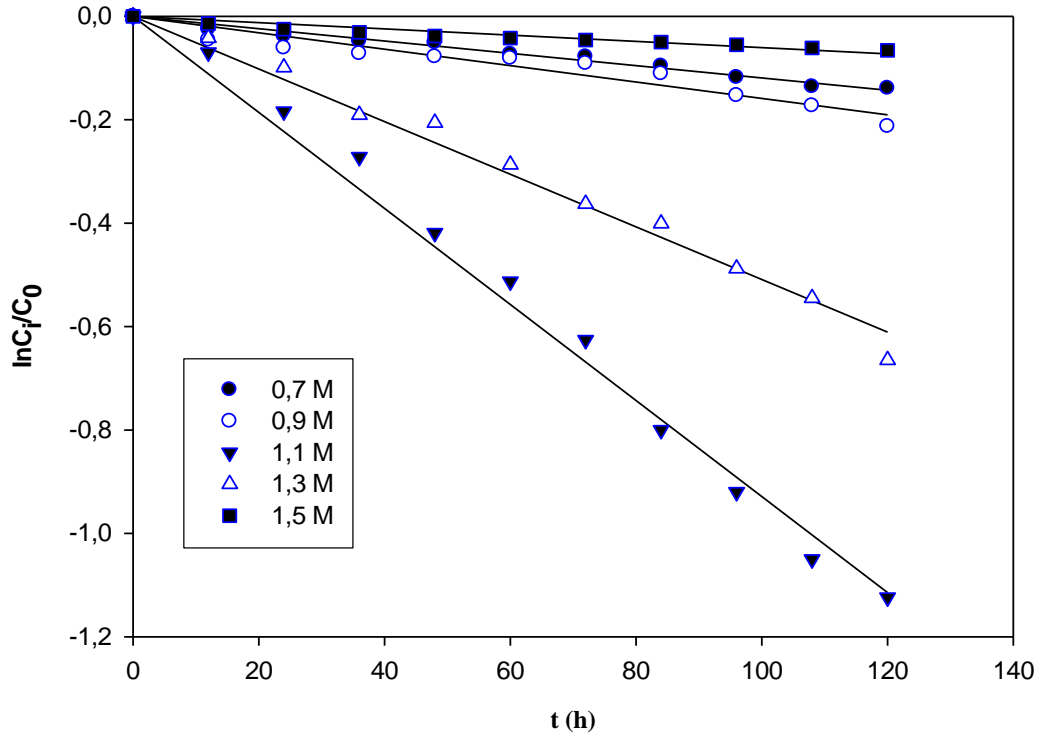
*Membran bileşimi 1.75 mL 2-NPOE/1 g CTA, donör faz: 1.10^{-3} M $Zn(NO_3)_2$ ve $Cd(NO_3)_2$ pH 5, akseptör faz: 0.1 M nitrik asit pH 1,5

Zn^{2+} ve Cd^{2+} metal katyonlarının polimer içerikli membran transport çalışmalarında Ligand 1’in 5 farklı derişimi (0.7, 0.9, 1.1, 1.3, 1.5 M) çalışılarak optimum taşıyıcı derişimi belirlenmiştir. Tablo 8.4 incelendiğinde, Ligand 1 için

Zn^{2+} ve Cd^{2+} metal katyonlarının transportunun taşıyıcı konsantrasyonunun artması ile arttığı, fakat bu etkinin taşıyıcı derişiminin 1,1 M değerine kadar sürdüğü görülmektedir. Taşıyıcı konsantrasyonu 1,1 M ile 1,5 M aralığında ise Zn^{2+} ve Cd^{2+} metal katyon transportu belirgin bir şekilde azalmaktadır. Ligand 2 için de 5 farklı derişimde (0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7 M) yapılan Zn^{2+} ve Cd^{2+} metal katyonlarının transport deneylerinde taşıyıcı derişimi 0,5 M konsantrasyonuna kadar artmış, bu konsantrasyon değerinden sonra ise yine belirgin bir şekilde azalma meydana geldiği görülmektedir. Hem Ligand 1 hem de Ligand 2 için Zn^{2+} ve Cd^{2+} metal katyonlarının transportundaki taşıyıcı derişimlerindeki değişimler Tablo 8.4’de verilen kinetik değerlerden (k, J, P, D, RF %) net bir şekilde anlaşılmaktadır.

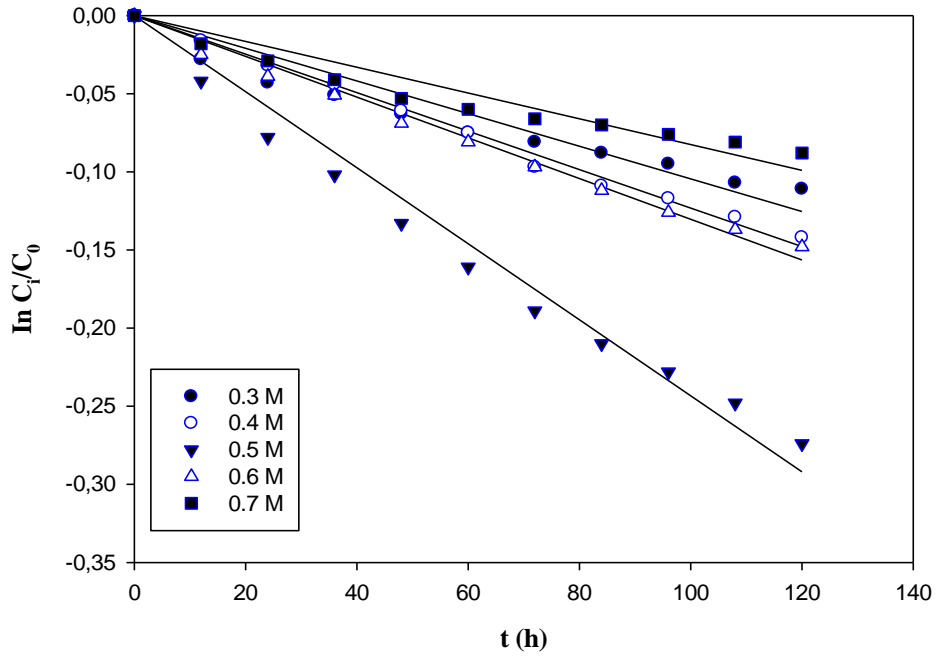
Ligand 1 ve Ligand 2 taşıyıcılarının Zn^{2+} ve Cd^{2+} metal katyonlarının transportunda taşıyıcı derişiminin değişimi metal-taşıyıcı komplekslerindeki artış etkisi ile açıklanmaktadır (Benosmane2009). İlk aşamada her iki metal katyonun donör/membran arayüzeyinde taşıyıcı ligand ile oluşturduğu etkileşimden dolayı taşıyıcı derişiminin artması ile kompleksleşme artar. Daha sonra artan taşıyıcı derişimi metal/taşıyıcı kompleksinin difüzyonunu sınırlandıracağı için belirli konsantrasyon değerinin üzerine çıkıldığında transport veriminde dolayısıyla kinetik verilerde bir azalma olmaktadır. Bu durum viskozite ile ilişkilidir. Taşıyıcı derişiminin artması viskoziteyi arttıracığından dolayı membran kalınlığı artmakta, bu nedenle membran fazdaki metal/taşıyıcı kompleksini limitediği için transport verimi azalmaktadır. Bununla birlikte artan taşıyıcı derişiminin membran yüzeyinde birikerek gözeneklerin tıkanması ve transportun yavaşlaması bir diğer sebep olarak görülmektedir (Kaya 2014).

Farklı konsantrasyonlardaki Ligand 1 taşıyıcısı ile Zn^{2+} metal katyonunun polimer içerikli membranlar vasıtasıyla gerçekleştirilen transportunda $\ln (C_i/C_o)$ -t grafiği Şekil 8.6’da verilmiştir. Şekil 8.6’dan da görüldüğü gibi en yüksek transport verimine 1,1 M Ligand 1 taşıyıcı derişiminde ulaşıldığı açıkça görülmektedir.



Şekil 8.6: Ligand 1 için Zn^{2+} metal katyonuna ait $\ln C_i/C_0-t$ grafiği*

Yine farklı konsantrasyonlardaki Ligand 2 taşıyıcısı ile Zn^{2+} metal katyonunun polimer içerikli membranlar vasıtasıyla gerçekleştirilen transportunda $\ln (C_i/C_0) - t$ grafiği Şekil 8.7’de verilmiştir. Şekil 8.7’den de görüldüğü gibi en yüksek transport verimine 0,5 M Ligand 2 taşıyıcı derişiminde ulaşıldığı açıkça görülmektedir.



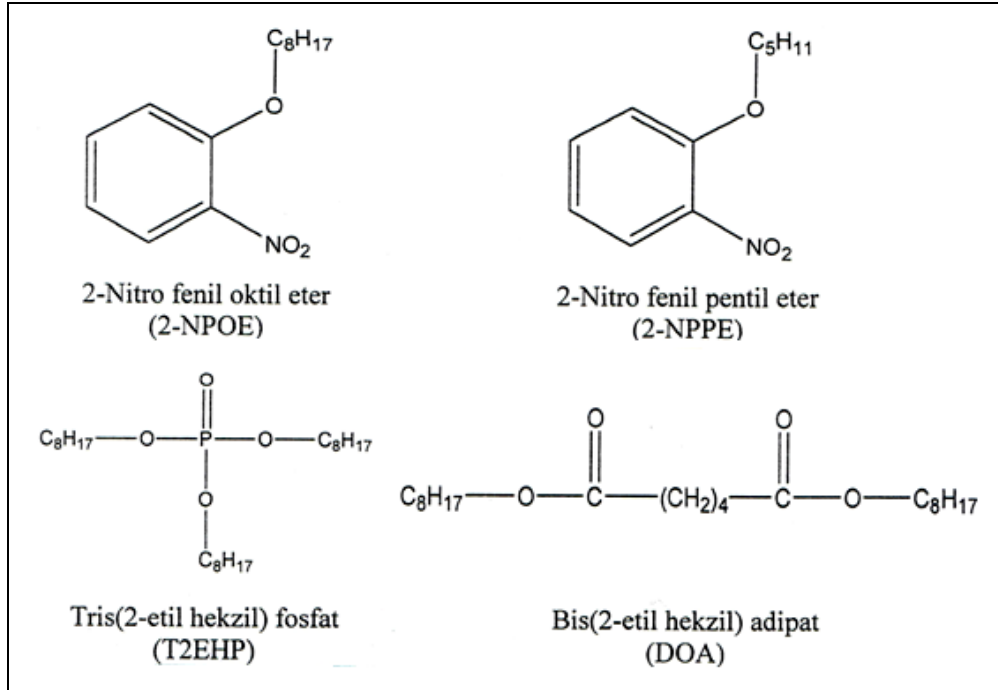
Şekil 8.7: Ligand 2 için Zn^{2+} metal katyonuna ait $\ln C_i/C_0-t$ grafiği*

*Membran bileşimi 1.75 mL2-NPOE/ CTA, donör faz: 1.10^{-3} M $Zn(NO_3)_2$, ve $Cd(NO_3)_2$ pH 5, akseptör faz: 0.1 M nitrik asit pH 1,5

Deneysel çalışmalarımızdan elde ettiğimiz dataların ışığında Zn^{2+} ve Cd^{2+} metal katyonları için en yüksek transport verimine 1,1 M Ligand 1 ve 0,5 M Ligand 2 taşıyıcı derişimlerinde ulaştığımız için bundan sonraki çalışmalarımızda optimum taşıyıcı derişimi Ligand 1 için 1,1 M ve Ligand 2 için 0,5 M olarak alınmıştır.

8.1.8 Plastikleştirici Türü Etkisi

Polimer içerikli membranlarda kırılma ve çatlamayı önleyen, membrana esneklik katmak için kullanılan plastikleştiriciler transport akısı üzerinde oldukça etkilidir. Polimer içerikli membranlar yoluyla Ligand 1 ve Ligand 2 taşıyıcıları kullanılarak Zn^{2+} ve Cd^{2+} metal katyonlarının transportu için bir diğer önemli parametre plastikleştirici türü etkisidir. Gerçekleştirmiş olduğumuz deneysel çalışmalarımızda optimum deney şartları sabit tutularak 4 farklı plastikleştirici türü 2-Nitrofenilpentil eter (2-NPPE), 2-Nitrofeniloktil eter (2-NPOE), Bis(2-etilhekzil) adipat (DOA), Tris(2-etilhekzil)fosfat (T2EHP) kullanılmış ve transport verimi üzerine olan etkisi araştırılmıştır. Şekil 8.8’de kullanılan farklı plastikleştirici türlerin açık yapıları verilmiştir.



Şekil 8.8:Çalışmamızda kullanılan plastikleştiriciler

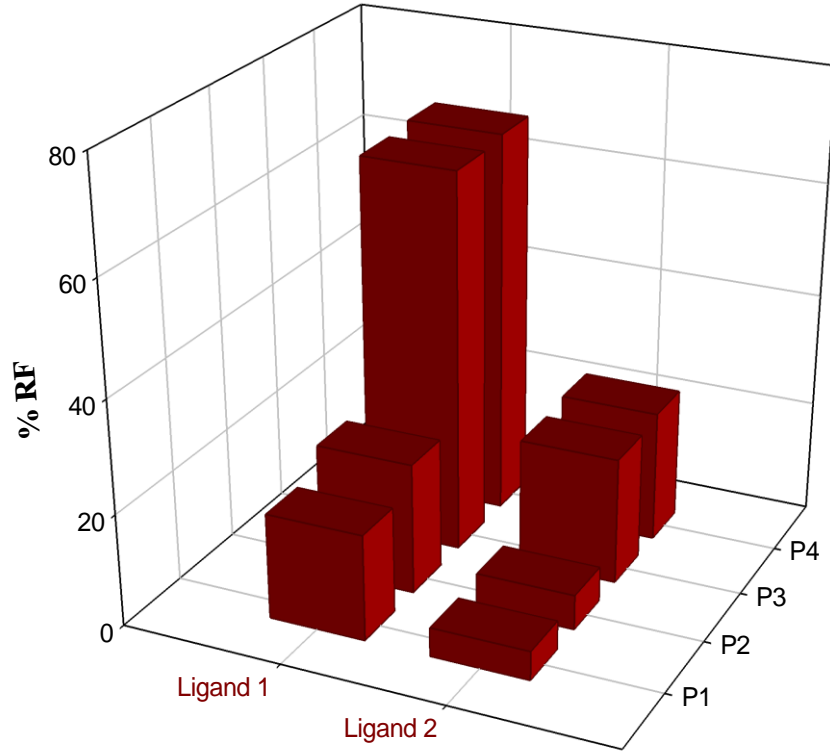
Taşıyıcı olarak kullanılan Ligand 1 ve Ligand 2 ile Zn^{2+} ve Cd^{2+} metal katyonlarının transportunda plastikleştirici olarak kullanılan bu türlerin etkisini gösteren datalar Tablo 8.5’de verilmiştir.

Tablo 8.5: Polimer içerikli membran transport çalışmalarında kullanılan farklı plastikleştiricilerin transport sonucundaki kinetik verileri

Metal Katyon	Plastikleştirici Türü	Viskozitesi (cP)	Ligand 1		Ligand 2	
			$k \times 10^6$ (s ⁻¹)	RF (%)	$k \times 10^6$ (s ⁻¹)	RF (%)
Zn ²⁺	2-Nitrofenil Pentil Eter (2-NPPE)	7,58	2,645	68,32	0,656	23,39
	2- Nitrofenil Oktil Eter (2-NPOE)	12,8	2,555	67,53	0,569	22,50
	Tris(2-etil hekzil) Fosfat (T2EHP)	13,1	0,611	23,31	0,212	6,20
	Bis(2-etil hekzil) Adipat (DOA)	13,7	0,472	18,83	0,146	5,16
Cd ²⁺	2-Nitrofenil Pentil Eter (2-NPPE)	7,58	2,362	64,47	0,368	15,54
	2- Nitrofenil Oktil Eter (2-NPOE)	12,8	2,277	63,08	0,288	12,27
	Tris(2-etil hekzil) Fosfat (T2EHP)	13,1	0,529	20,56	0,185	6,10
	Bis(2-etil hekzil) Adipat (DOA)	13,7	0,461	17,74	0,123	4,72

*Membran bileşimi 1.75 mL 2-NPOE/CTA, Ligand 1 ve Ligand 2 taşıyıcıları, donör faz: 1.10^{-3} M Zn(NO₃)₂, ve Cd(NO₃)₂ pH 5, akseptör faz: 0.1 M nitrik asit pH 1,5

Tablo 8.5’de gerçekleşen deneysel sonuçlardan da görüldüğü gibi en düşük viskoziteye ve en yüksek dielektrik sabitine sahip plastikleştirici 2-NPPE’dir ve Ligand 1 ve Ligand 2 taşıyıcıları kullanılarak Zn²⁺ ve Cd²⁺ metal katyonlarının en yüksek transportu bu plastikleştirici ile elde edilmiştir. Bu durum, Şekil 8.9’da Ligand 1 ve Ligand 2 taşıyıcıları ile Zn²⁺ metal katyonu için RF % - plastikleştirici türü grafiğinde de açık bir şekilde görülmektedir.



Şekil 8.9:Ligand 1 ve Ligand 2 için Zn^{2+} metal katyonunun RF % grafiği
(P1:DOA, P2:T2EHPA, P3:2-NPOE, P4:2-NPPE)

*Membran bileşimi 1,75 mL2-NPOE/ CTA, Ligand 1 ve Ligand 2 taşıyıcıları, donör faz: $1 \cdot 10^{-3}$ M $Zn(NO_3)_2$ ve $Cd(NO_3)_2$ pH 5, akseptör faz: 0,1 M nitrik asit pH 1,5

Plastikleştirici türü belirlenirken 2 önemli özellik ön plana çıkmaktadır. Bunlar plastikleştiricinin dielektrik sabiti yani polaritesi diğeri ise vizkozitesidir. Plastikleştiricinin sahip olduğu polar gruplar, polimerik destek maddesi ile uyumluluğu sağlarken, taşıyıcının aktif grupları ile etkileşmesi sonucunda taşıyıcının yapısına kolaylıkla dahil olmaktadır (Ngheim ve diğ. 2006). Yüksek dielektrik sabitinde iyon çiftleri daha kolay ayrışır. Her iyon saf halden daha yüksek difüzyon katsayısına sahiptir, hedef çözeltiler ve taşıyıcılar yığın iyon çiftleri içerirler. Ayrıca plastikleştiricilerin komşu gruplarındaki alkil gruplarının aktif bölgeleri ile taşıyıcı arasına iyonlar daha kolay yerleşirler (Duffey ve diğ. 1978, Kaya 2014). Taşıyıcı ile transportu gerçekleştirilen iyonun bağ oluşturma yeteneği, membran fazdaki plastikleştiricinin dielektrik sabitinin büyümesiyle artmaktadır. Sonuç olarak polimer içerikli membran transport çalışmalarında kullanılan plastikleştiricinin dielektrik sabitinin büyük olması arzu edilen bir durumdur. Tablo 8.5’de de görüldüğü gibi dielektrik sabiti en yüksek olan 2-NPPE plastikleştiricisi ile en yüksek transport verimine ulaşılmış, en düşük dielektrik sabitine sahip olan DOA plastikleştiricisi ile en düşük kinetik veriler elde edilmiştir.

Daha önce de belirtildiği gibi polimer içerikli membran transport çalışmalarında plastikleştirici türünün etkinliğindeki önemli faktörlerden biri de viskozitedir. Kullanılan plastikleştiricinin düşük viskoziteye sahip olması, iyonik hareketliliği kolaylaştıracağı için transport akısının yüksek olmasını sağlar. Tablo 8.5’de de verildiği gibi viskozitesi en düşük olan 2-NPPE ile yapılan transport çalışmalarında en yüksek kinetik veriler elde edilirken, viskozitesi en yüksek olan DOA plastikleştiricisinde ise en düşük değerler elde edilmiştir. Bu durum ise daha önce eşitlik 3.1 ile verilen Stokes-Einstein eşitliğine göre beklenen bir sonuçtur.

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad (3.1)$$

Bu eşitliğe göre difüzyon katsayısı ile viskozite ters orantılı olarak değişmektedir. Viskozitenin artması difüzyonu azaltacağından bu da dolayısıyla polimer içerikli membran transport çalışmalarında transport veriminin azalmasına neden olmaktadır.

Polimer içerikli membran transport çalışmalarında viskozitenin önemli bir faktör olduğu birçok çalışmada ortaya konulmuştur (Kozłowski ve Walkowiak 2005; Gherrou ve diğ. 2005, Kaya 2013).

Gerçekleştirilen polimer içerikli membran transport çalışmalarında, 2-NPPE plastikleştiricisi ile en yüksek kinetik datalar elde edilmiş olmasına rağmen maliyetinin yüksek olması yüzünden optimum şartlarda plastikleştirici olarak 2-NPOE tercih edilmiştir. Tablo 8.5'den de görüldüğü gibi 2-NPOE plastikleştiricisi kullanıldığında da oldukça yüksek kinetik datalar elde edilmiştir.

8.1.9 Akseptör Fazın pH Etkisi

Polimer içerikli membranlar ile metal katyonlarının taşınımında pH önemli bir faktördür. Gerçekleştirilen polimer içerikli membran transport çalışmalarında Ligand 1 ve Ligand 2 taşıyıcıları ile Zn^{2+} ve Cd^{2+} metal katyonlarının transportunda akseptör faz olarak 0,1 M HNO_3 çözeltisi kullanılmış ve akseptör fazın pH etkisini incelemek amacıyla 4 farklı pH'da (1,0; 1,5; 2,0; 2,5) 0,1 M HNO_3 çözeltileri hazırlanmıştır; elde edilen kinetik veriler Tablo 8.6'da verilmiştir.

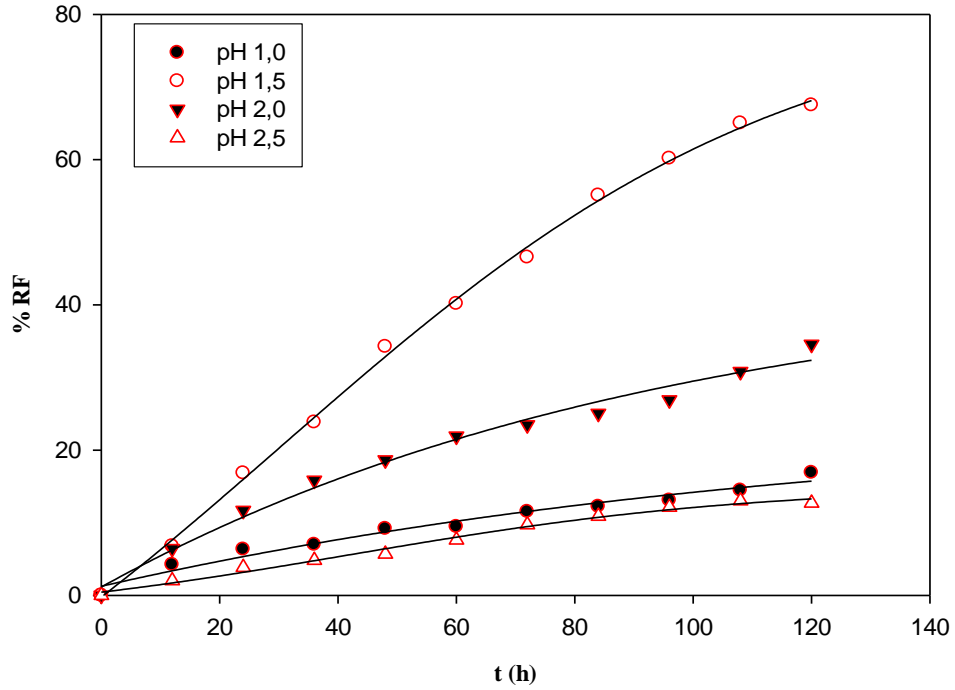
Tablo 8.6: Akseptör Faz pH'sı ile ligand 1 ve ligand 2'nin transport kinetik verilerinin değişimi*

	Metal Katyon	Akseptör Faz pH	$k \times 10^6$ (s^{-1})	$P \times 10^8$ (m/s)	$J \times 10^8$ (mol/m ² .s)	$D \times 10^{13}$ (m ² /s)	RF %		
Ligand 1	Zn ²⁺	1,0	0,450	2,230	2,230	1,025	16,95		
		1,5	2,555	12,662	12,662	5,481	67,53		
		2,0	1,000	4,955	4,955	2,279	34,09		
		2,5	0,361	1,789	1,789	0,822	12,38		
		1,0	0,250	1,230	1,230	0,565	9,91		
	Cd ²⁺	1,5	2,277	11,284	11,284	4,990	54,59		
		2,0	1,500	7,433	7,433	3,419	41,96		
		2,5	0,138	0,683	0,683	0,314	6,16		
		Ligand 2	Zn ²⁺	1,0	0,257	1,273	1,273	0,585	11,75
				1,5	0,569	2,819	2,819	1,296	22,50
2,0	0,363			1,955	1,955	0,899	15,21		
2,5	0,145			0,718	0,718	0,308	7,038		
Cd ²⁺	1,0		0,212	1,273	1,273	0,585	5,16		
	1,5	0,288	1,427	1,427	0,656	12,27			
	2,0	0,183	0,906	0,906	0,416	7,77			
	2,5	0,146	0,723	0,723	0,332	6,20			

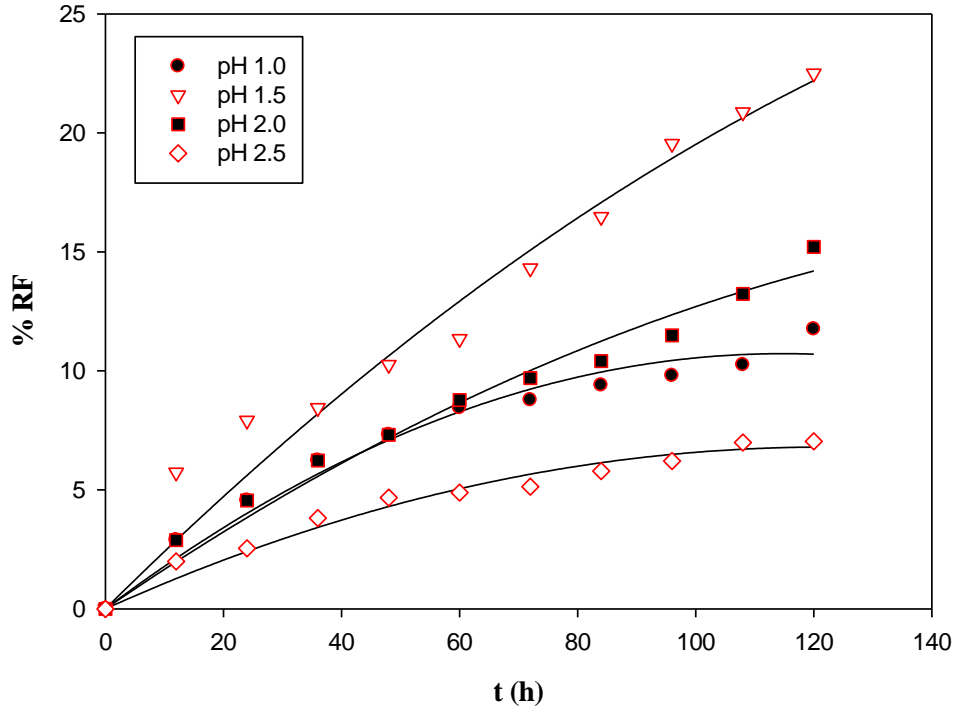
*Membran bileşimi 1.1 M Ligand 1 ve 0.5 M Ligand 2 taşıyıcıları, donör faz: 1.10^{-3} M Zn(NO₃)₂ ve Cd(NO₃)₂ pH 5, akseptör faz: 0.1 M nitrik asit pH 1, 1.5, 2.0, 2.5

Tablo 8.6'dan da görüldüğü gibi Ligand 1 ve Ligand 2 taşıyıcıları ile Zn²⁺ ve Cd²⁺ metal katyonlarının taşınımında en yüksek kinetik değerlere akseptör faz pH'sı 1,5 olduğu zaman ulaşılmıştır. Tablodaki RF % değerleri incelendiğinde özellikle Ligand 1 için Zn²⁺ metal katyonunun taşınımında akseptör faz pH'sı 1,5 olarak alındığında % 67,53 gibi yüksek bir değer elde edilmiştir. Cd²⁺ metal katyonu için

ise bu değer %54,59'dur. pH'nın optimum değerden daha dūřuk değerinde (pH:1) dekompleksleşme reaksiyonu yavaş olduğundan kinetik verilerin daha dūřuk olduğu gōr÷lmüşt÷r. pH 2,0 ile pH 2,5değerlerindedede aynı şekilde transport veriminde ve akısında azalma gōzlenmiřtir. Bulunan bu sonuçlardan bundan sonraki çalışmalar için optimum akseptōr faz pH'sı 1,5 olarak alınmıştır. Ligand1 ve Ligand 2 için Zn^{2+} metal kasyonunun polimer içerikli membranlar yoluyla transportunda akseptōr faz pH'sının etkisinde % RF'ye karşı- t (h) grafikleri şekil 8.10 ve şekil 8.11 de gōsterilmiřtir.



şekil 8.10: Zn^{+2} metal kasyon transportunda akseptōr faz pH'sının %RF'ye etkisi (Ligand 1)*



Şekil 8.11: Zn^{+2} metal katyon transportunda akseptör faz pH'sının %RF'ye etkisi (Ligand 2)*

*Membran bileşimi 1.1 M Ligand 1 ve 0.5 M Ligand 2 taşıyıcıları, donör faz: 1.10-3 M $Zn(NO_3)_2$ pH 5, akseptör faz: 0.1 M nitrik asit pH 1.0, 1.5, 2.0, 2.5

Grafiklerden de anlaşılacağı üzere, Ligand 1 ve Ligand 2 taşıyıcıları için Zn^{2+} metal katyonunun taşınımında en yüksek RF % değerleri akseptör faz pH'sı 1,5 olarak alındığında gerçekleşmiştir.

Resorsinaren gibi makrosiklik taşıyıcı içeren membran sistemleri ile iki değerlikli metal katyonlarının kolaylaştırılmış transportu genellikle proton taşınması ile sağlanır (Benosmane 2010). Polimer içerikli membranlarda akseptör ve donör faz arasındaki pH gradiyenti, membran faz üzerinden metal iyonunun taşınımı için itici güçtür (Uğur 2014, Ulewicz ve diğ. 2007, DuenoveBisht 2004). Polimer içerikli membranlarda metal katyonlarının etkili bir şekilde taşınımının sağlanması için akseptör faz pH'sı ile donör faz pH'sı birbirinden farklı tutulması gerekir (Benosmane 2010). Gerçekleştirdiğimiz polimer içerikli membran transport çalışmalarında Zn^{2+} ve Cd^{2+} metal katyonları yüksek pH değerlerinde resorsinaren türevlerine bağlanmakta, membran-aksseptör arayüzeyinden bu metal katyonlarının sökülmesi ise asidik ortamda olmaktadır. Çalışmamızda akseptör fazın pH'sı 1,5

olarak alındığında membran-akseptör arayüzeyindeki metal iyonlarının dekompleksleşmesi oldukça hızlı gerçekleşmektedir. Bu da tablodaki kinetik değerlerden kolaylıkla anlaşılmaktadır. Elde ettiğimiz sonuçlara dayanarak gerçekleştirmiş olduğumuz polimer içerikli membran transport deneylerinde optimum akseptör faz pH'sı 1,5 olarak alınmıştır.

8.1.10 Donör Faz pH Etkisi

Daha önce de belirtildiği gibi polimer içerikli membran transport çalışmalarında pH'nın etkisi oldukça önemlidir. Bu amaçla çalışmamızda donör ve akseptör faz pH etkilerini detaylı bir şekilde araştırdık. Donör faz pH etkisini incelemek için optimum şartlarda membran bileşenleri sabit tutularak sadece donör fazda kullanılan $Zn(NO_3)_2$ ve $Cd(NO_3)_2$ çözeltilerinin pH'ları değiştirilmiştir. Çözeltilerin pH'larının ayarlanmasında 0,01 M $Na(NO_3)$ çözeltisi kullanılmıştır. Elde edilen kinetik datalar Tablo 8.7'de verilmiştir.

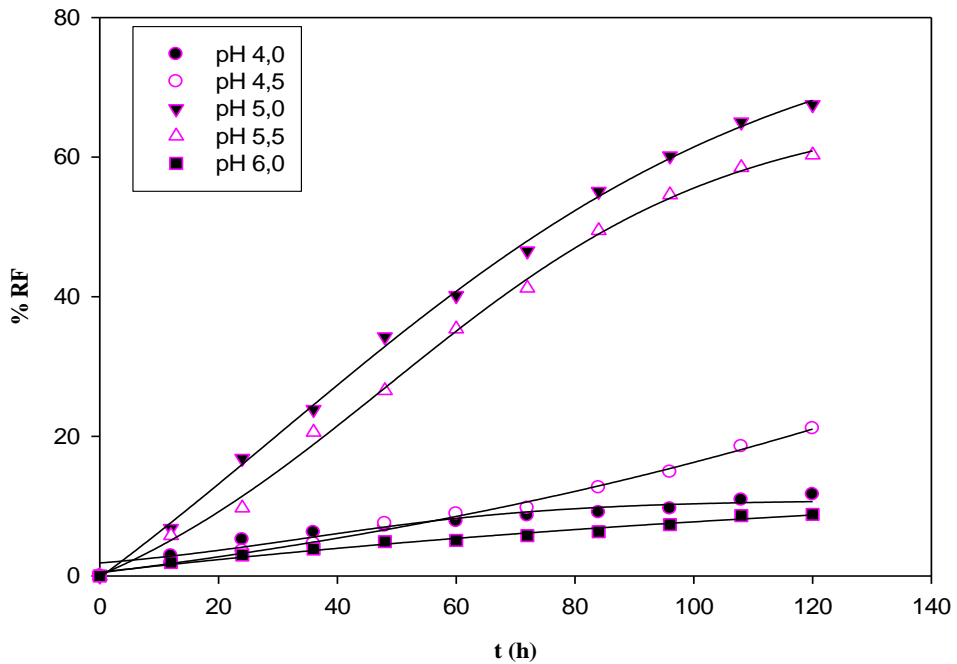
Tablo 8.7: Donör faz pH'sı ile transport kinetik verilerinin değişimi*

	Metal Katyon	Donör Faz pH	$k \times 10^6$ (s^{-1})	$P \times 10^8$ (m/s)	$J \times 10^8$ (mol/m².s)	$D \times 10^{13}$ (m²/s)	RF %
Ligand 1	Zn²⁺	4	0,305	1,511	1,511	0,695	10,43
		4.5	0,500	2,477	2,477	1,139	22,67
		5	2,555	12,662	12,662	5,481	67,53
		5.5	2,166	10,73	10,730	4,935	60,30
		6	0,222	1,100	1,100	0,506	8,72
	Cd²⁺	4	0,194	0,961	0,961	0,442	7,14
		4.5	0,500	2,479	2,479	1,140	17,41
		5	2,277	11,284	11,284	4,990	54,59
		5.5	1,770	8,772	8,772	4,035	45,22
		6	0,194	0,962	0,962	0,442	8,08
Ligand 2	Zn²⁺	4	0,187	0,926	0,926	0,407	8,42
		4.5	0,355	1,711	1,711	0,787	10,83
		5	0,569	2,819	2,819	1,296	22,50
		5.5	0,336	1,665	1,665	0,765	14,44
		6	0,123	0,609	0,609	0,280	6,104
	Cd²⁺	4	0,101	0,500	0,500	0,230	4,610
		4.5	0,136	0,674	0,674	0,311	6,300
		5	0,288	1,427	1,427	0,656	12,270
		5.5	0,198	0,981	0,981	0,451	9,061
		6	0,181	0,897	0,897	0,412	7,600

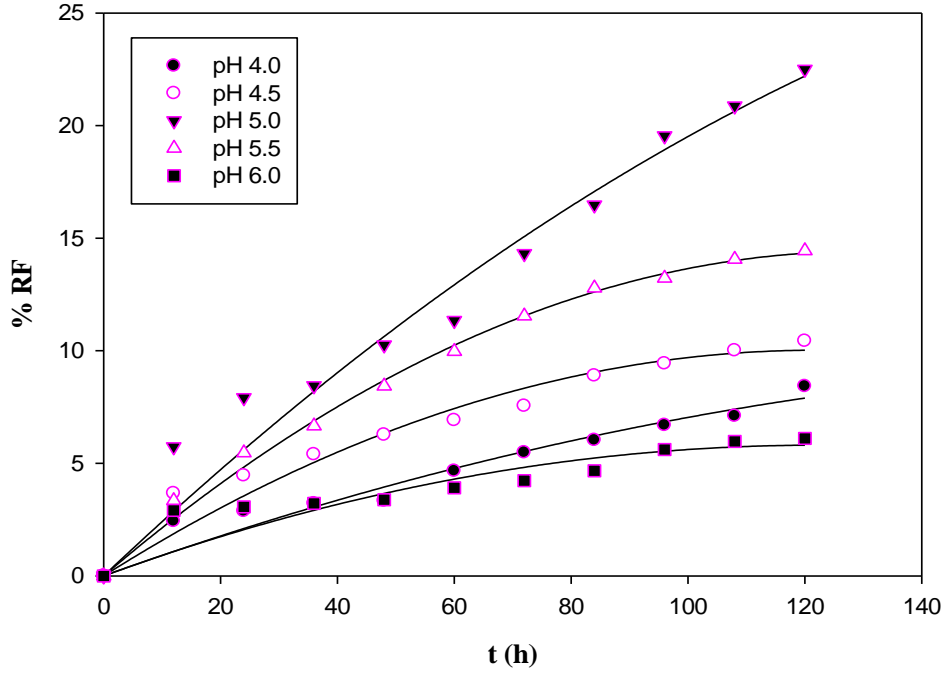
*Membran bileşimi 1,1 M Ligand 1 ve 0,5 M Ligand 2 taşıyıcıları, donör faz: pH 4; 4,5; 5,0; 5,5; 6,0 1.10^{-3} M Zn(NO₃)₂ ve Cd(NO₃)₂, akseptör faz: 0,1 M HNO₃ pH 1,5

Tablo 8.7’de görüldüğü gibi Zn^{2+} ve Cd^{2+} metal katyonlarının polimer içerikli membran yoluyla taşınımında kinetik verilerin maksimum olduğu donör faz pH’sı 5’dir. Literatürde de belirtildiği gibi donör fazın yüksek pH değerlerinde membran fazdaki ligand/metal etkileşimi sonucunda metal hidroksit oluşumlarının gerçekleşmediği bilinmektedir (Benosmane ve diğ. 2010). Bu nedenle Tablo 8.7’deki elde edilen kinetik veriler incelendiğinde donör faz pH değeri 5,5 ve 6,0 olduğu zaman oldukça düşük değerler elde edilmiştir. Akseptör faz pH etkisinde de belirtildiği gibi, metal katyonlarının polimer içerikli membran yoluyla transport çalışmalarında donör ve akseptör faz pH değerleri arasındaki fark çok önemlidir. Zn^{2+} ve Cd^{2+} metal katyonlarının donör/membran arayüzeyinde ligand 1 ve ligand 2 ile kompleksleşmesi için en uygun donör faz pH’ı tablo 8.7’den de görüldüğü gibi 5’dir. Donör faz pH’ının 5’den küçük olduğu değerlerde kompleksleşme çok yavaş gerçekleşmekte ve bu nedenle elde ettiğimiz kinetik verilerin oldukça düşük olduğu tablodan görülmektedir.

Ligand 1 ve Ligand 2 ile Zn^{2+} metal katyonunun polimer içerikli membranlar yoluyla transportunda donör faz pH’sının etkisi % RF’ye karşı t grafikleri ile Şekil 8.12 ve Şekil 8.13’de gösterilmiştir.



Şekil 8.12: Donör fazın farklı pH'larında Zn^{+2} Metal katyonu için %RF- t (h) grafiği (Ligand 1)*



Şekil 8.13:Donör fazın farklı pH'larında Zn²⁺ Metal katyonu için %RF- t (h) grafiği (Ligand 2)*

* Membran bileşimi 1,1 M Ligand 1 ve 0,5 M Ligand 2 taşıyıcıları, donör faz: 1.10⁻³ M Zn(NO₃)₂, ve Cd(NO₃)₂ pH 4.0, 4.5,5.0, 5.5,6.0 akseptör faz: 0,1 M nitrik asit pH 1.5

Grafiklerden de anlaşılacağı üzere, Ligand 1 ve Ligand 2 taşıyıcıları için Zn²⁺ metal katyonunun taşınımında en yüksek % RF değerleri donör faz pH'sı 5.0 olarak alındığında gerçekleşmiştir. Donör faz pH'ı 5 olduğunda Ligand 1 ve Ligand 2 ile Zn²⁺ metal katyonunun transportunda sırasıyla % RF değerleri % 67,53 ve % 54,59 olarak bulunmuştur. Bulunan bu sonuçlardan bundan sonraki çalışmalar için optimum donör faz pH'sı 5,0 olarak alınmıştır.

8.1.11 Karıştırma Hızı

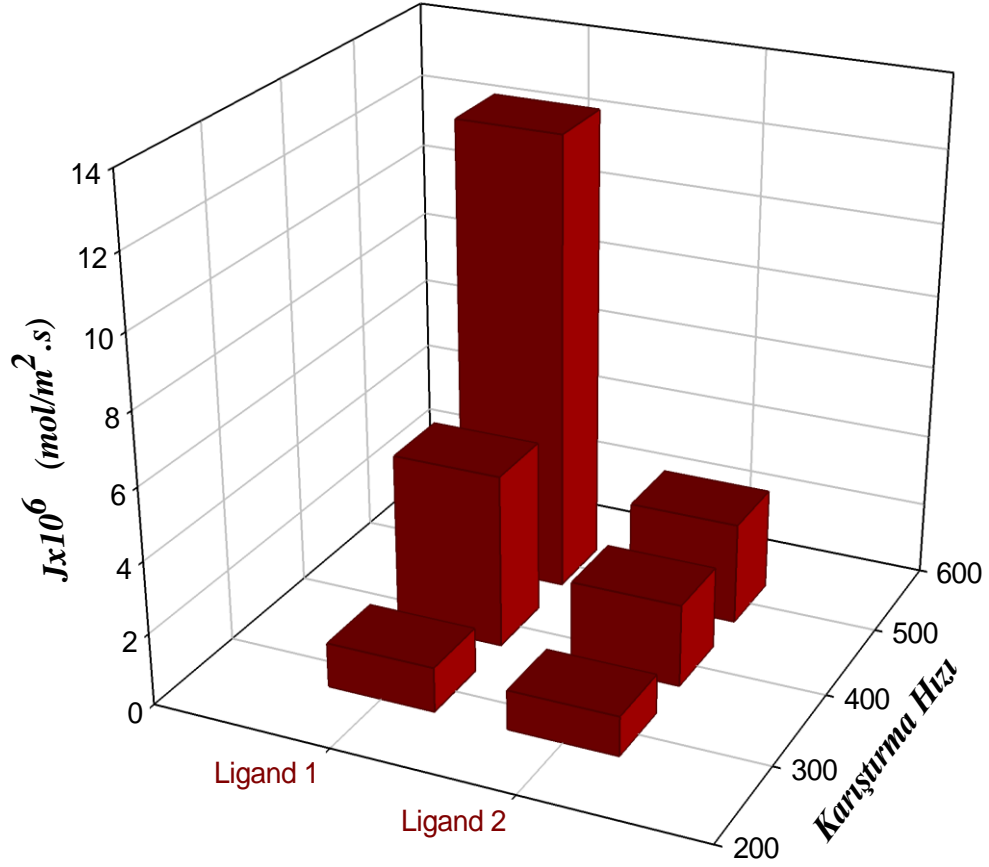
Polimer içerikli membran transport çalışmalarında transport hızı üzerine etkin olan parametrelerden biri de karıştırma hızıdır. Gerçekleştirdiğimiz çalışmada Zn²⁺ ve Cd²⁺ metal katyonlarının polimer içerikli membran yoluyla transport çalışmalarında üç farklı karıştırma hızında (300, 400, 500 rpm) deneyler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kinetik veriler Tablo 8.8'de verilmiştir.

Tablo 8.8:Karıştırma hızı ile transport kinetik verilerinin değişimi*

	Metal Katyon	Karıştırma Hızı (rpm)	$k \times 10^6$ (s^{-1})	$P \times 10^8$ (m/s)	$J \times 10^8$ ($mol/m^2 \cdot s$)	$D \times 10^{13}$ (m^2/s)	RF(%)
Ligand 1	Zn²⁺	300	0,250	1,238	1,238	0,569	11,69
		400	0,972	4,817	4,817	2,215	40,67
		500	2,555	12,662	12,662	5,481	67,53
	Cd²⁺	300	0,944	4,678	4,678	2,151	32,66
		400	1,305	6,467	6,467	2,974	40,33
		500	2,277	11,284	11,284	4,990	54,59
Ligand 2	Zn²⁺	300	0,222	1,100	1,100	0,506	9,60
		400	0,461	2,284	2,284	1,051	18,833
		500	0,569	2,819	2,819	1,296	22,50
	Cd²⁺	300	0,165	0,831	0,831	3,822	7,30
		400	0,216	1,107	1,107	0,509	8,88
		500	0,288	1,427	1,427	0,656	12,27

*Membran bileşimi 1,1 M Ligand 1 ve 0,5 M Ligand 2 taşıyıcıları, donör faz 1.10^{-3} M $Zn(NO_3)_2$ ve $Cd(NO_3)_2$ pH 5,0; akseptör faz 0,1 M HNO_3 pH 1,5.

Tablo 8.8’de görüldüğü gibi membran hız sabiti (k), akış hızı (J), membran geçirgenlik katsayısı (P) ve difüzyon katsayısı (D) değerleri karıştırma hızının artması ile doğru orantılı olarak artmaktadır. Zn^{2+} metal katyonunun Ligand 1 ve Ligand 2 taşıyıcıları ile polimer içerikli membran yoluyla transportunda karıştırma hızının etkisi Şekil 8.14’de verilmiştir.



Şekil 8.14: Zn^{+2} metal kation transportunda karıştırma hızının akış hızı (J) üzerine etkisi*

Şekil 8.14'den de anlaşılacağı üzere, Ligand 1 ve Ligand 2 taşıyıcıları için Zn^{2+} metal kationunun taşınımında en yüksek akı değeri karıştırma hızı 500 rpm olarak alındığında gerçekleşmiştir.

Tablo 8.8'deki k, P, J ve D değerleri incelendiğinde en yüksek transport verimi 500 rpm karıştırma hızında gerçekleşmiştir. Tabloda verilen kinetik değerler bize polimer içerikli membranlarda karıştırma hızının önemli bir faktör olduğunu ortaya koymuştur. Genelde yavaş karıştırma hızlarında karışmamış tabakaların kalınlığı geniş olacağından difüzyon yavaş olacaktır (Alpoğuz 2002). Bu nedenle gerçekleştirdiğimiz çalışmada karıştırma hızının artmasıyla Zn^{2+} ve Cd^{2+} metal kationları ile taşıyıcı ligandlar arasındaki donör/membran (d/m) ve membran/akseptör (m/a) ara yüzeylerindeki sınır tabakasının kalınlığı azalmakta ve

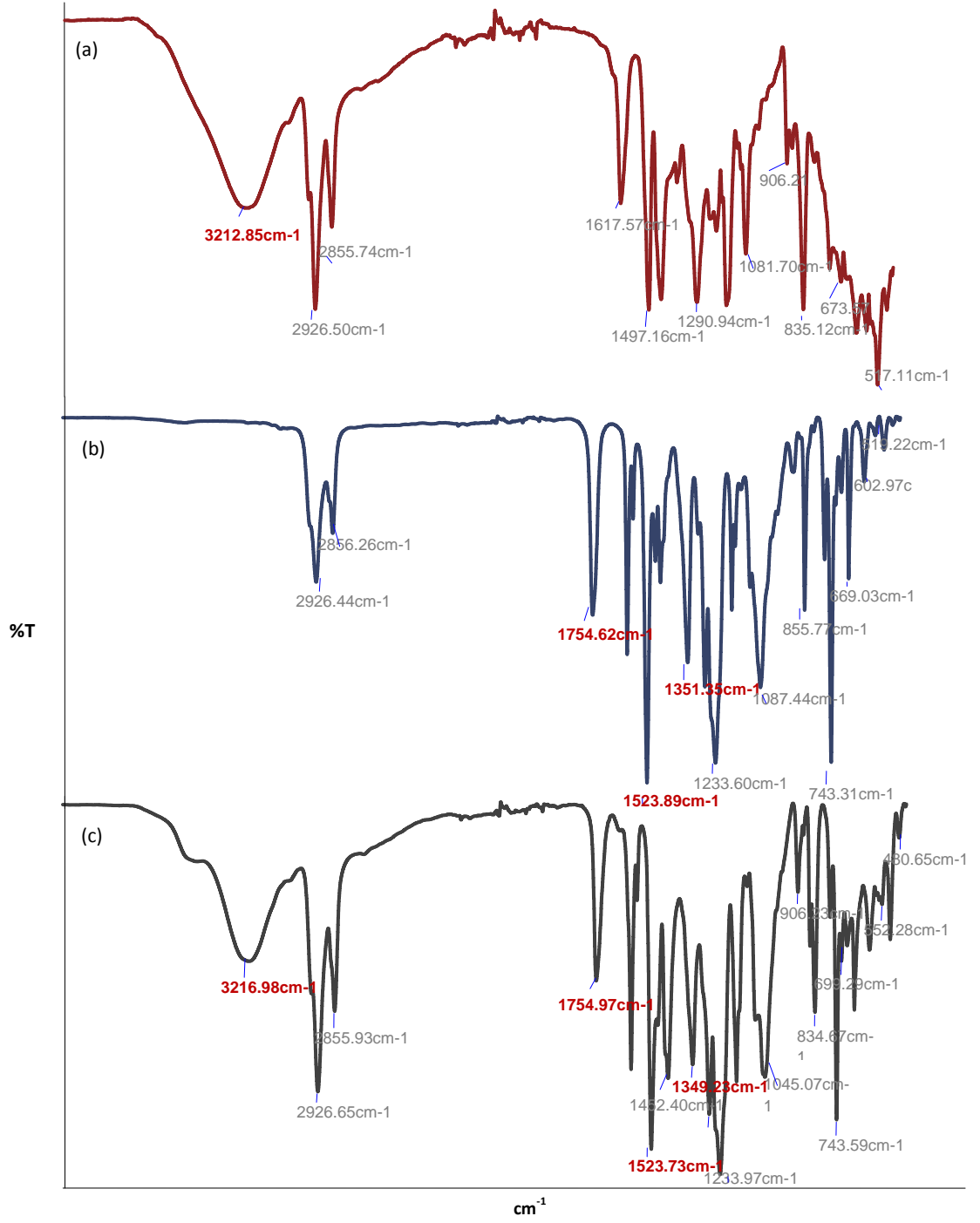
dolayısıyla transport hızı artmaktadır. Bu durum yüksek karıştırma hızlarında Zn^{2+} ve Cd^{2+} metal katyonları ile taşıyıcı ligandlar arasında gerçekleşen difüzyon kontrollü reaksiyonların daha kısa sürede oluştuğunu göstermektedir. Fakat 500 rpm karıştırma hızının üzerine çıkıldığında difüzyon tabakasının kararlılığının bozulduğu ve polimer içerikli membranlarımızın aşındığı gözlenmiştir. Bu nedenle Zn^{2+} ve Cd^{2+} metal katyonlarının her iki taşıyıcı ligand ile polimer içerikli membran transport çalışmalarında optimum karıştırma hızı 500 rpm olarak belirlenmiştir.

8.1.12 Yüzey Morfolojisi

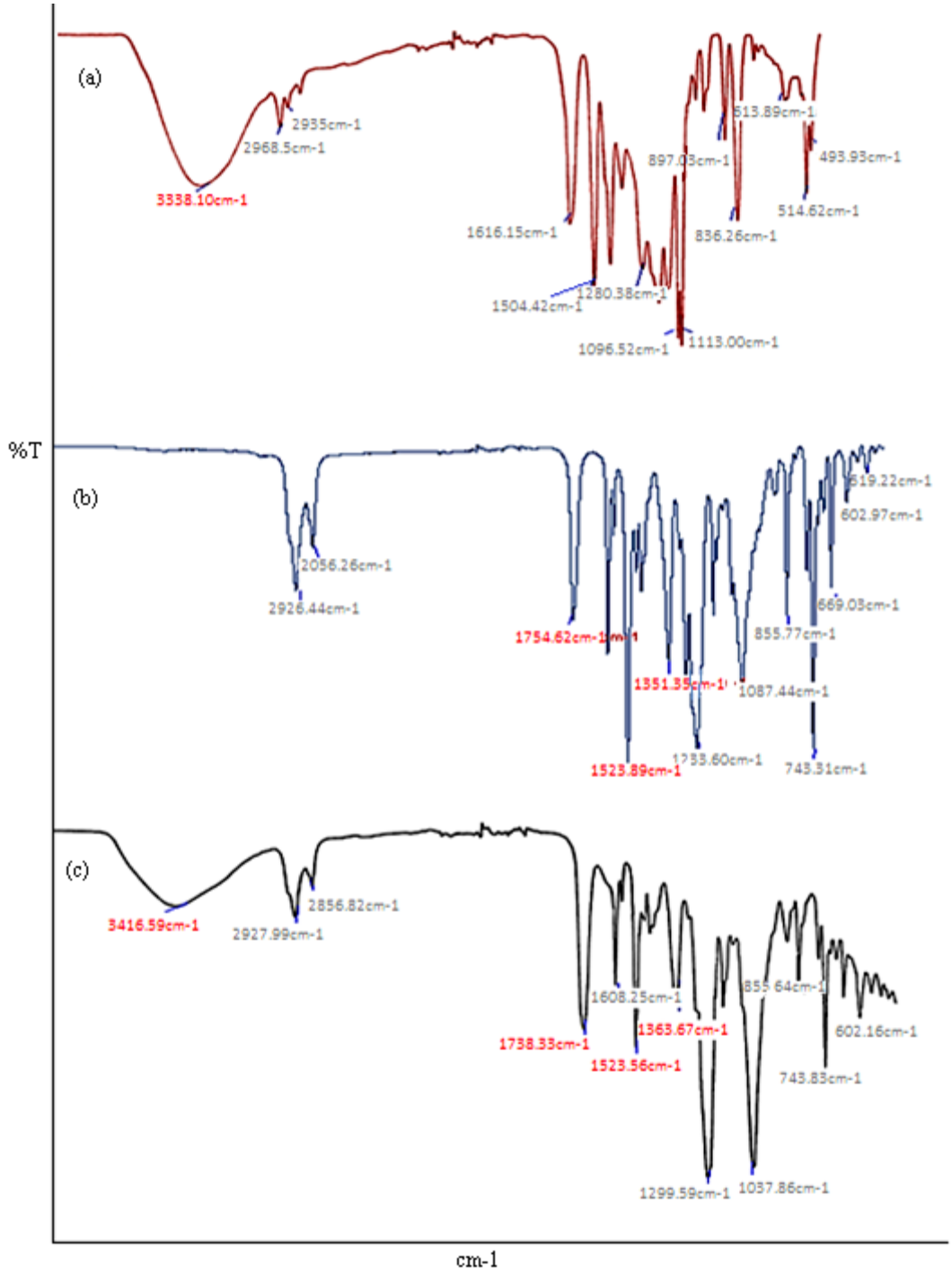
Taşıyıcı olarak Ligand 1 ve Ligand 2 bileşiklerini kullanarak hazırladığımız polimer içerikli membranların yapısını aydınlatmak amacıyla FT-IR, SEM, SEM-EDX, AFM ve temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

8.1.12.1 FT-IR Analizleri

Hazırlamış olduğumuz polimer içerikli membranların yapısındaki organik fonksiyonel grupların ($C=O$, CH_3 , $C\equiv C$ gibi) varlığını veya yokluğunu anlamak, çeşitli fonksiyonel grupların absorblandıkları frekans aralıkları ile membranın yapısı hakkında tahmin sağlayabilmek için ilk olarak FT-IR spektrumları incelenmiştir. Şekil 8.15’de sırasıyla Ligand 1 (a), CTA+2-NPOE (b), CTA+2-NPOE+Ligand 1’in (c) ve Şekil 8.16’da sırasıyla Ligand 2 (a), CTA+2-NPOE (b), CTA+2-NPOE+Ligand 2’nin FT-IR spektrumları verilmiştir.



Şekil 8.15: FT-IR spektrumları Ligand 1 (a) taşıyıcı 1, (b) 2-NPOE+CTA içeren PIM ve (c) 1,1 M taşıyıcı içeren PIM (CTA+2-NPOE+ taşıyıcı).



Şekil 8.16: FT-IR spektrumları Ligand 2 (a) taşıyıcı 1, (b) 2-NPOE+CTA içeren PIM ve (c) 1,1 M taşıyıcı içeren PIM (CTA+2-NPOE+ taşıyıcı).

Tablo 8.9’da polimer içerikli membran aracılığıyla gerçekleştirilen transport çalışmalarında kullanılan taşıyıcıların (Ligand 1 ve Ligand 2), membran bileşiminde bulunan 2-NPOE’nin ve membranların yapısının aydınlatılması için kullanılan FT-IR spektrum piklerine karşılık gelen fonksiyonel grupların dalga boyları yer almaktadır

Tablo 8.9:FT-IR spektrumundan elde edilen fonksiyonel gruplar ve dalga boyları

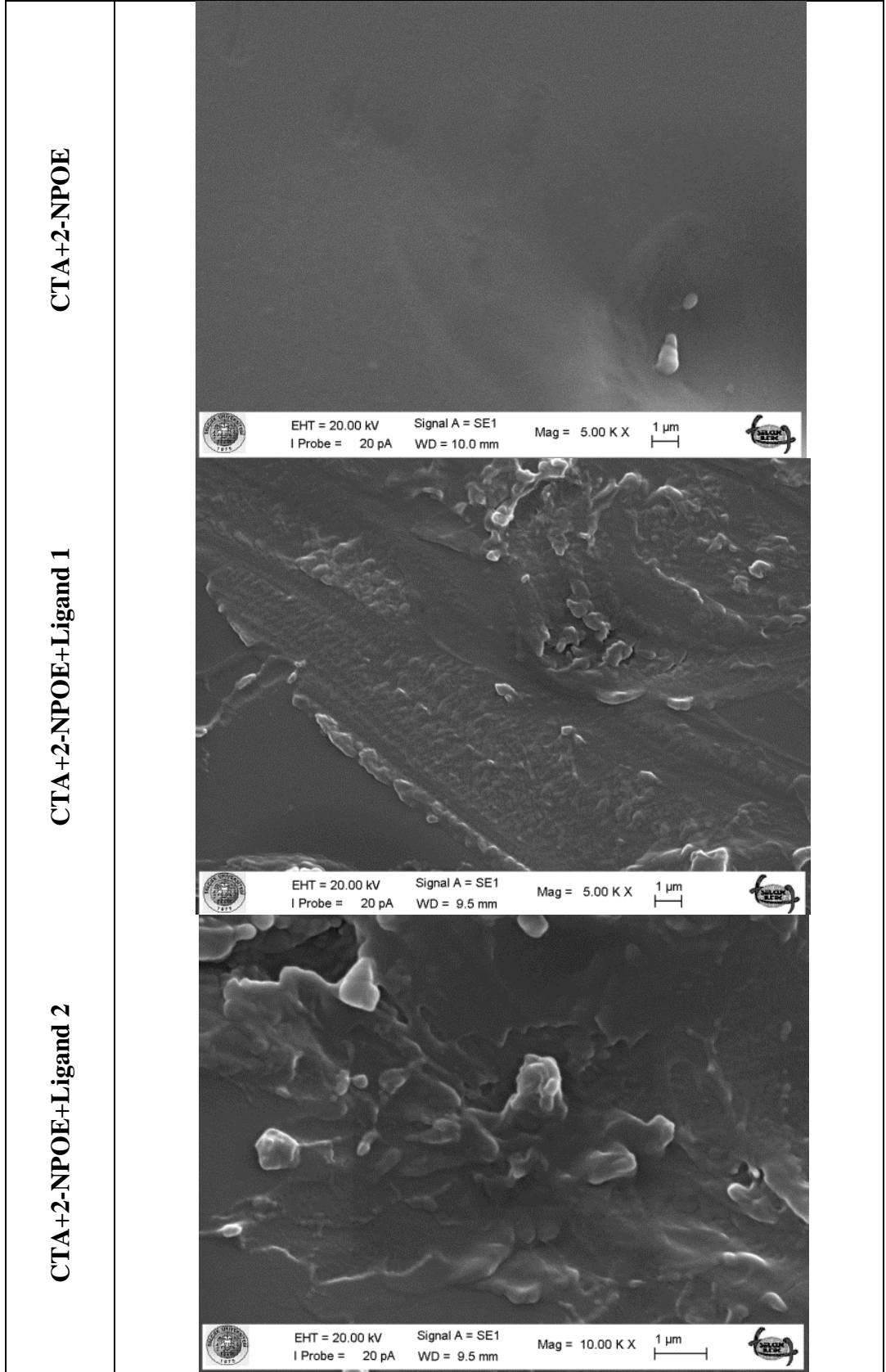
Membran	Dalga sayısı, cm ⁻¹	Fonksiyonel Grup
Ligand 1	3213	O-H
	1617	C=C
	2926	C-H
	1497	C-O
Ligand 2	3338	O-H
	1616	C=C
	2968	C-H
	1504	C-O
CTA+2NPOE	1351-1523	NO ₂
	1754	C=O
	2926	C-H
	1045	C-O
	1608	C=C
CTA+2NPOE+Ligand 1	3216	O-H
	1754	C=O
	1349-1523	NO ₂
	1608	C=C
	2926	C-H
CTA+2NPOE+Ligand 2	3338	O-H
	1738	C=O
	1363-1523	NO ₂
	1504	C=C
	2968	C-H

Tablo 8.9 ve Şekil 8.15; Şekil 8.16’da gösterilen Ligand 1 ve Ligand 2’nin taşıyıcı olarak kullanıldığı polimer içerikli membranlara ait FT-IR spektrumları incelendiğinde Ligand 1 ve Ligand 2 taşıyıcılarının yapısında bulunan –OH ve C=C bağlarının varlığı açıkça görülmektedir. Ligand 1 ve Ligand 2 için sırasıyla; 3213 cm^{-1} ve 3338 cm^{-1} ’de görülen absorpsiyon bantları -OH grubunun germe titreşimlerine ve 1617 cm^{-1} ve 1616 cm^{-1} bantları C=C bağı germe bantlarına karşılık gelmektedir. CTA+2-NPOE membranının karakteristik absorpsiyon bandındaki NO_2 varlığı 1351 cm^{-1} ve 1523 cm^{-1} civarında yer alan emme bantları ile gözlenmiş olup, 1754 cm^{-1} bandı; C=O bağı gerilme bandına karşılık gelmektedir. Ligand 1 ve Ligand 2 taşıyıcılı membranlar için yapılan FT-IR spekturumlarında sırasıyla 3217 cm^{-1} , 3410 cm^{-1} ve civarında bulunan absorpsiyon bantları, OH gruplarının germe titreşimlerine atfedilmiştir. C=O bağı grupları germe titreşimlerine karşılık gelen bantlar 1755 cm^{-1} ve 1738 cm^{-1} ’de görülmüştür. 1523-1349 cm^{-1} ve 1523-1363 cm^{-1} ’de görülen emme bantları da alifatik NO_2 grupların germe titreşimlerine atfedilmiştir. Aynı spektrum bantlarında bu üç grubun da gözlenmesi PIM formunun oluşumunun en önemli işaretidir.

FT-IR spektrumları ile fonksiyonel grupların belirlenmesi, daha sonraki ve hassas çalışmalara yol gösteren bir kılavuz görevi yaptığı söylenebilir. Benzer fonksiyonel grupların benzer pikler vermesi FT-IR spektroskopisinin yanında diğer yüzey karakterizasyon tekniklerinin kullanılması, diğer fiziksel özelliklerin beraberce yorumlanmasıyla membranların yüzey karakterleri aydınlatılabilir.

8.1.12.2 SEM Analizleri

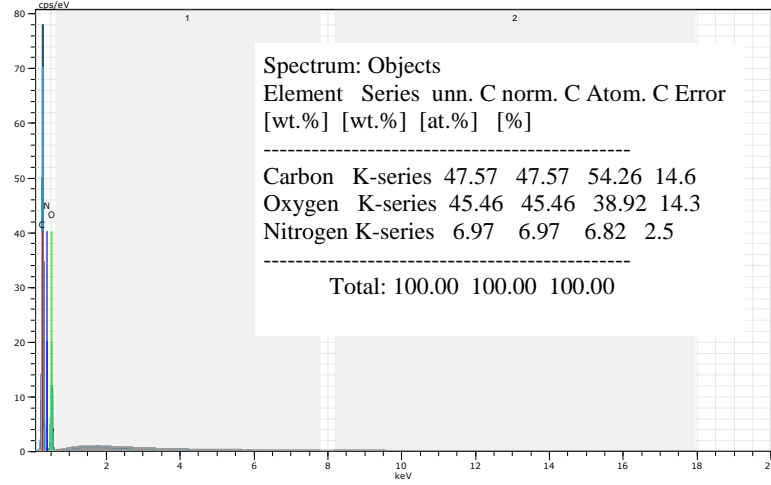
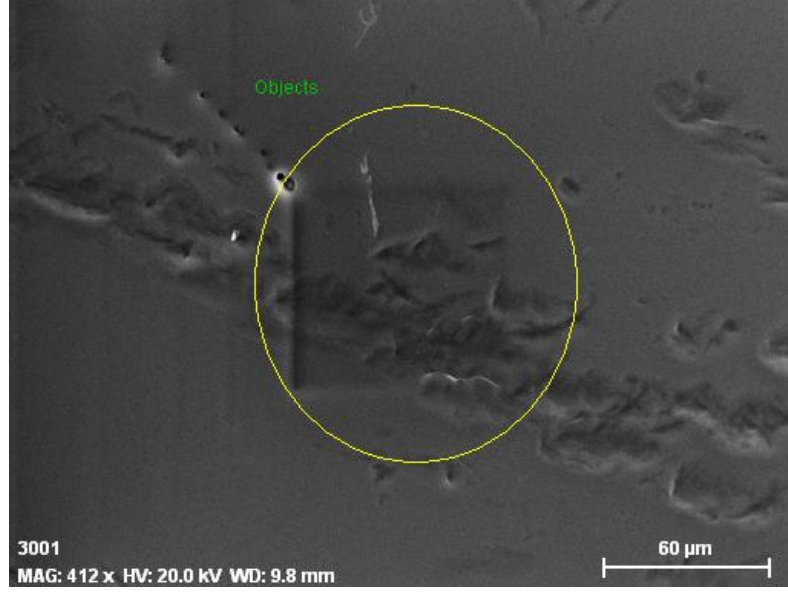
Görüntü ve analizi birleştirme özelliğinden dolayı membranların yüzey yapılarını aydınlatmada taramalı elektron mikroskobu yaygın olarak kullanılmaktadır. Gerçekleştirdiğimiz polimer içerikli membran çalışmalarında CTA+2NPOE membran ve CTA+2-NPOE+Ligand 1 ve CTA+2-NPOE+ Ligand 2 membranlarına ait SEM görüntüleri çekilmiştir (Şekil 8.17).



Şekil 8.17:Boş Membran (CTA+2-NPOE) ; CTA+2-NPOE+Ligand 1;
CTA+2-NPOE+Ligand 2 ait SEM fotoğrafları(1µm)

Taşıyıcı ilave edilmeden hazırlanan boş membran (CTA+2-NPOE) kompozitine ait SEM fotoğrafları ile taşıyıcı olarak Ligand 1 ve Ligand 2 kullanılarak hazırlanan polimer içerikli membranların SEM fotoğrafları karşılaştırıldığında membran yüzeylerindeki farklılıklar açıkça görülmektedir. Boş membranın görüntülerinde membran kompozit yüzeyinin yoğun, pürüzsüz ve gözeneksiz olduğu, Ligand 1 ve Ligand 2 taşıyıcıları ile hazırlanan polimer içerikli membranlarda ise, pürüzlülük artmış olup gözenekleri belirgin olmamakla birlikte daha yoğun olduğu gözlenmiştir.

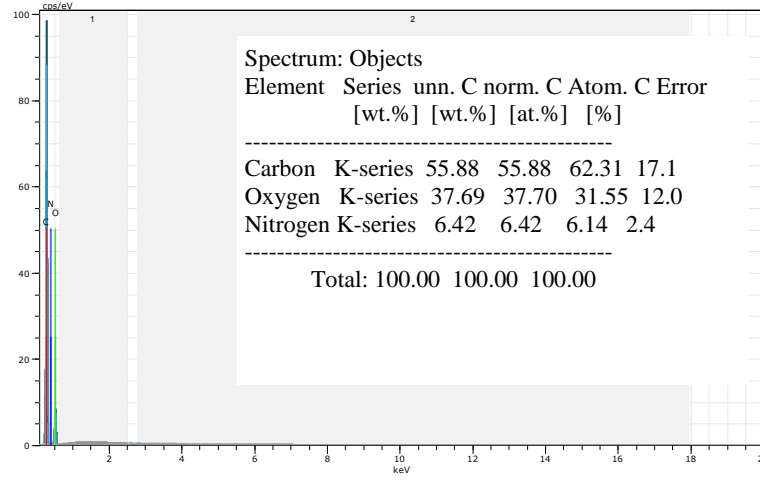
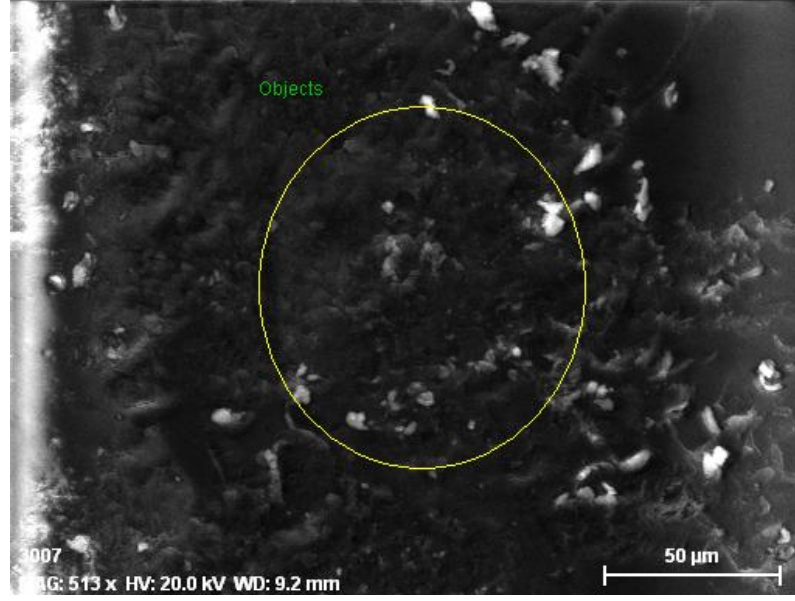
SEM analizlerinde gözeneklerin incelenmesinin yanında SEM-EDX analizleri ile de elementel bileşimin tanımlanması ve bu elementlerin gözenek içindeki dağılımlarının saptanması mümkün olmaktadır. Gerçekleştirdiğimiz çalışmada polimer içerikli membran kompozitlerinin yapısının aydınlatılması amacı ile SEM-EDX analizleri de yapılmıştır.



Şekil 8.18:Boş membran kompozitine (CTA- 2-NPOE) ait SEM-EDX analiz sonuçları

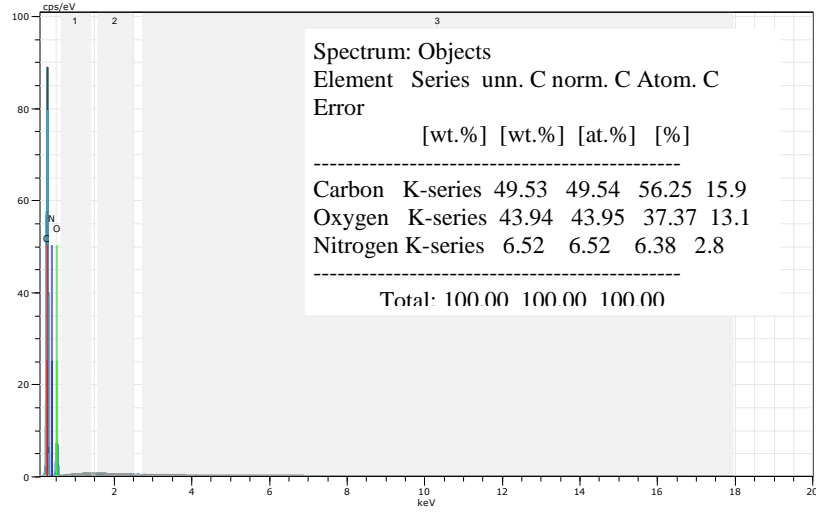
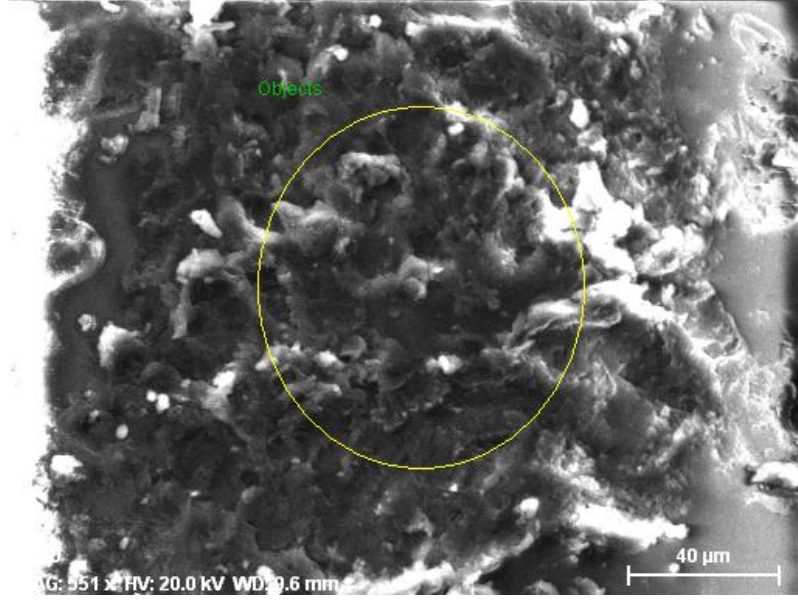
Boş membran kompozitine (CTA+2-NPOE) ait SEM-EDX analiz sonuçları Şekil 8.18’ de görülmektedir. Elementel olarak % 45,57 karbon, % 45,46 oksijen ve % 6,97 azot bulunmaktadır.

Polimer içerikli membran aracılığıyla Zn^{2+} ve Cd^{2+} metal katyonlarının taşınımı için optimum şartlarda hazırlanan CTA+ 2-NPOE+ Ligand1 ve CTA+ 2-NPOE+ Ligand 2 membranları ile boş membran (CTA+ 2-NPOE) karşılaştırılmıştır. Boş membrana taşıyıcı (Ligand 1 ve Ligand 2) ilavesinden sonra elementel bileşimlerinde farklılıklar olduğu Şekil 8.19 ve Şakil 8.20’de gösterilen SEM-EDX fotoğrafları ile açıkça görülmektedir.



Şekil 8.19:CTA+2-NPOE + Ligand 1 membran kompozitine ait SEM-EDX analiz sonuçları

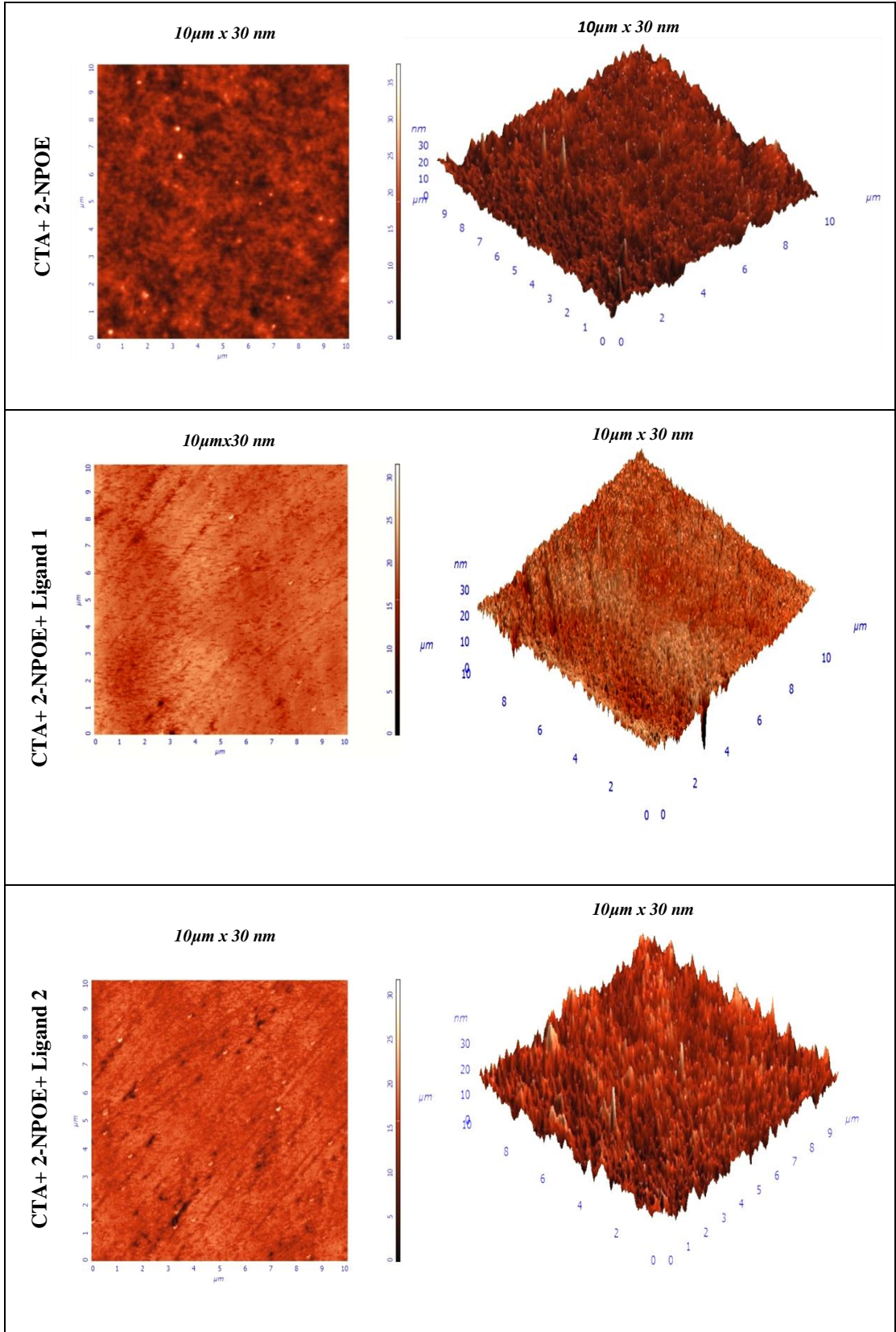
CTA+ 2-NPOE+ Ligand 1 membranının elementel bileşiminde % 55.88 karbon, % 37,69 oksijen, % 6,42 azot bulunurken, CTA+ 2-NPOE+ Ligand 2 membran bileşiminde % 49,53 karbon, % 43,94 oksijen, % 6,52 azot bulunmaktadır. Bu sonuçlar boş membran ile karşılaştırıldığında taşıyıcı eklenmesi ile hazırlanan membran kompozit bileşiminde karbon miktarındaki artış resorsinaren yapısının membrana bağlanmış olduğunu göstermektedir.



Şekil 8.20:CTA+2-NPOE + Ligand 2 membran kompozitine ait SEM-EDX analiz sonuçları

8.1.12.3 AFM Analizleri

Membran yapısının aydınlatılması için kullanılan yüzey karakterizasyon tekniklerinden atomik kuvvet mikroskobu ile diğer tekniklere göre daha net sonuçlar elde edildiğinden sıklıkla kullanılan yüzey analiz yöntemidir. Çalışmamızda polimer içerikli membran transport deneyleri için taşıyıcısız (boş) membran ve Ligand 1 ve Ligand 2 taşıyıcılıları ile hazırlanan membranların AFM yüzey fotoğrafları çekilmiştir.

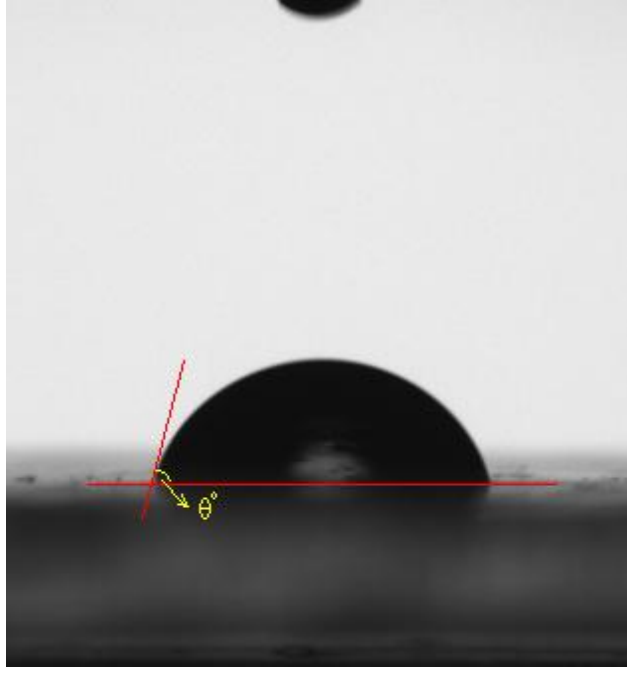


Şekil 8.21: Taşıyıcısız membran (CTA+2NPOE), Ligand 1 ve Ligand 2 taşıyıcı polimer içerikli membran AFM film yüzeyleri

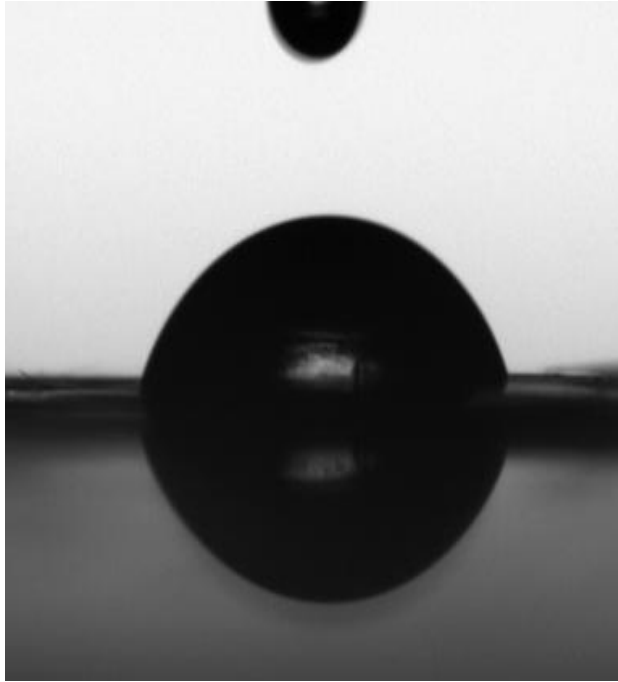
Şekil 8.21’de AFM görüntüleri verilen her üç membran yapısında da renklenmeler ve kıvrılmalar görülmektedir. Bu dalgalanmaların çözücünün buharlaşma hızındaki farkından kaynaklandığı düşünülmektedir (Kozłowski ve Walkowiak 2005). Taşıyıcısız (boş) membranın oldukça gözenekli bir yapıya sahip olduğu, membran yapısındaki bu gözeneklerin Ligand 1 ve Ligand 2 taşıyıcıları ile kaplandığında taşıyıcılı membranların yüzeylerinde gözeneklerin taşıyıcı ligand ile dolduğu düşünülmektedir. Şekil 8.21’den görüldüğü gibi taşıyıcı ilavesi membran yüzeyinde pürüzlülüğe sebep olmaktadır. 1 µm x 30 nm boyutlarında alınan AFM görüntülerinde boş membranın max. pürüzlülük değeri (Ra) 19,6746 nm. ve ortalama pürüzlülük değeri (Sa) 1,12452 nm. olarak verilmiştir. Taşıyıcı ilave edilmiş CTA+2NPOE+ Ligand 1 ve CTA+2NPOE+ Ligand 2 membranlarında sırasıyla max. pürüzlülük değeri (Ra) 22,1489 nm; 24,2488 nm ve ortalama pürüzlülük değeri (Sa) 1,16757 nm; 1,19869 nm.dir. Bu farklılık, CTA+2-NPOE membran yapısına resorsinaren türevi taşıyıcıların katıldığını göstermektedir.

8.1.12.4 Temas Açısı Ölçümleri

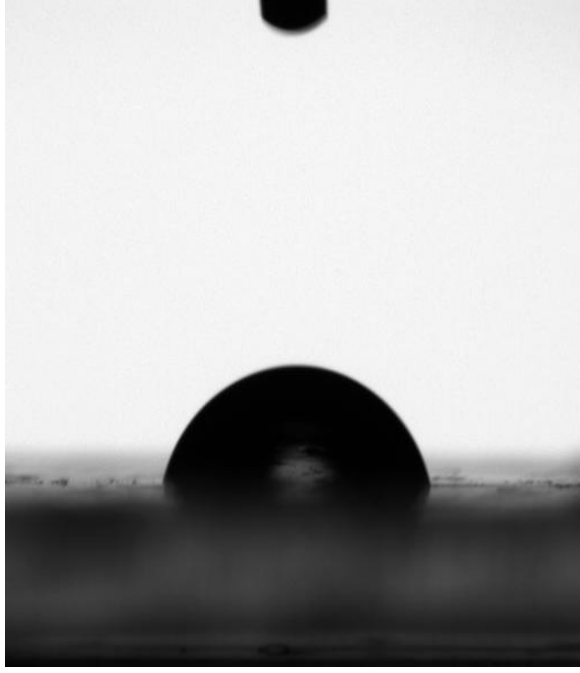
Gerçekleştirdiğimiz çalışmada polimer membran yüzeyinin hidrofobik/hidrofilik özelliklerini belirlemek için temas açısı ölçümleri yapılmıştır. Hidrofilik özelliklere sahip bir yüzeyde su damlası yayılma eğilimi gösterirken hidrofobik yüzeylerde damla özelliğini korur. Su, yüzeyin kimyasal bileşimine ve yüzeyin pürüzlülüğüne en duyarlı sıvı olduğundan temas açısı ölçümleri su ile yapılır (Wangve diğ.1994,Drelichve diğ. 1997). Gerçekleştirdiğimiz çalışmada ölçümler, KSV CAM 200 Model Gonyimetre cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Ölçüm öncesinde membran numunesi saf su ile ıslatılıp kurutulduktan sonra gonyimetre cihazının numune tablasına yerleştirilmiştir. Mikroşırınga ile membran yüzeyi üzerine yaklaşık 3,5 µL saf su damlatılmıştır. Oluşan görüntü cihazın bağlı bulunduğu kamera ile anında görüntülenmiştir. Gerçekleştirdiğimiz çalışmada hazırlanan PIM’lerin temas açısı ölçüm görüntüleri Şekil 8.22; Şekil 8.23; Şekil 8.24’de verilmektedir.



Şekil 8.22: CTA+2-NPOE membranının temas açısı ölçüm görüntüsü



Şekil 8.23: CTA+2-NPOE+Ligand 1 membranının temas açısı ölçüm görüntüsü



Şekil 8.24: CTA+2-NPOE+Ligand 2 membranının temas açısı ölçüm görüntüsü

Su damlası ile membranın yaptığı sağ ve sol açı cihazda yer alan yazılım desteği ile bilgisayarda otomatik olarak ölçülmüştür. Bu iki açının ortalaması membranın temas açısı olarak kaydedilmiştir. Gerçekleştirdiğimiz çalışmada kör membran ve Ligand 1 ve Ligand 2 taşıyıcılı polimer içerikli membranların temas açısı ölçümleri Tablo 8.10’da verilmiştir.

Tablo 8.10: CTA+2-NPOE, CTA+2-NPOE+Ligand1 ve CTA+2-NPOE+Ligand2 Membranlarının Temas Açısı Ölçümleri

Yüzey	İlerleme Açısı (CA_L)	Temas Açısı (CA_R)	Gerileme Açısı (CA_M)
CTA+2-NPOE	63,07	65,35	64,21
CTA+2-NPOE+Ligand 1	81,16	80,93	80,70
CTA+2-NPOE+Ligand 2	78,70	78,63	78,56

Tablo 8.10’den da görüldüğü gibi CTA+2-NPOE membranın temas açısı $65,35^\circ$ ölçülürken, CTA+2-NPOE+Ligand 1 ve CTA+2-NPOE+Ligand 2 taşıyıcılı membranların temas açıları sırasıyla $80,93^\circ$ ve $78,63^\circ$ olarak ölçülmüştür. Temas açısının 90° ’den küçük olması, membranın hidrofilik bir yüzeye sahip olduğunu

gösterir (Arslan ve diğ. 2009). Temas açısı 90° 'ye yaklaştıkça hidrofobik özelliğin artacağı bilinmektedir. Hidrofobik özellik arttıkça membran yüzeyinde pürüzlülük artacak, membran hidrofilik özelliğini kaybedecek ve membran kararlılığı artacaktır.

8.2 Destekli Sıvı Membran Transport Çalışmaları

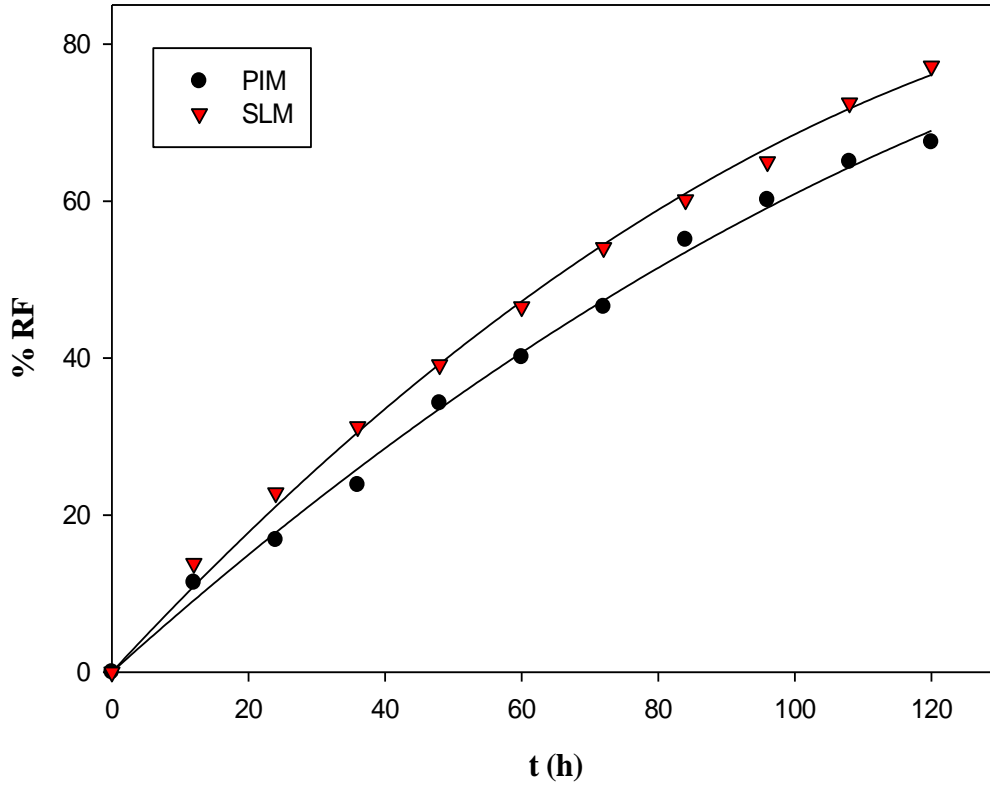
Çalışmamızın bu aşamasında ise, polimer içerikli membran transport çalışmalarında yüksek seçicilik gösteren Zn^{2+} ve Cd^{2+} metal katyonlarının Celgard 2500 model destekli sıvı membranlar (SLM) aracılığıyla taşınımını gerçekleştirildi. Polimer içerikli membran transport çalışmalarında belirlediğimiz optimum deney şartlarında, aynı taşıyıcı ligandlarla (Ligand 1 ve Ligand 2) hazırladığımız destekli sıvı membranlar aracılığıyla Zn^{2+} ve Cd^{2+} metal katyonlarının transportu gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirdiğimiz destekli sıvı membranlar yoluyla Zn^{2+} ve Cd^{2+} metal katyonlarının transport deneylerinden elde edilen kinetik veriler Tablo 8.11'da verilmiştir.

Tablo 8.11:Ligand 1 ve Ligand 2 taşıyıcıları ile SLM transport çalışmalarının kinetik verileri*

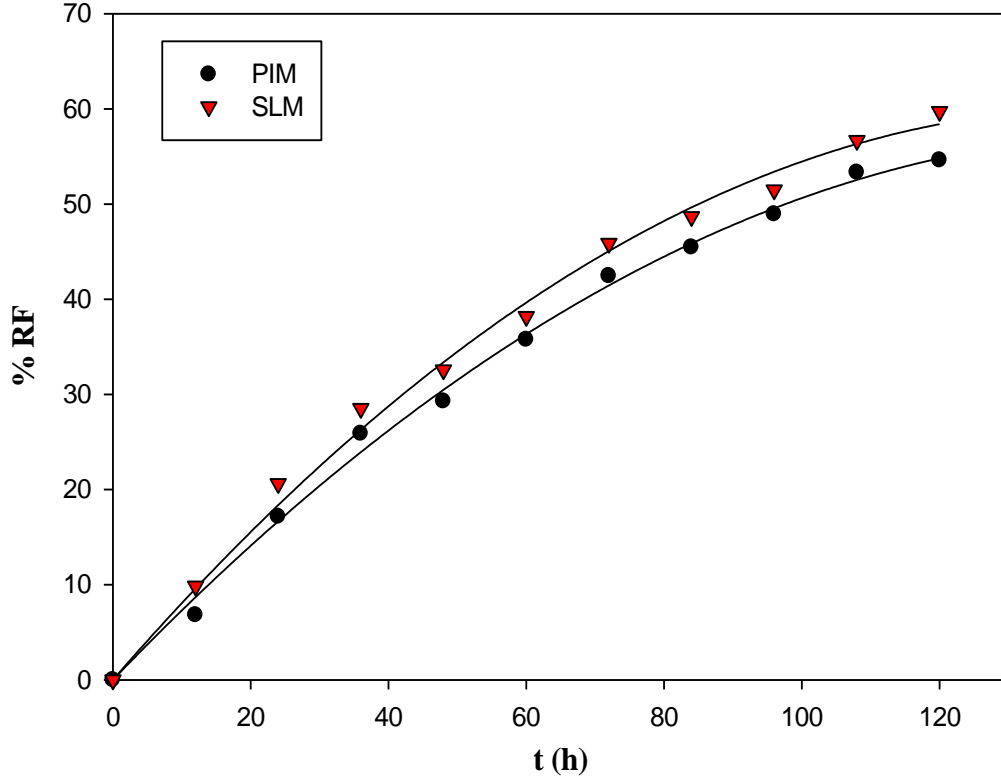
	Metal Katyon	$k \times 10^6$ (s^{-1})	$P \times 10^8$ (m/s)	$J \times 10^8$ ($mol/m^2 \cdot s$)	$D \times 10^{13}$ (m^2/s)	RF (%)
Ligand 1	Zn^{2+}	3,055	15,143	15,143	6,960	77,18
	Cd^{2+}	2,292	11,359	11,359	5,565	59,72
Ligand 2	Zn^{2+}	0,664	3,291	3,291	1,513	25,87
	Cd^{2+}	0,303	1,501	1,501	0,609	15,94

*Donör faz: $1 \cdot 10^{-3}$ M $Zn(NO_3)_2$ ve $Cd(NO_3)_2$ pH:5, membran faz: 2-NPOE-diklormetan içinde çözülmüş 1,1 M Ligand 1 ve 0,5 M Ligand 2 taşıyıcısı, akseptör faz 0,1 M nitrik asit pH 1.5, karıştırma hızı 500 rpm.

Tablo 8.11’de verilen kinetik veriler incelendiğinde Ligand 1 ve Ligand 2’nin taşıyıcı olarak kullanıldığı destekli sıvı membranlar ile optimum şartlarda gerçekleştirilen deneylerde Zn^{2+} ve Cd^{2+} metal katyonlarının transport verimliliğinin Ligand 1 taşıyıcısı ile gerçekleştirilen destekli sıvı membran transportunda daha yüksek olduğu görülmüştür. Destekli sıvı membran transport çalışmalarında 1,1 M Ligand 1 taşıyıcı derişiminde Zn^{2+} metal katyonunun % RF değeri % 77,18 iken polimer içerikli membran transport çalışmalarında % RF 67,53 olarak elde edilmiştir. Yine aynı Ligand 1 derişiminde destekli sıvı membran transport çalışmalarında Cd^{2+} metal katyonu için % RF değeri % 59,72 iken polimer içerikli membran transport çalışmalarında % RF değeri 54,59’dur. Ligand 1 taşıyıcılı polimer içerikli membran yoluyla Zn^{2+} ve Cd^{2+} metal katyonlarının transportu ile Celgard 2500 model destekli sıvı membran aracılığıyla Zn^{2+} ve Cd^{2+} metal katyonlarının transportuna ait % RF-t grafikleri sırasıyla Şekil 8.25 ve Şekil 8.26’da verilmiştir.



Şekil 8.25:PIM ve SLM membranlarla (Ligand 1) Zn^{2+} metal katyonunun transportuna ait RF %-t (h) grafiği



Şekil 8.26: PIM ve SLM membranlarla (Ligand 1) Cd^{2+} metal katyonunun transportuna ait RF %-t (h) grafiği

Tablo 8.11 ve Şekil 8.25, Şekil 8.26'dan da anlaşılacağı üzere destekli sıvı membran transportunda elde edilen kinetik verilerin polimer içerikli membran transport verimine etki eden kinetik verilerden daha yüksek olduğu görülmektedir. PIM ve SLM çalışmaları sonucu kinetik verilerde elde edilen bu farklılıklar SLM ve PIM'in yapısal farklılığından kaynaklandığı literatürde belirtilmektedir (Kozłowski ve Walkowiak 2005). SLM'de kapiler etki veya ara yüzey gerilimi gözeneklere membran sıvısının dağılımını etkilemektedir. Bu etkiler zayıf olduğu için membranda kırılma, emülsiyon oluşumu, membrandaki bileşenlerin sulu fazlara geçmesi gibi birçok kararsız mekanizma oluşturabilmektedir. Bunun aksine, PIM'lerde taşıyıcı, plastikleştirici ve temel polimer homojen ince bir film içinde iyi bir şekilde bağlanmıştır. Taşıyıcı, plastikleştirici ve temel membran yapısı arasında kovalent bağ yoktur ve büyük olasılıkla bunların Van der Waals veya hidrojen bağları gibi ikincil bağlanma birimi ile birbirine bağlıdır. Bu ikincil kuvvetler kapiler kuvvetlerden veya yüzey geriliminden daha güçlü olduğu için bağlanma daha

kuvvetlidir. Bu nedenle PIM'ler SLM'ye göre büyük ölçüde daha kararlıdır ve PIM'lerin ömrü SLM'ye göre daha fazladır (Nghiem 2006, Kaya 2014). Ayrıca SLM'lerde organik çözücü kaybı oldukça fazla olmakla birlikte maliyeti PIM'lere göre daha yüksektir.

9. SONUÇ VE ÖNERİLER

Son yıllarda hızlı kentleşme ve sanayilesme, gelisen teknoloji, artan enerji ihtiyacınabağlı olarak üretim miktarının artması, yoğun maden işletmeciliği, tarımda kullanılan gübre ve ilaçlar gibi nedenlerden dolayı insan ve canlı faaliyetleri için önem taşıyan hava, su ve toprak ortamı aşırı şekilde kirletilmektedir. Son elli yılda ağır metallerin sebep olduğu su kaynaklarının kirliliği dünyayı ciddi şekilde tehdit ettiği bilinmektedir. İnsanoğluna ve ekolojik çevreye özellikle zehirli etkisi olan metaller, çinko (Zn), kadmiyum (Cd), krom (Cr), bakır (Cu), kurşun (Pb), civa (Hg), mangan (Mn), nikel (Ni) ve demir (Fe) olarak bilinmektedir. Bu ağır metallerin çevrede ve atık sularda karışık halde bulunuyor olmasından dolayı, metallerin ayrılması ve uzaklaştırılmasında yaygın olarak kullanılan membranların özellikle seçimliliğinin belirlenmesi gerekmektedir. Bu nedenle gerçekleştirdiğimiz çalışmada 8 farklı metal katyonun (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ag^{+} , Ni^{2+}) polimer içerikli membran yoluyla transportu üzerine çalışılmıştır. Gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda yüksek seçimlilik sağlayan metal katyonlarının etkili ve verimli bir şekilde ayrılmasının sıvı membran transport çalışmalarıyla ilgili literatüre büyük katkı yapacağı düşüncesindeyiz.

Bu amaçla ilk olarak, Fakültemiz Organik Kimya Araştırma grubu tarafından literatürdeki yöntem kullanılarak sentezlenen kaliks[4]resorsinaren türevi Ligand 1 (*2,8,14,20-tetraheksil-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksikaliks[4]resorsinaren*) ve Ligand 2 (*2,8,14,20-tetrametil-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksikaliks[4]resorsinaren*) taşıyıcıları kullanarak metal katyonlarının polimer içerikli membran transport çalışmaları gerçekleştirilmiştir. PIM’de kullanılan taşıyıcı türünün etkisinin taşıyıcının yapısındaki fonksiyonel gruplardan kaynaklandığı belirtilerek, yüksek geçirgenlik sağlayan Zn^{2+} ve Cd^{2+} metal iyonlarının polimer içerikli membranlar ile olan transport çalışmalarında optimum deney süresi 5 gün (120 saat) olarak belirlenmiştir. Zn^{2+} ve Cd^{2+} metal iyonlarının polimer içerikli membran yoluyla taşınımında yapılan transport çalışmalarında membran kompozit bileşiminin (2-NPOE/ 1 g CTA; 0.75, 1.25, 1.75, 2.25, 2.75), farklı membran kalınlığının (46, 52, 58 ve 64 μm), farklı taşıyıcı derişimlerinin (Ligand 1 için; 0.7, 0.9, 1.1, 1.3, 1.5 M ve Ligand 2 için; 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7 M), farklı plastikleştirici türlerinin (2-NPPE,

2-NPOE, DOA, T2EHP), farklı akseptör faz pH'sı (1.0, 1.5, 2.0, 2.5), farklı donör faz pH'sı (4.0, 4.5, 5.0, 5.5, 6.0) ve farklı karıştıma hızlarının (300, 400, 500 rpm) etkisi incelenerek elde edilen kinetic verilerin ışığı altında optimum transport verimine ulaşılmaya çalışılmıştır.

Gerçekleştirilen deneysel çalışmaların sonucunda en yüksek transport verimine ulaştığımız membran kompozit bileşimi, her iki taşıyıcı ligand için plastikleştirici miktarının 1gram CTA'ya göre bağıl değişimi 1,75 mL olarak belirlenmiştir. Transport verimliliği üzerinde önemli bir faktör olan membran kalınlığı kompleksin katedeceği yolu belirlediğinden optimum polimer içerikli membran kalınlığını 46µm olarak belirledik. Farklı konsantrasyonlardaki Ligand 1 ve Ligand 2 taşıyıcıları ile Zn^{2+} ve Cd^{2+} metal katyonlarının polimer içerikli membranlar vasıtasıyla gerçekleştirilen transportunda en yüksek transport verime 1,1 M Ligand 1 ve 0,5 M Ligand 2 taşıyıcı derişimlerinde ulaşılmıştır. Polimer içerikli membranlar yoluyla optimum derişimde Ligand 1 ve Ligand 2 taşıyıcıları kullanılarak Zn^{2+} ve Cd^{2+} metal katyonlarının transportunda optimum deney şartları sabit tutularak için bir diğere önemli parametre plastikleştirici türü etkisi4 farklı plastikleştirici türü 2-NPPE, 2-NPOE, DOA, T2EHP kullanılmış ve 2-NPPE plastikleştiricisi ile en yüksek kinetik datalar elde edilmiş olmasına rağmen maliyetinin yüksek olması yüzünden optimum şartlarda plastikleştirici olarak 2-NPOE tercih edilmiştir. Polimer içerikli membranlarda akseptör ve donör faz arasındaki pH gradiyentinin, membran faz üzerinden metal iyonunun taşınımı için itici güç olduğu yargısı ile farklı akseptör faz pH ve farklı donör faz pH'ları çalışılmış. Optimum transport akısına akseptör faz pH'sı 1.5; donör faz pH'sı 5.0 olarak belirlenmiştir. Zn^{2+} ve Cd^{2+} metal katyonlarının her iki taşıyıcı ligand ile polimer içerikli membran transport çalışmalarında optimum karıştıma hızı da 500 rpm olduğunda en yüksek transport verimine ulaşılmıştır.

Polimer içerikli membranlarla gerçekleşen transport olayı üzerine, Fick'in birinci yasasından ve ekstraksiyon eşitliklerinden yararlanarak matematiksel bir model geliştirilmiştir. Taşınacak olan türün (M) membrandan geçişi Danesi (1984) tarafından bildirilen metot ile ortaya konulmuştur. İlk olarak, membranın donör faz tarafındaki d/m ara yüzeyine ve membranın kendisine Fick yasası uygulanmıştır. Ara yüzeyle ilgili difüzyon akısı, ara yüzey kinetikleri olarak ifade edilmiştir. Farklı

parametrelerde yapılan polimer içerikli membran yoluyla Zn^{2+} ve Cd^{2+} metal iyonlarının 5 gün boyunca 12 saat aralıkları ile alınan metal nitrat derişimleri, meyal katyona uygun oyuk katot lambaları ve hava-asetilen alev atomizeri ile donatılmış atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmiş olup, elde edilen data ların değerlendirilmesi için Sigma-Plot Software bilgisayar programı yardımıyla P (geçirgenlik katsayısı), J (akış hızı), D (difüzyon katsayısı) ve RF % (geri kazanma faktörü) değerleri hesaplanmıştır. Optimum şartlarda Ligand 1 taşıyıcılı polimer içerikli membran yoluyla Zn^{2+} ve Cd^{2+} metal iyonlarının transportunda en yüksek transport verimi % 67,53 olarak bulunmuştur.

Polimer içerikli membranların membran yapısının aydınlatılması ve yüzey morfolojilerindeki değişimleri incelemek için, FT-IR, SEM, SEM-EDX, AFM ve temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. FT-IR spektroskopisi ile elde edilen spektrumbantları incelendiğinde taşıyıcıların (Ligand 1 ve Ligand 2) polimer içerikli membran bileşimine katıldığı görülmüştür. Taşıyıcı ilave edilmeden hazırlanan boş membran (CTA+2-NPOE) kompozitine ait SEM fotoğrafları ile taşıyıcı olarak Ligand 1 ve Ligand 2 kullanılarak hazırlanan polimer içerikli membranların SEM fotoğrafları karşılaştırıldığında; boş membranın görüntülerinde membran kompozit yüzeyinin yoğun, pürüzsüz ve gözeneksiz olduğu, Ligand 1 ve Ligand 2 taşıyıcıları ile hazırlanan polimer içerikli membranlarda yüzey pürüzlülüğü artmış olup, gözeneklerin belirgin olmamakla birlikte daha yoğun olduğu gözlenmiştir. SEM-EDX analizleri ile CTA+ 2-NPOE+ Ligand 1 membranının elementel bileşiminde % 55.88 karbon, % 37.69 oksijen, % 6.42 azot bulunurken, CTA+ 2-NPOE+ Ligand 2 membran bileşiminde % 49.53 karbon, % 43.94 oksijen, % 6.52 azot bulunduğu görülmüştür. AFM analiz fotoğrafları incelendiğinde kör membranın oldukça gözenekli bir yapıya sahip olduğu, membranın yapısındaki bu gözeneklerin Ligand 1 ve Ligand 2 taşıyıcıları ile kaplandığında taşıyıcılı membranların yüzeylerinde gözeneklerin taşıyıcı ligand ile dolduğu düşünülmektedir. Aynı zamanda taşıyıcı ilavesinin membran yüzeyinde pürüzlülüğe sebep olduğu görülmektedir. Membran bileşiminin temas ölçümü (contact angle) yapılmış, Ligand 1 ve Ligand 2 taşıyıcılı polimer içerikli membranların temas açıları sırasıyla 80.93° ve 78.63° olarak ölçülmüştür.

Destekli sıvı membran transport çalışmalarında 1,1 M Ligand 1 taşıyıcı derişiminde Zn^{2+} metal katyonunun % RF değeri % 77,18 iken polimer içerikli membran transport çalışmalarında % RF 67,53 olarak elde edilmiştir. Yine aynı Ligand 1 derişiminde destekli sıvı membran transport çalışmalarında Cd^{2+} metal katyonu için % RF değeri % 59,72 iken polimer içerikli membran transport çalışmalarında % RF değeri 54,59 olarak bulunmuştur. Polimer içerikli membran ve destekli sıvı membran transport çalışmaları sonucu kinetik veriler incelendiğinde destekli sıvı membranlar ile metal katyonlarının taşınımında transport veriminin daha yüksek olduğu görülmüştür. Membran yapılarındaki bağlanmaların kuvvetleri düşüldüğünde PIM yapılarının daha kararlı olduğu dolayısıyla kullanım ömrünün daha fazla olduğu, ticari membranlara göre maliyetinin daha düşük olması ve polimer içerikli membranların özel uygulamalar için özel olarak hazırlanabilirliği gibi avantajları bu membranlara geniş uygulama olanakları sunmaktadır.

10. KAYNAKLAR

Aguilar, J.C., Sanchez-Castellanos, M., Miguel, E.R.d.S., Gyves, F.de., “Cd(II) and Pb(II) extraction and transport modeling in SLM and PIM systems using Kelex 100 as carrier”, *J. Membr. Sci.*, 190, 107-118, (2001).

Akar, İ., “Teorik ve deneysel titreşim spektroskopisi yardımıyla 5-kloro-8-hidroksikinolin ve Zn ve Mn komplekslerinin incelenmesi” Yüksek Lisans Tezi, *Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kilis, (2011).

Akceylan, E., “Bazı makrosiklik ligandların sentezi ve faz-transfer reaksiyonlarında kullanımı”, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, (2011).

Alpoğuz, H.K., “Sıvı membranlarda makrosiklik bileşikler kullanılarak bazı kationların transport özelliklerinin incelenmesi”, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, (2002).

Altın, S. ve Peker, D., “Sıvı Membran Sistemlerinin Genel Özellikleri ve Çevre Mühendisliğindeki Yeri” *1. Ulusal Çevre Kongresi.*, Sivas, (2004).

Amarasinghe, B.M.W.P.K. and Williams, R.A., “Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater”, *J. Eng. Chem.*, 132, 299-309. (2007).

Arous, O., Amara, M. and Kerdjoudj, H., “Selective transport of metal ions using polymer inclusion membranes containing crown ethers and cryptands”, *J. Sci. Eng.*, 35 (2A), 79-83, (2009).

Aslan, A., Budak, G. and Karabulut, A., “The amounts Fe, Ba, Sr, K, Ca and Ti in some lichens growing in Erzurum province (Turkey)” *J. Quantative Spectroscopy&Radiative Transfer*, 88 (4), 423-31, (2005).

Atalay, E.D. “Katı faz ekstraksiyonu yöntemiyle endüstriyel atık sulardaki kromun tayini ve uzaklaştırılması”, Doktora Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta, (2012).

Baker, R.W., Cussler, E.L., Eykamp, W., Koros, W.J., Riley, R.L. and Strahman, H., *Membr. Sep. Syst.*, Noyes Data Corp, NJ, 27-70, (1991).

Bart, H. J., Jüngling, H., Ramaseder, N. and Marr, R., “Water and solute solubilization and transport in emulsion liquid membranes”, *J. Membr.Sci.*, 102-103, 112, (1995).

Bartsch R.A. and Way J.D.(a) “Chemical Separations with Liquid Membranes: An Overview”, *209th National Meeting of the American Chemical Society*, 1-10, (1995).

Bartsch R.A. and Way J.D.(b) “Chemical Separations with Liquid Membranes, *American Chemical Society/ACS Symposium Series*, 642-432, (1996).

Başlıoğlu, B., “Karboksilli asitlerden sulu ortamlardan sıvı membran tekniği kullanılarak ayrılmasının incelenmesi” Doktora Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, (2012).

Baeyer, A., “Ueber die Verbindungen der Aldehyd mit den Phenolen”, *Ber. Deutschen Chem. Gesellschaft*, 5, 280-282, (1872^a).

Baeyer, A., “Ueber die Verbindungen der Aldehyd mit den Phenolen und aromatischen Kohlenwasserstoffen”, *Ber. Deutschen Chem. Gesellschaft*, 5, 25, (1872^b).

Benli, S., “Sulardaki kurşun(II), bakır(II) ve çinko (II) iyonlarının dolgu kolanlarda adsorpsiyonla giderilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, (2003).

Benosmane, N., Hamdi, S.M., Hamdi, M. and Boutemur, B., “Selective transport of metal ions across polymer inclusion membranes (PIMs) containing calix[4]resorcinarenes”, *Sep. Purif. Tech.*, 65 (2), 211-219, (2009).

Benosmane, N., Guedioura, B., Hamdi, S.M., Hamdi, M. and Boutemur, B., “Preparation characterization and thermal studies of polymer inclusion cellulose acetate membrane with calix[4]resorcinarenes as carriers”, *J. Membr. Sci.* 344, 3238, (2010).

Bıyıklıoğlu, Z., “18 üyeli makrosiklik grup taşıyan yeni dioksim sentesi ve kompleks oluşumunun incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Trabzon, (2005).

Binnig, G. and Quate, C.F., “Atomic Force Microscope”, *Phys. Rev. Lett.*, 56 (9), (1986).

Blanchard, G., Mauney, M. and Martin, G., “Removal of Heavy metals from waters by means of Natural zeolites”, *Water Res.*, 18 (12), 1501-1507, (1984).

Boyadzhiev, L. and Lazarova, Z., *Liquid membranes (Liquid pertraction)*, Memb.Sep. Techn., Principles and Applications, Edited by R.D. Noble and S.A. Stern (eds), Elsevier Science, Amsterdam, 283-352, (1995).

Bulun, G. “3d-geçiş metali ni katkılı Zn_{1-x}NixO ve 4f-lântanit Gd katkılı Zn_{1-x}GdxO bileşiklerinin yapısal ve manyetik özellikleri”, Doktora Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana, (2010).

Böddeker, K.W., “*Liquid Separations with Membranes*”, New York- Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 9783540474517, (2008).

Buffle, J., Parthasarathy, N., Djane, N.K. and Mathiasson, L., “Permeation liquid membranes for field analysis and speciation of trace compounds in water”, *John Wiley and Sons, Chichester*, 407-493, (2000).

Büyükdere, A., “Tekstil endüstrisi atık sularının membran teknolojileri ile arıtılması ve geri kazanılması”, Yüksek Lisans Tezi, *İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü*, (2008).

Calzado, J.A., Palet, C. and Valiente, M., “Metal Affinity Liquid Membrane, Part (III): Characterization of Transport Selectivity”, *J. Sep. Sci.*, 24, 533-543, (2001).

Candan, E.D., “Melet Irmağı’nda (Ordu) bulunan cladophora (chlorophyta) örneklerindeki ağır metal birikimi üzerine bir araştırma” Yüksek Lisans Tezi, *On Dokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ordu, (2010).

Cassano, A., Adzet, J., Molinari, R., Buonomenna, M. G., Roig, J. and Drioli, E., “Membrane treatment by nanofiltration of exhausted vegetable tannin liquors from the leather industry”, *Water Res.*, 37, 2426-2434, (2003).

Chakraborty, M., Bhattacharya, C. and Datta, P., “Study of the Stability of W/O/W- type emulsion the extraction of nickel via emulsion liquid membrane”, *Sep. Sci. Technol.*, 39 (11), 2609-2625, (2004).

Chapman, S.K., “Working with a Scanning Electron Microscope”, *Lodgemark*, London, 79-86, (1986).

Chapman, S. K., “Optimising the performance of a tungsten hairpin scanning electron microscope”, *Scanning Microscopy*, 13 (1), 141-14, (1999).

Chitra, K.R., Gaikwad, A.G., Surender, G.D. and Damodaran, A.D., “Studies on iontransport of some rare-earth elements through solvating extractants immobilized on supported liquid membrane” *J.Membr. Sci.* 125, 257-268, (1997).

Chrisstoffels, L.A.J., Jong, F. and Reinhoudt D.N., “Mechanistic studies of carrier mediated transport through supported liquid membranes”, *National Meeting of the American Chemical Society*, California, USA, April, 18-55 (1995).

Chrisstoffels, L.A.J., Struijk, W., Jong, F. and Reinhoudt, D.N. "Carrier mediated transport through supported liquid membranes; Determination of transport parameters from a single transport experiment", *J. Chem. Soc.*, 1617-1622, (1996).

Cram, D.J. and Cram, J.M., "*Container molecules and their quests*", Great Britain, Royal Society of Chemistry, 223, 085404507, (1994).

Crespo, J.G., and Bøddeker, K.W.(Eds.), "*Membrane processes in separation and purification*", Kluwer Academic, Dordrecht, 9789048144235, (1994).

Danesi, P.R. "Separation of Metal Species by Supported Liquid Membranes", *Sep. Sci. Technol.*,19, 857, (1984).

Demirel, G., "Si (100) Yüzeyler üzerine kendiliğinden biyolojik aktiviteye sahip tabakaların tasarımı", Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, (2006).

Devulapalli, R. and Jones, F., "Separation of aniline from aqueous solutions using emulsion liquid membranes", *J. Hazard. Mater.*, 70 (3), 157- 170, (1999).

Dinçtürk Atalay, E., Katı faz ekstraksiyonu yöntemiyle endüstriyel atık sulardaki kromun tayin ve uzaklaştırılması, Doktora Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta, (2012).

Dokulil, M.T., "*Trace metals and other contaminants in the environment*" vol.6: bioindicators & biomonitors. Principles, concepts and applications. Algae as Ecological Bio-indicators. (Ed: B.A. Markert, A.M. Breure, H.G. Zechmeister), s: 285-327, Elsevier Science Ltd., UK. (2003).

Draxler, J., Fürst W. and Marr, R. "Separation of Metal Species by Emulsion Liquid Membranes", *J.Membr.Sci.*, 38, 281-293,(1988).

Drelich J., " Static contact angles for liquids at heterogeneous solid surfaces", *Pol. J. Chem.*, 71, 525-549, (1997).

Dietrich, M., Beati, L., Elguero, E., Bouliner T. and McCoy, K.D., "Body size and shape evolution in host races of the tick *Ixodes uriae*", *Biol. J. Linn. Soc.*, 108, 323334, (1993).

Dueno, E.E., Bisht, K.S., "Synthesis of polyhydroxy cavitands and intramolecular inclusion of their octaester derivatives", *Tetrahedron*, 10859-10868, 60 (2004).

Duffey, M.E., Evans, D.F. and Cussler, E.L., "Simultaneous diffusion of ions and ion pairs across liquid membranes, *J.Membr. Sci.*, 3(1), 1-14, (1978).

EC, Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption, *Official Journal of the European Union*, The Commission of the European Communities L, 330, 42, (1998).

Erdik, E., “*Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*”, Gazi Büro Kitapevi yayını, 531, Ankara, (1998).

Erdtman, H., Hogberg, S., Abrahamsson, S. And Nilsson, B. *Tetrahedron Let.*, 1679, (1968).

Ersöz M., “Transport of mercury through liquid membranes containing calixarene carriers”, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 134-135, 96-104, (2007).

EPA, 2009 Edition of the drinking water standards and health advisories, *Environmental Protection Agency*, 822, 09-011, Washington 2009.

Fontas, C., Tayeb, R., Dhahbi, M., Gaudichet, E., ThomINETTE, F., Roy, R., Steenkeste, K., Fontaine Apart, M.P., Tingry, S., Tronel Peyroz, E. And Seta, P.,”Polymer inclusion membranes: the concept of fixed site membranes resived”, *J. Membr. Sci.*, 290, 62-72, (2007).

Gherrou, A., Kerdjoudj, H., Molinari, R., Seta, P., “Preparation and characterization of polymeric plasticized membranes (PPM) embedding a crown ether carrier application to copper ions transport, *Mater. Sci. Eng. C.*, 25 (4), 436-443, (2005).

Gürel, L. and Büyükgüngör, H., “Liquid membranes in advanced treatment”, *J.Eng. Nat. Sci.*, 30-44, (2006).

Greenwood, N.N., “The chemistry of gallium in advanced in inorganic chemistry and radiochemistry (Ed. Emeleus, H.J. and Sharpe, A.G.), *Academic Press*, New York, 5, 91-134, (1963).

Gutsche, C.D., *Calixarenes revisited*, The Royal Society of Chemistry: Thomas Graham House, Science Par, Milton Road, Cambridge, UK, (1998).

Gyves, J., Hernandez-Andaluz, A.M., Miguel, E.R.D.S., “LIX(R)-loaded polymer inclusion membrane for copper(II) transport, 2. Optimization of the efficiency factors (permeability, selectivity, and stability) for LIX(R) 84-I”, *J. Membr. Sci.*, 268 (2) , 142-149, (2006).

Izatt, R.M., Haws, R.M., Lamb, J.D., Dearden, D.V., Brown, P.R., McBride D.W. and Christensen, J.J., “Facilitated Transport From Ternary Cation Mixtures Through Water-Chloroform-Water Membrane Systems Containing Macrocyclic Ligands”, *J. Membr. Sci.*, 20, 273-284, (1984).

Habashi, F., *Handbook of Extractive Metallurgy*, Vol. 2, Wiley-VCH, Germany,(1997).

Hatay, İ., “Bazı organik maddelerin inorganik destekler üzerine immobilizasyonu ve adsorban olarak uygulamaları”, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, (2006).

Hepşen, R., “Süt endüstrisi atık sularının membran teknolojisi ile geri kazanımı ve deneysel tasarım uygulaması”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, (2010).

Ho, W.S.W. and Sirkar, K.K., *Membrane Handbook*, New York, Van Nostrand Reinhold, 954, (1992).

Jayawardane, B.M., Coo, L.D., Cattrall, R.W. and Kolev, S.D., “The use of a polymer inclusion membrane in a paper-based sensor for the selective determination of Cu(II)”, *Anal. Chim. Acta*, 803, 106-112, (2013).

Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A. ve Timur, S., *Metallerin çevresel etkileri-I*, İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, [http://www.msceast.org/hms/res_field.html].

Kamalı Uğur, A., “Samsun-Ordu Kıyı Şeridinde Deniz Kirliliğinin İncelenmesi ve Kirlilik Birikiminin Midye Örneğinde Araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Samsun, (1999).

Kantar, C., Resorsinaren grupları içeren polimerik ftalosiyaninlerin mikrodalga yardımcı sentez ve karakterizasyonu” Doktora Tezi, *On Dokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Samsun, (2009).

Karakucuk, A., Durmaz, M., Sirit, A.,Yilmaz, M. Demir, A. S., Synthesis and chiral recognition properties of two novel chiral calix4arene tartaric ester derivatives, *Tetrahedron: Asymmetry*, 17, 1963-1968, (2005).

Karamızrak, E., “Oksimler kullanılarak membranların hazırlanması ve ayırma işlemlerinde kullanılması” Doktora Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta, (2011).

Kaya, A., “Sıvı membran teknolojisi kullanılarak bazı metal katyonlarının transport özelliklerinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Denizli, (2008).

Kaya, A., Alpoguz, H.K. and Yilmaz, A., “Application of Cr(IV) transport through the polymer inclusion membrane with a new synthesized calix[4]arene derivative”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52, 5428-5436, (2013).

Kaya, A., “Polimer içerikli membranlarda kompleksometrik yöntem kullanılarak Cr(VI) metal katyonunun taşınım kinetiğinin incelenmesi”, Doktora Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, (2014).

Kaya, Y., “Nanofiltrasyon ile proses sularından organik maddelerin geri kazanımının araştırılması”, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, (2007).

Kıslık, V., Eyal, A., “Hybrid liquid membrane (HLM) system in separation technologies”, *J. Membr. Sci.*, 111, 259-272, (1996).

Kıslık, V.S., “Liquid Membranes Principle and Applications in Chemical Separations and Wastewater Treatment”, *Elsevier*, Amsterdam-The Netherlands, 978-0-44453218-3, (2010).

Kim, J.S., Kim, S.K., Ko, J.W., Kim, E.T., Yu, S.H., Cho, M.H., Kwon, S.G., Lee E.H., “Selective transport of cesium ion in polymeric CTA membrane containing calixcrown ethers”, *Talanta*, 52, 1143-1148, (2000).

Kolev, S. D., Sakai, Y., Cattrall, R.W., Paimin, R. and Potter, I. D., “Theoretical and experimental study of palladium(II) extraction from hydrochloric acid solutions into Aliquat 336/PVC membranes”, *Anal. Chim. Acta*, 413 (1-2), 241-246, (2000).

Kozłowski, C. A. and Walkowiak, W., “Applicability of liquid membranes in chromium(VI) transport with amines as ion carriers”, *J. Membr.Sci.*, 266, 143-150, (2005).

Kozłowski, C.A. and Kozłowska, J., “PNP-16-crown-6 derivatives as ion carriers for Zn(II), Cd(II) and Pb(II) transport across polymer inclusion membranes”, *J. Membr.Sci.*, 326, 215-221, (2009).

Kozłowska, J., Kozłowski, C.A., Koziol, J.J., Transport of Zn(II), Cd(II), and Pb(II) across CTA plasticized membranes containing organophosphorous acids as an ion carriers, *Sep. Purif. Techn.*, 57, 430-434, (2007).

Kusumocahyo S.P., Kanamori T., Sumaru K., Aomatsu S., Matsuyama H., Teramoto M. and Shinbo, T., “Development of polymer inclusion membranes based on cellulose triacetate: carrier-mediated transport of cerium(III)”, *J. Membr. Sci.* 244, 251-257, (2004^a).

Kusumocahyo, S.P., Sumaru, K., Iwatsubo, T., Shinbo, T., Kanamori, T., Matsuyama, H. and Teramoto, M., “Quantitative analysis of transport process of cerium(III)ion through polymer inclusion membrane containing N,N,N',N'-tetraoctyl-3-oxapentanediamide (TODGA) as carrier”, *J. Membr. Sci.*, 280, 73-81, (2006^b).

Küchler W. and Verlag C. H., *Chem.Techn.*, Band 4, Wien, ISBN 3-446-13182-5, (1986).

Kyba, E.P., Hudson, C.W. and McPaul, M.J., Polyphosphino macrocyclic ligand systems, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 8053-8054, (1977).

Lamb, J.D. and Nazarenko, A.Y., "Lead(II) ion sorption and transport using polymer inclusion membranes containing tri-octylphosphine oxide", *J. Membr. Sci.*, 134 (2), 255-259, (2010).

Langmyhr, F.J., Solberg, R. and Wold, L.T., "Atomic absorption determination of silver, bismuth and cadmium in sulfide ores by direct atomization from the solid state", *Anal. Chim. Acta.*, 69, 267-273, (1974).

Loeb S., Sourgrajen S., "High flow porous membranes for separating water from saline solutions", *U.S. Patent* 3, 153-132, (1964).

Loiacono, O., Driloli, E. and Molinari, R., "Metal Ion Separation and Concentration with Supported Liquid Membranes", *J. Membr. Sci.*, 28, 123-138, (1986).

L'vov BV., *Inzh. Fiz. Zh.*, 2, 44, (1959).

Mellor, A., "Lead and zinc in the wallsend burn, an urban catchment in Tyneside UK." *Sci. Total Environ.*, 269, 49-63, (2001).

Mitichea, L., Tingry, S. Seta, P., Sahmoune, A., "Facilitated transport of copper(II) across supported liquid membrane and polymeric plasticized membrane containing phenyl-4-benzoylisoxazol-5-one as carrier", *J. Membr. Sci.*, 325, 605-611, (2008).

Mohapatra, P.K., Lakshmi, D.S., Bhattacharyya, A., Manchanda V.K., "Evaluation of polymer inclusion membranes containing crown ethers for selective cesium separation from nuclear waste solution", *J. Hazard. Mater.*, 169, 472-479, (2009).

Moore, D., Watson, G. W., Gunnlaugsson, T. and Matthews, S. E., "Selective formation of the rctt chair stereoisomers of octa-o-alkyl resorcin[4]arenes using Bronsted acid catalysis", *New J. Chem.*, 32, 994-1002, (2008).

Mulder, M., "*Basic Principles of Membrane Technology*", Kluwer Academic Publishers, London, (1990).

Mulder, M., "*Basic Principles of Membrane Technology*", Ed.2, Dordrecht Kluwer Academic, (1996).

Nachtrieb, N.H. and Fryxell, R.E., "The extraction of gallium chloride by isopropyl ether", *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 4035, (1949).

Nghiem, L.D., Mornane, P., Potter, I.D., Perera, J.M., Cattrall, R.W. and Kolev, S.D., "Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIM membranes)", *J. Membr. Sci.*, 281, 7-41 (2006).

Noble, R.D. and Stern, S.A., *Membrane Separations Technology: Principles and Applications*, Elsevier Science B. V., Amsterdam-The Netherlands, (1995).

Oberta, A., Wasilewski, J. and Wodzki, R., "Structure and transport properties of polymer inclusion membranes for Pb(II) separation", *Desalination*, 271 (1-3), 132138, (2011).

Öktüren Asri, F., ve Sönmez S., "Ağır metal toksisitesinin bitki metabolizması üzerine etkileri", <http://www.batem.gov.tr/yayinlar/derim/2006/36-45.pdf>, (2006).

Othman, N., Goto, M. and Mat, H., "Liquid Membrane Technology for Precious Metals Recovery from Industrial Waste", *Membr.Sci. Technol.*, 21-25, (2004).

Özçelep, Z. B., "Kağıt endüstrisi atıksularının membran prosesleriyle ileri arıtımı", Doktora Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, (2009).

Patterson, J. W. *Industrial Wastewater Treatment Technology*, Stoneham, Butterworth Publishers, (1985).

Pedersen, C.J., "Ionic complexes of macrocyclic polyethers", *Am.Soc.Exp.Biol.*, 27, 1305, (1968).

Pont, N., Salvado, V., Fontas, C., 2008, Selective transport and removal of Cd from chloride solutions by polymer inclusion membranes, *J. Membr. Sci.*, 318, 340-345, (2008).

Porter, M.C., *Handbook of Industrial Membrane Technology*, Noyes Publications, New Jersey-USA, 0815512058, (1990).

Puvvada, G.V.K., "Liquid-liquid Extraction of Gallium From Bayer Process Liquor Using Kelex 100 in the Presence of Surfactants", *Hydrometallurgy*, 52, 9-19, (1999).

Radzaminska Lenarcik, E. and Ulewicz, M., "Selective transport of Cu(II) across polymer inclusion membranes doped with 1-alkylimidazole from nitrate solutions", *Sep.Sci.Technol.*, 47,1113-1118, (2012).

Sahoo, G.C. and Dutta, N.N., "Perspectives in liquid membrane extraction of cephalosporin antibiotics", *Adv. Biochem Eng./Biotechnol.* 75, 209-42, (2002).

Sakai, Y., Kadota, K., Hayashita, T., Cattrall, R.W., Kolev, S.D., "The effect of the counter anion on the transport of thiourea in a PVC-based polymer inclusion membrane using Capriquat as carrier", *J. Membr. Sci.*, 346, 250-255, (2010).

Salazar-Alvarez G., Bautista-Flores A.N., San Miguel E.R., Muhammed M. and Gyves J., "Transport characterization of a PIM system used for the extraction of Pb(II) using D2EHPA as carrier", *J. Membr.Sci.*, 250, 247-257, (2005).

Salt, Y. and Dinçer, S., "An Option for Special Separation Operations:Membrane Processes", *J. Eng. Nat. Sci.*, 4.1-22, (2006).

Sarıkaya, V., Destekli sıvı membranlarla sulu çözeltilerden krom ve nikelin ayrılması, Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya, (2011).

Schneider, H.-J. and Schneider, U. "The Host-Guest Chemistry of Resorcinarenes", *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.*, 67-83, (1994).

Singh, K. S., Asfari, Z. and Trebouet, D., "Recent advances in the extraction of target metal ions with liquid membrane processes incorporating macrocycle carriers", *Sep. Purif. Rev.*, 42, 28-86, (2013).

Skoog, D.A., West, D.M., "*Principles of Instrumental Analysis*", II. Ed., (1981).

Skoog, D.A., "*Principles of Instrumental Analysis*", 3rd Ed., CBS College Publishing, New York, Sounders College Publishing, Philadelphia, (1985).

Skoog, D. A., Holler, F. J. and Nieman, T.A., "*Enstrümental analizin ilkeleri*", (Çev E.Kılıç, F. Köseoglu, H. Yılmaz), Bilim Yayıncılık, İstanbul, 846, (1998).

Skoog, D.A., Holler, F.J. and Nieman, T.A., "*Principios de Analisis Instrumental*" 5^a Ed., Madrid, McGraw-Hill/Interamericana de Espana, S.A.U., 122-150, 219-244, (2001).

Sodaye, S., Suresh, G., Pandey, A.K., Goswami, A., Determination and theoretical evaluation of selectivity coefficients of monovalent anions in anionexchange polymer inclusion membrane, *J. Membr. Sci.*, 295, 108-113, (2007).

Soydemir, E., "Katı örnekleme yüksek çözünürlüklü elektrotermal atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile 2,5 pm hava partiküllerinde cıva tayini", Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, (2013).

Söyleyici S., “Yebi bir kaliks[4]aren bileşikleri ve metal komplekslerinin sentez ve karakterizasyonu”, Doktora Tezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Denizli, (2011).

Stepek, J. and Daoust, H., “*Additives for Plastics, Polymer Properties and Applications*”, Springer-Verlag, New York, (1983).

Stresty, T.V.S. and Madhava R.K.V., “Ultrastructural alterations in response to zinc and nickel stress in the root cell of pigeonpea”, *Environ Exp Bot.*, 41, 3-13, (1999).

Sugiura, M., Kikkawa, M., Urita, S., Effect of plasticizer on carrier mediated transport of zinc ion through cellulose triacetate membranes, *Sep.Sci.Technol.*, 22, 2263-2268, (1987).

Sürücü, A., “Sulu çözeltilerden destekli sıvı membranlarla kobalt ve nikelin ayrılması”, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya, (2008).

Szymanowski, J. and Borowiak-Resterna, A., “Chemistry and analytical characterization of the effect of hydroxyoxime structure upon metal-complexing and extraction properties”, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 22 (1,2) 519-566, (1991).

Tor, A., Arslan, G., Muslu, H., Celiktas, A., Cengelolu, Y., Ersoz M., Facilitated transport of Cr(III) through polymer inclusion membrane with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid (DEHPA), *J. Membr. Sci.*, 329, 169-174, (2009).

Tayeb, R., Fontas, C., Dhahbi, M., Tingry, S. and Seta, P., “Cd(II) transport across supported liquid membranes (SLM) and polymeric plasticized membranes (PPM) mediated by Lasalocid A”, *J. Membr. Sci.*, 42, 189, (2005).

Timmerman, P., Verboom, W. and Reinhoudt, D.N., “*Resorcinarenes*”, Tetrahedron, Elsevier, (1996).

Topal, M., Topal Arslan E.I., “Maden Sahasından Kaynaklanan Sızıntı Sularının Maden Çayına Etkisi”, *Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi /Karaelmas Science and Engineering Journal*, 1 (2), 55-59, (2011).

TS 266, İçme ve Kullanma Suları Standartları, *Türk Standartları Enstitüsü*, (1997).

Uğur, A., Şener, İ., Hol, A., H. Alpoguz, H.K. and Elçi, L.,” Facilitated transport of Zn(II) and Cd(II) ions through polymer inclusion membranes immobilized with a calix[4]resorcinarene derivative”, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, 51, 611-618, (2014).

Ulewicz, M., Sadowska, K. and Biernat, J. F., “Selective transport of Pb(II) across polymer inclusion membrane using imidazole azocrown ethers as carriers”, *Phys. Probl. Miner. Process.*, 41, 133-143, (2007).

Ulewicz, M., Szczygelska-Tao, J., Biernat, J.F., “Selectivity of Pb(II) transport across polymer inclusion membranes doped with imidazole azothiacrown ethers”, *J. Membr. Sci.*, 344, 32-38, (2009).

Ulewicz M. and Radzaminska-Lenarcik, E., “Transport of metal ions across polymer Inclusion membrane with 1-alkylimidazole”, *Phys. Probl. Miner. Process.*, 119-130, 46, (2011).

Url 1, [http://tr.wikipedia.org/wiki/Atomik kuvvet mikroskobu](http://tr.wikipedia.org/wiki/Atomik_kuvvet_mikroskobu), 21/07/2014.

Url 2, [http://nanoturkiye/nano-101 -atomik-kuvvet-mikroskopu.html](http://nanoturkiye/nano-101-atomik-kuvvet-mikroskopu.html), 22/08/2014.

Url 3, [http://tr.wikipedia.org/wiki/Taramali elektron mikroskobu](http://tr.wikipedia.org/wiki/Taramali_elektron_mikroskobu), 21/07/2014.

Url 4, <http://www.jeolusa.com> , 17/09/2014.

Url 5, [http://www.bayar.edu.tr/besergil/IR 4 FTIR.pdf](http://www.bayar.edu.tr/besergil/IR_4_FTIR.pdf), Skoog, D.A., West, D.M., II. Ed, 1981.

Url 6, [http://www.msceast.org/hms/res field.html](http://www.msceast.org/hms/res_field.html), 16/09/2014.

Url 7, <http://www.ldcgm.com/Celgard/CELGARD-4550.pdf>, 18/08/2014.

Van De Voorde “Studies of the complexation behaviour of transition metals applicable in membrane Technologies” *Faculteit Wetenschappen Vakgroep Anorganische & Fysische Chemie*, (2008).

Vazquez, M.I., Romero, V., Fontas, C., Antico, E. and Benavente, J., “Polymer inclusion membranes (PIMs) with the ionic liquid (IL) Aliquat 336 as extractant: Effect of base polymer and IL concentration on their physical-chemical and elastic characteristics”, *J. Membr. Sci.*, 455, 312-319, (2014).

Vicens, J. and Bohmer, V., “*A Versatile Class of Macrocyclic Compounds*”, Kluwer Academic, Dordrecht, The Netherlands, (1991).

Wan Y., Wang X., Zhu B. and Zhang X., “Development of a new series of polyamine-type polymeric surfactants used for emulsion liquid membranes”, *J. Membr. Sci.*, 184, 49-57, (2001).

Wang J.-H., Claesson P.M., Parker J. L. and Yasuda H., “Dynamic contact angles and contact angle hysteresis of plasma polymers”, *Langmuir*, 10, 3887-3897, (1994).

Wang L. and Shen W., “Chemical and morphological stability of Aliquat 336/PVC membranes in membrane extraction: a preliminary study”, *Sep. Purif. Technol.*, 46, 51-62, (2005).

Weinelt F. and Schneider H.J., “Host-Guest Chemistry, 27. Mechanisms of Macrocyclic Genesis. The Condensation of Resorcinol with Aldehydes”, *J.Org. Chem.*, 56, 5527-5535. (1991).

Welz B., Sperling M., “*Atomic Absorption Spectrometry*”, 3rd Ed., Wiley - VCH Verlag GmbH, Weinheim, New York, (1999).

WHO, “*Guidelines for drinking-water quality*”, World Health organization, ISBN 92-4 154460, Geneva, (1993).

Winston Ho, W.S. and Sirkar K.K., *Membrane Handbook*, Chapman & Hall, New York. ISBN: 0-412-98871-2, (1992).

Witek-Krowiak, A., Szafran R. G. and Modelski S. “Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent”, *Desalination*, 265, 126-134, (2011).

Wolf J.R. and Strieder W., “Tortuosities for a random fiber bed: overlapping, parallel cylinders of several radii”, *J. Membr. Sci.*, 49, 103, (1990).

Wypych, G., *Handbook of plasticizers*, Chem.Tec Publishing, Canada, USA, (2004).

Yılmaz, A., Arslan, G., Tor, A., Akın, İ., “Selectively facilitated transport of Zn(II) through a novel polymer inclusion membrane containing Cyanex 272 as a carrier reagent”, *Desalination*, 277, 301-307, (2011^a).

Yılmaz A., “Dietilditiyokarbamet ile membran hazırlama ve metal taşıma için kullanılması”, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, (2011^b).

Zweifel, H., *Plastics Additives Handbook*, 5th Edition, Hanser Verlag, Munich, Germany, 1026-1107, (2000).

11. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ayşe UĞUR

Doğum Yeri ve Tarihi : 16.09.1980

Lisans Üniversite : Selçuk Üniversitesi

Y. Lisans Üniversite : Selçuk Üniversitesi

Elektronik posta : ayseugur@pau.edu.tr

İletişim Adresi : Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi

Yayın Listesi :

- Uğur A., Sener I., Höl A., Alpoğuz H.K. and Elçi L., “Facilitated Transport of Zn(II) and Cd(II) Ions Through Polymer Inclusion Membranes Immobilized With a Calix[4]resorcinarene Derivative, Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry, 51, 611-618 (2014).
- Gürbilek M., Kaya A., Topçu C., Aköz M. ve Ünaldı M., “Trans-9 18:1 Oktadekanoik Asit İzomerinin Sıçan Karaciğer Hücre Zarı Na⁺/K⁺ atpaz Enzim Aktivitesi ve Plazma Lipoproteinleri Üzerine Etkisi”, Türk Biyokimya Dergisi [Turkish Journal of Biochemistry-Turk J Biochem], 35 (2) ; 121127, (2010).
- Ahmetli, G., Kaya, A., Ozkececi, A., “Adhesion and Corrosion Resistance Properties of Modified Polystyrenes”, J Appl Pol Sci, 107, 3, 1373-1377 (2008).

Konferans listesi :

- Uğur A., Kaya A., Ayhan N. ve Alpoğuz H.K., Kaliks[4]resorsinaren Türevi İçeren Polimer İçerikli Membranlar Kullanılarak Cd(II) Metal Katyonunun Transport Kinetiğinin İncelenmesi”, IV. Fiziksel Kimya Kongresi, Denizli, (2014).
- Kaya A., Onaç C., Uğur A. ve Alpoğuz H.K., “Polimer İçerikli Membranlarda Cr(VI) Metal Katyonunun Taşınım Kinetiğinin İncelenmesi”, IV. Fiziksel Kimya Kongresi, Denizli, (2014).
- Uğur A. ve Alpoğuz H.K., “Polimerik İçerikli Membranlar Kullanılarak Zn Metal Katyonunun Taşınım Özelliklerinin İncelenmesi”, XIII. Ulusal Spektroskopi Kongresi, Burdur, (2013).
- Uğur A., Onaç C., Kaya A. ve Alpoğuz H.K., “Polimerik İçerikli Membranlar Kullanılarak Cr⁺⁶ Metal Katyonunun Kompleksometrik Yöntemle Taşınımı”, III. Fiziksel Kimya Kongresi, Balıkesir, (2012).
- Kaya A., Uğur A., Alpoğuz H.K. ve Yılmaz A., “Yığın Sıvı Membran Tekniği Kullanılarak Cr (VI) Metal Katyonunun Farklı Sıcaklıklardaki Taşınım Kinetiğinin İncelenmesi”, Uluslar arası Katılımlı 25.Ulusal Kimya Kongresi, Erzurum, (2011).
- Ahmetli,G., Kaya, A., Ozkececi, A., “Değişik Molekul Ağırlıklı Blok Polistirenlerin Asetik Anhidritle Acilasyonunun Araştırılması”, Poster sunum, FKP-60, XIX Ulusal Kimya Kongresi, Kuşadası, (2005).