

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİMER İÇERİKLİ MEMBRANLAR KULLANILARAK Cr(VI) METAL
KATYONUNUN TAŞINIMI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Canan ONAÇ**

Anabilim Dalı : KİMYA ANABİLİM DALI


Programı : Fizikokimya

Tez Danışmanı: Doç. Dr. H.Korkmaz ALPOĞUZ


OCAK 2013

YÜKSEK LİSANS TEZ ONAY FORMU


Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü 101429019 nolu öğrencisi Canan ONAÇ tarafından hazırlanan “POLİMER İÇERİKLİ MEMBRANLAR KULLANILARAK Cr(VI) METAL KATYONUNUN TAŞINIMI” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı : Doç. Dr. H. Korkmaz ALPOĞUZ (PAÜ) 

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Hüseyin BAĞ (PAÜ) 

Jüri Üyesi : Doç. Dr. Metin AK (PAÜ) 

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 09/01/2013 tarih ve ...01/10..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.


Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü
Prof. Dr. Nuri KOLŞUZ

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.

İmza

:



Öğrenci Adı Soyadı : Canan ONAÇ

ÖNSÖZ

Çalışmalarım sırasında ilgi ve desteğini esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım değerli hocam Sayın Doç. Dr. H.Korkmaz ALPOĞUZ'a saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarına katkılarından, sonsuz sabrından ve emeğinden dolayı Uzm. Ahmet KAYA'ya ve yardımlarından dolayı Prof.Dr. Yaşar Gök'e teşekkürlerimi sunarım.

Bana her konuda destek olan sevgili aileme, en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması 2012 FBE 023 no'lu Bilimsel Araştırma Projesi (BAP) ile desteklenmiştir.

Ocak 2013

Canan Onaç

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	x
SUMMARY	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı	3
1.2. Literatür Araştırması	3
2. MEMBRANLARIN TANIMI VE ÇEŞİTLERİ	8
2.1. Membranların Ayırmada Kullanılması	8
2.2. Membran Prosesleri	9
2.2.1. Mikrofiltrasyon	10
2.2.2. Ultrafiltrasyon	11
2.2.3. Nanofiltrasyon	12
2.2.4. Ters osmoz	12
2.2.5. Gaz ayırma	14
2.2.6. Pervaporasyon	14
2.2.7. Diyaliz	15
2.2.8. Elektrodializ	16
2.3. Sıvı Membranlar	17
2.3.1. Yığın sıvı membranlar (BLM)	19
2.3.2. Emülsiyon sıvı membranlar (ELM)	21
2.3.3. Destekli sıvı membranlar	22
2.3.1.1. Düz levhalı destekli sıvı membran	24
2.3.1.2. Boşluklu fiber destekli sıvı membran	24
2.4. Polimer İçerikli Membranlar (PIM)	26
2.4.1. Polimer içerikli membranlarda ara yüzey transport mekanizması...	27
2.4.2. Polimer içerikli membran sisteminin ana bileşenleri	29
2.4.1.1. PIM'lerin hazırlanmasında kullanılan temel polimerler	29
2.4.1.2. Taşıyıcılar	31
2.4.1.3. Plastikleştiriciler	35
Plastikleştiricilerin rolü	35
Plastikleştiricinin konsantrasyonu	36
Plastikleştiricinin viskozitesi	37
Dielektrik sabiti	37
2.4.1.4. Morfoloji	37
2.4.1.5. Geçirgenlik	39
2.4.1.6. Kararlılık	40
2.5. Polimerler	43
2.5.1. Tarihsel gelişim ve genel bilgi	43
2.5.2. Polimerlerin sınıflandırılması	43
2.6. Kalikserenler	45

2.7.Yüzey Karakterizasyonu Teknikleri.....	47
2.7.1.Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	47
2.7.2.Atomik kuvvet mikroskobu (AFM).....	48
2.8.Spektroskopik Teknikler.....	50
2.8.1.Ultraviyole spektroskopisi.....	52
2.8.1.1.Tek ışın demetli spektrofotometreler.....	52
2.8.1.2.Çift ışın demetli spektrofotometreler.....	53
2.9.FT-IR.....	54
2.10.Ağır Metaller.....	56
2.10.1.Ağır metallerin etkileri.....	58
2.10.1.1.Ağır metallerin topraktaki etkileri.....	58
2.10.1.2.Ağır metallerin sudaki etkileri.....	58
2.10.1.3.Ağır metallerin canlılara etkileri.....	58
2.10.2.Krom (Cr).....	59
3. MATERYAL VE METOT.....	62
3.1.Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	49
3.2.1,5-Difenil Karbazitin Hazırlanması.....	52
3.3.Tampon Çözeltinin Hazırlanması	54
3.4.Polimer İçerikli Membranın Hazırlanması	55
3.5.Kullanılan Cihazlar	57
3.6.Karıştırma Hızı Etkisi..	59
3.7.Deney Düzenegi	62
3.8.Polimer İçerikli Membran Transport Deneyleleri	66
3.9.Alınan Numunelerin Analizi.....	66
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR.....	69
4.1. Taşıyıcı Ligand Derişiminin Etkisi.....	74
4.2.Akseptör Fazın pH Etkisi.....	77
4.3.Donör Fazın Asit Etkisi.....	78
4.4.Plastikleştirici Miktarının Etkisi.....	79
4.5.Karıştırma Hızının Etkisi.....	81
4.6.Membran Kalınlığı.....	82
4.7.Membranın Kararlılığı.....	84
4.8.Yüzey Morfolojisi.....	86
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	92
KAYNAKLAR.....	94
ÖZGEÇMİŞ.....	110

SİMGELER ve KISALTMALAR

2-NPOE	: 2-Nitrofenil oktileter
a	: Akseptör faz
A	: Absorbans
A	: Membran yüzey alanı
A⁰	: Angstrom
AAS	: Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
BLM	: Yığın sıvı membran
C	: Başlangıç konsantrasyonu
C_i	: t anındaki konsantrasyon
CTA	: Selüloztriasetat
d	: Donör faz
d	: Transport uzaklığı
D	: Difüzyon katsayısı
DPC	: 1,5-Difenil karbazit
ELM	: Emüsyon sıvı membran
FT-IR	: Infrared Spektroskopisi
h	: Planck sabiti
J	: Akı hızı
k	: Hız sabiti
m	: Membran faz
MF	: Mikrofiltrasyon
NF	: Nanofiltrasyon
nm	: Nano metre
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
P	: Geçirgenlik katsayısı
pH	: Çözeltideki hidronyum iyonu molar konsantrasyonunun eksi logaritması (-log [H ⁺])
PIM	: Polimer içerikli sıvı membran
ppm	: Parts per million, mg/L veya µg/mL
RF	: Geri kazanma faktörü
rpm	: Parts per million, mg/L veya µg/mL
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SLM	: Destekli sıvı membran
t	: Zaman
TEM	: Geçirmeli Elektron Mikroskobu
µ	: Mikron
µm	: Mikrometre
Ra	: Pürüzlülük
UF	: Ultrafiltrasyon

TABLO LİSTESİ

2.1: Membran proseslerinin özellikleri.....	10
2.2: Mikrofiltrasyonun uygulama alanları	11
2.3: Ultrafiltrasyonun uygulama alanları.....	12
2.4: PIM’de çoğunlukla kullanılan üç polimerin fiziksel özellikleri.....	30
2.5: Literatürde çalışılan PIM taşıyıcıları.....	33-34
2.6: Çeşitli şartlarda sentezlenen PIM’lerin dayanıklılık süreleri.....	42
2.7: Krom elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	61
3.1: PIM deneylerinde kullanılan kimyasal maddeler ve formülleri.....	62
3.2: Farklı konsantrasyonlardaki potasyum dikromat çözeltilerinin absorban değerleri.....	67
3.3: Farklı zamanlardaki donör ve akseptör faz konsantrasyonları	69
3.4: $\ln(C/C_i) - t$ grafiği.....	71
3.5: Optimum (0.6 M) taşıyıcı konsantrasyonunda kinetik veriler.....	72
4.1: Farklı taşıyıcı konsantrasyonlardaki kinetik veriler.....	75
4.2: Akseptör fazın farklı pH’lardaki kinetik veriler.....	77
4.3: Donör fazdaki farklı asit türlerinin kinetik verileri.....	78
4.4: Farklı plastikleştirici (2-NPOE) miktarlarındaki kinetik veriler.....	80
4.5: Farklı karıştırma hızlarındaki kinetik veriler.....	82
4.6: Farklı CTA miktarlarındaki kinetik veriler.....	83
4.7: Membranın tekrar kullanımlarındaki kinetik veriler.....	85

ŞEKİL LİSTESİ

2.1: Osmoz olayının şematik gösterimi	13
2.2: Ters osmoz olayının şematik gösterimi	13
2.3: Pervaporasyon prosesinin şematik gösterimi.....	15
2.4: Diyaliz prosesinin şematik gösterimi	16
2.5: Elektrodializ birimin şematik gösterimi.....	16
2.6: Sıvı membran sisteminin şematik olarak gösterimi.....	18
2.7: Yığın (bulk) sıvı membranlar.....	20
2.8: (a) U Tüpü , (b) Eş Merkezli Halka.....	21
2.9: Emülsiyon sıvı membran.....	22
2.10: Destekli sıvı membran proseslerinin şematik gösterimi.....	23
2.11: Destekli sıvı membranlar için kullanılan deney düzeneği.....	25
2.12: PIM ve SLM’de deney düzeneği.....	27
2.13: PIM boyunca pozitif (M^+) veya negatif (M^-) yüklü karşılıklı transportun şematik gösterimi.....	28
2.14: Genellikle PIM’de kullanılan plastikleştiricilerin kimyasal yapıları.....	36
2.15: Kopolimerlerin yapılarına göre sınıflandırılması.....	44
2.16: Polimerlerin yapılarına göre sınıflandırılması.....	44
2.17: Halkalı tetramerin eldesi ve değişik yapı modelleri.....	46
2.18: Kaliks[n]arenler.....	47
2.19: AFM genel çalışma prensibi.....	49
2.20: Deneysel çalışmamızda kullanılan UV-Visible Spektrofotometresinin görüntüsü.....	54
2.21: Deneysel çalışmamızda kullanılan IR’nin görüntüsü.....	56
3.1: Taşıyıcı olarak kullanılan kaliks[4]aren türevinin yapısı.....	64
3.2: PIM deneyleri için kullanılan deney düzeneği şeması.....	65
3.3: PIM deneyleri için kullanılan deney düzeneği.....	65
3.4: Cr(VI) ile DPC arasındaki reaksiyon şeması.....	66
3.5: Farklı konsantrasyonlardaki potasyum dikromat çözeltisinin absorban-derişim grafiği.....	68
3.6: $\ln(C/C_0) - t$ grafiği.....	72
4.1: PIM’de ortak transporta ait transport mekanizması.....	73
4.2: Farklı taşıyıcı konsantrasyonlardaki $\ln(C/C_0)$ -t grafiği.....	75
4.3: Farklı taşıyıcı konsantrasyonlardaki RF-t grafiği.....	76
4.4: Donör fazdaki farklı asit türleri için P-J grafiği.....	79
4.5: Plastikleştirici miktarı (2-NPOE)-P grafiği.....	81
4.6: Karıştırma hızı-k grafiği.....	82
4.7: Membran kalınlığı-1/J grafiği.....	84
4.8: Deney tekrar sayısı-RF grafiği.....	85

4.9: CTA+2-NPOE membranına ait AFM görüntüsü.....	86
4.10: CTA+2-NPOE+ kaliks[4]aren membranına ait AFM görüntüsü.....	87
4.11: CTA+2-NPOE membranına ait temas açısı görüntüsü.....	88
4.12: CTA+2-NPOE+ kaliks[4]aren membranına ait temas açısı görüntüsü.....	89
4.13: CTA'nın moleköl yapısı.....	89
4.14: (a) kaliks[4]aren türevi taşıyıcısı, (b) CTA+2-NPOE, (c) CTA+2-NPOE+ kaliks[4]aren türevinin FT-IR spektrumları.....	91

ÖZET

POLİMER İÇERİKLİ MEMBRANLAR KULLANILARAK Cr(VI) METAL KATYONUNUN TAŞINIMI

Bu çalışma Cr(VI)'nın atık sulardan uzaklaştırılması için etkili yöntemler ortaya koymak amacıyla yapılmıştır. Taşıyıcı olarak kaliks[4]aren türevinin kullanıldığı polimer içerikli membranda, asidik donör fazdan pH 6'ya ayarlanmış asetik asit/amonyum asetat çözelti olan akseptör faza Cr(VI)'nın taşınımı için kullanılmıştır. Destek maddesi olarak selüloz triasetat (CTA) ve plastikleştirici olarak 2-NPOE ile oluşturulan polimer içerikli membran (PIM) boyunca Cr(VI) taşınımı sağlanmıştır. Hazırlanan PIM'ler temas açısı ölçümlerinin yanı sıra Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ve FT-IR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir.

PIM boyunca Cr(VI)'nın verimliliği membran fazdaki taşıyıcı konsantrasyonu etkisi, membrandaki plastikleştirici miktarı değişimi, akseptör fazın pH'ının yanı sıra membranın kalınlığı ve kararlılığı incelenmiştir. Hız sabiti (k), geçirgenlik katsayısı (P) ve akı (J) gibi kinetik parametreler hesaplanmıştır. Cr(VI)'nın taşıma verimliliği optimum koşullar altında 10. saat sonunda %98.61 olarak gözlemlenmiştir. Elde edilen sonuçlar PIM'in uzun süreli ayırma işlemleri için etkili ve PIM'in taşıma veriminin tekrarlanabilir olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Polimer içerikli membran, kaliks[4]aren, Cr(VI)'nın taşınımı, transport kinetikleri

SUMMARY

TRANSPORT OF Cr(VI) BY USING POLYMER INCLUSION MEMBRANES

This study was conducted to discover efficient methods for removing Cr(VI) from wastewater. A functionalized calix[4]arene carrier **1** in a PIM system was used to transport Cr(VI) from an acidic aqueous donor phase solution to an acceptor phase that contained an acetic acid/ammonium acetate solution at pH 6. The Cr(VI) passed through a PIM comprised of cellulose triacetate (CTA) as a support and 2-NPOE as a plasticizer. The prepared PIM was characterized with Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy and the Atomic Force Microscopy (AFM) techniques as well as with contact angle measurements.

The efficiency of Cr(VI) transport through the PIM was investigated by studying the effects of carrier concentration on the membrane phase as well as by measuring the amount of plasticizer in the membrane, the pH in the acceptor phase and the membrane's stability and thickness. The kinetic parameters were calculated as rate constant (k), permeability coefficient (P) and flux (J). The transport efficiency of Cr(VI) was observed to be 98.61% after 10 h under optimized conditions. The results suggest that the transport efficiency of the PIM was reproducible and that a PIM is effective for long-term separation processes.

Key Words: Polymer inclusion membrane; calix[4]arene; transport of Cr(VI), transport kinetics.

1. GİRİŞ

Hızlı endüstrileşmeden kaynaklanan toksik metallerin akarsulardaki artışı, dünya çapında çevresel problem haline gelmiştir (Bessbousse ve ark., 2010). Yeryüzü hızla artan nüfus artışının dolayısıyla gelişen teknolojinin ve sanayileşmenin getirdiği bir sorunla, çevre kirliliğiyle karşı karşıyadır. Çevre kirliliği ilk defa kentsel yaşamın başlaması sonucu ortaya çıkmış ve endüstriyel gelişmeye paralel olarak da artmıştır. Özellikle yirminci yüzyılın ikinci yarısında, nüfus artışıdaki hızlanmaya bağlı olarak artan çevre kirliliği, yaşam kaynaklarının daha fazla kirlenmesine neden olmuş ve sonuçta ekosistemin dengesinin bozulması giderek çok daha ciddi bir hal almıştır. Düzensiz şehirleşme, kontrolsüz nüfus artışı ve endüstrinin plansız gelişmesi sonucunda açığa çıkan ve kirliliğe neden olan maddelere atık denir. Bu atıklar, fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik özellikleri olan, girdikleri ortamın özelliklerini bozarak değişime uğratan katı, sıvı, gaz halindeki maddeler olarak tanımlanır. Sınıflandırılmaları ne olursa olsun, aralarında solunum, sindirim veya deri absorpsiyonu ile canlı bünyesine giren ve dışarı atılmayarak girdiği ortamda birikip uzun sürede kronik toksisite ve kanserojen etki gösteren, yeraltı ve yüzeysel suları kirletmemeleri için kesin önlem alınması gereken atıklar ise tehlikeli ve zararlı atıklar sınıfındadır. Bu sınıfa girenler arasında toksisitenin asıl kaynağını ağır metaller oluşturmaktadır. Bazı metaller canlılar için önemli olmasına rağmen belirli bir derişimden sonra canlı bünyesinde birikip toksik etki oluşturmaktadırlar. Bu nedenle özellikle düzenli olarak tüketildiğinden dolayı içme sularının ve yiyeceklerin içerebileceği maksimum konsantrasyon sınır değerleri sınırlandırılmıştır ve yasal kuruluşlar tarafından düzenli olarak kontrol edilmesi zorunludur. Yapılan araştırmalar sonucu; en yüksek yayınıma sahip olan ağır metalin kurşun, toksikolojik olarak en büyük hasara yol açan metalin kadmiyum, yaşamsal özellik göstermesine rağmen aldığı değeriğe göre kanserojen özellik gösteren ağır metalin krom olduğu belirlenmiştir (Kaya, 2008).

Toksik metal zehirlenmelerini ve çevre kirliliğini önlemek için bu toksik metal iyonlarının seçimli bir şekilde ayrılması gerekmektedir. Günümüzde ayırma ve saflaştırma teknolojisi ve prosesleri oldukça fazla önem kazanmıştır. Bu nedenle çevre kirliliğine, özellikle su kirliliğine yol açan ve endüstriyel uygulamalar açısından önemli bazı metallerin ve bileşiklerin uzaklaştırılması için çeşitli teknikler kullanılmaktadır. Kimyasal çöktürme, elektrodializ, iyon değiştirme, destilasyon, ters osmoz, solvent ekstraksiyon, ultrafiltrasyon ve sıvı membranlar bu tekniklerden bazılarıdır (Patterson, 1985, Neplenbroek ve ark., 1992). Bu tekniklerin kullanıldığı ayırma ve saflaştırma proseslerinde, toksik metallerin seçimli olarak ayrılması ve uzaklaştırılması çok önemlidir (Alpoğuz, 2002). Sıvı membranlar, seyreltik çözeltilerden farklı karakterdeki maddelerin ayrılması için etkili sistemler olması nedeniyle, ayırma teknolojisi ve saflaştırma proseslerinde çok önemlidir. Membran prosesleri öncelikli olarak ayırma amaçlı olmak üzere filtrasyon, konsantre etme ve saflaştırma için kullanılır. Sıvı membranlar son yıllarda özel kimyasal reaksiyonlarla yeni, seçici ve kararlı ayırma sistemleri geliştirmek amacıyla önemle üzerinde çalışılan konular arasında bulunmaktadır.

Endüstride ve analitik kimyada, farklı türlerden meydana gelen bir kompleks karışımından bir türün ayrılması çok önemlidir. Yukarıda belirtilen ayırma ve saflaştırma tekniklerinden olan solvent ekstraksiyon prosesi, sulu çözeltilerden metal iyonlarının geri kazanılması ve ayrılmasında çok yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu metotta, organik çözücülerin nispeten fazla miktarda kullanılması ve sık sık klorlanma olması karşılaşılan problemlerdendir (Safavi ve Shams, 1999). Bu nedenle günümüzde çok popüler bir bilim haline gelen membran teknolojisinin alternatif metotlarından biri olan sıvı membran tekniği çok fazla önem kazanmıştır. Sıvı membran prosesi, tek bir adımda ekstraksiyon ve ekstrakte edilen metal iyonlarının sökülmesi proseslerinden meydana geldiği için, çözücü ihtiyacını azaltmakta ve daha ekonomik olarak gerçekleşmektedir. Bu sebepten sıvı membran prosesleri dünyadaki birçok araştırmacının ilgisini çekmekte ve çeşitli metal iyonlarının ayrılması için oldukça fazla çalışma yapılmaktadır (Hiratani ve ark., 1997, Saito, 1993, Jonsson ve Mathiassan, 1992, Safavi ve Rastegarzadeh, 1995, Chaudry ve ark., 1996). Kaliksarenler, krown eterler ve kriptandlar gibi spesifik maddelerin özellikleri ortaya çıktıkça sıvı membran transport çalışmalarına ilgi artmıştır (Izatt ve ark., 1987). Sıvı

membran transport işlemleri oldukça seçimli ve verimli olduğu için, son zamanlarda endüstriyel alanlardaki kullanılabilirliği yoğun bir şekilde araştırılmaktadır (Kutlu, 2012).

1.1 Tezin Amacı

Çalışmanın amacı; başlı başına bir ayırma yöntemi olan sıvı membran tekniklerinden polimer içerikli membran tekniğini kullanarak Cr(VI) metal katyonunun ayrılmasını sağlamaktır. Cr(VI) metal katyonunun transport özellikleri incelenerek taşımanın sağlanmasında detaylı bir çalışma yapmak hedeflenmiştir. Ayrıca farklı parametrelerde (taşıyıcı ligand konsantrasyonu, donör faz konsantrasyonu, akseptör faz pH'ı, karıştırma hızı, plastikleştirici, kararlılık, yüzey karakterizasyonu etkileri) transport verimliliği incelenerek birbirleri ile kıyaslama yapılması amaçlanmıştır.

1.2 Literatür Araştırması

Lin Guo ve arkadaşları (2011), destek maddesi olarak PVDF (polivinil florit) ve taşıyıcı olarak Cyphos IL 104 (bis 2,4,4-trimetilpentil fosfinat) kullanarak polimer içerikli membran tekniğini kullanarak Cr(VI) nın taşınmasını gerçekleştirmişlerdir. Cr(VI) nın taşınımında membranın temas alanının etkisini, besleme fazındaki asit etkisini ve plastikleştirici etkisini inceleyip maksimum P değerini hesaplamışlardır.

Cezary A.Kozlowski ve arkadaşları (2005), destekli sıvı membran ile birlikte polimer içerikli membranlar kullanarak Cr(VI) taşınmasını çalışmışlardır. Tekrarlanan destekli sıvı membran ve polimer içerikli membran deneylerinde Cr(VI) metal katyonu etkili bir şekilde taşınmış ve Danesi'nin termodinamik modelini kullanılarak polimer içerikli membranın kararlılığını göstermişlerdir.

O.Keblache –Senhadji ve arkadaşları (2010), Aliquat 336 taşıyıcısıyla polimer içeren membran oluşturarak Cr(VI)'nın taşınmasını gerçekleştirmişlerdir. Bunun yanında çeşitli metal katyonlarının da (Ni(II), Zn(II), Cd(II) ve Cu(II)) taşınımını incelemişlerdir. En iyi seçiciliği Cr(VI) nın taşınmasında elde etmişlerdir.

W.Walkowiak ve arkadaşları (2004); polimer içerikli membran kullanarak asit klorit çözeltisinden Cr(VI), Zn(II) ve Cd(II) nin taşınmasını sağlamışlardır. Diğer

metallerin varlığında Cr(VI)'nın %99 oranında polimer içerikli membranla taşınmasını gerçekleştirmişlerdir.

Arous ve arkadaşları (2004); saf CTA membranlar ile hiç taşıyıcısız plastikleştirilmiş CTA membranlar ve farklı makrosiklik taşıyıcılar ile plastikleştirilmiş CTA membranlar arasında belirgin farklılıklar olduğunu belirtmişlerdir. Saf CTA membranların SEM görüntüleri için çok gözenekli polimer matriksinde alt mikrometre aralığında nispeten düzgün gözenek boyutu saptamışlardır. 2-NPOE plastikleştirici ilaveli membranlarda yoğun ve kaybolmuş gözenekler oluşmuştur. Makrosiklik taşıyıcıların eklendiğinde kolaylıkla ayrılan tabaka ile beraber ince bir film meydana gelmiştir. Dibenzo 18-crown-6 (DB18C6) taşıyıcı durumunda iken, iyi odaklı fibröz yapısı alt mikrometre büyüklüğünde SEM görüntüleri ile görüntülenmiştir.

Balasubramanian S. ve arkadaşları (1999); deri atık suyunda toplam kromun ICP-AES, FAAS ve UV-VIS spektrometresi metodlarıyla tayini gerçekleştirmişler ve bu üç metodu birbiriyle kıyaslamışlardır. UV- VIS spektrofotometresinin (1,5-diphenyl karbazit metotunun) deri atık suları için diğer iki metoda göre daha uygun olduğunu bulmuşlardır.

Benosmane N. ve arkadaşları (2009); yeni bir sentetik plastikleştirici olan 2-nitrofenil oktanat (2-NPOT) ve taşıyıcı olarak kaliks[4]resorcinaren türevleri ile selüloz triasetat (CTA) katkılı membran hazırlamışlardır. Sulu nitrat donör fazdan (0.01 M ve pH:5.5) Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) kolaylaştırılmış transportunu gerçekleştirmişler ve metal iyonlarının kolaylaştırılmış transportunda difüzyon mekanizmasının pH'a bağımlı itici güce dayandığını belirlemişlerdir. Ayrıca 2-NPOT içeren PIM'lerin kararlılığının daha fazla olduğunu ve Pb(II)'nin seçiciliğinin fazla olduğunu ortaya koymuşlardır.

Gherasim C.V.I. ve arkadaşları (2011); spesifik taşıyıcı olarak D₂EHPA ve PVC polimer matriksini içeren karışımı plastikleştirici kullanılmadan PIM hazırlamışlar, hazırlanan PIM atık sıvı matrislerinden Pb(II)'nin transportu ve ekstraksiyonunu incelemişlerdir. pH, faz kompozisyonu ve taşıyıcı bileşenin PIM'lere etkilerini, optimum membran geçirgenliğini ve transport akısının etkilerini araştırmışlardır. Deneyle, Pb(II) transportunun kolaylaştırılmış transport mekanizması olduğunu,

kaynak fazda Pb(II) 5.10^{-4} mol/L bileşiminde ilk akı değerinin $7.19 \mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$ bulmuşlardır. Optimal şartlarda elde edilen sonuçlar, hemen hemen tüm Pb(II) iyonlarının (yaklaşık %99'u) seyreltik kaynak çözeltilerden 180-200 dk'da geri kazanıldığını göstermiştir.

Gherrou ve arkadaşları (2005); dibenzo-18-crown-6, NPOE ve CTA'dan meydana gelen polimerik plastikleştirilmiş membran yapmışlardır. Cu(II) iyonunun transportuna membran bileşiminin etkisini araştırmışlardır. Elde edilen sonuçlardan difüzyon hızının membran kalınlığına bağlı olduğunu, taşıyıcı miktarının ve plastikleştiricinin membranda hayati bir rol oynadığını ve transportun membran bileşiminden oldukça fazla etkilendiğini ortaya koymuşlardır. Elde ettikleri membranı FTIR, X-ray, TGA ve SEM gibi teknikler kullanarak karakterize etmişlerdir.

Kozłowski ve arkadaşları (2009); radyoaktif olan ^{137}Cs , ^{90}Sr ve ^{60}Co 'ın atık sulardan uzaklaştırılmasının yanı sıra Cr(VI), Cd(II) ve Zn(II) gibi toksik metal iyonlarının asidik klorlü sulu ortamdan PIM ile transportunu çalışmışlardır. Destek maddesi olarak CTA ve plastikleştirici olarak o-nitrofenil pentil eter kullanılarak hazırlanan PIM'de anyonik metal türleri kompleksi için taşıyıcı olarak tri-n-oktilamin, katyonik metal türleri içinse dibenzo-21-crown-7, tersiyer bütil-dibenzo-21-crown-7 ve dinonilnaftalen sülfonik asid'i kullanmışlardır. Cr(VI)'nın çinko ve kadmiyum klorür iyonlarına göre daha seçici olarak uzaklaştırıldığını bulmuşlardır. Taşıyıcı olarak dinonilnaftalen sülfonik asit ve dibenzo-21-crown-7 karışımını kullandıklarında Cs(I)>Sr(II)>Co(II) şeklinde olan bir seçicilik elde etmişlerdir.

Mohapatra ve arkadaşları (2004); crown eter, NPOE ve CTA'dan oluşan PIM elde ederek Sr(II) iyonlarının sulu nitrathlı ortamdan transportunu çalışmışlardır. Transport üzerine membran kalınlığının etkisini, plastikleştirici türünün ve konsantrasyonunun etkisini ve donör fazın pH'sının etkisini incelemişlerdir. Sr(II) için seçicilik çalışması yaparak UO_2^+ , Zr_4^+ , Ce_3^+ , Nd_3^+ , Ru_3^+ , Pd_2^+ , Ba_2^+ ve Cs^+ metallerin içerisinde Sr(II) iyonunun 24 saatte yaklaşık olarak %70'inin seçimli olarak uzaklaştırılabildiğini bulmuşlardır.

Sakai ve arkadaşları (2010); tiyoürenin ekstraksiyonuna ve PIM ile gerçekleştirilen transportuna TOMA tuzlarını kullanarak CH_3COO^- , Cl^- , NO_3^- ve ClO_4^-

anyonlarının etkisini araştırmışlardır. Bu anyonların tiyoürenin transport hızına ve ekstraksiyonuna $\text{CH}_3\text{COO}^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{ClO}_4^-$ şeklinde etki ettiğini bulmuşlardır. Tiyoürenin transportu için donör ve akseptör faz çözeltilerinin ideal olduğunu varsayarak ve deneysel verileri kullanılarak matematiksel bir model de geliştirmişlerdir.

Ulewicz M. ve arkadaşları (2007); yaptıkları çalışmalarında taşıyıcı olarak kaliks[4] crown-6 türevlerini, destek maddesi olarak selüloz triasetat (CTA) kullanılarak polimer içerikli membranlardan Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının eşmolar miktarlarının yarışmalı transportu incelenmiştir. Metal katyonların transport sonuçları bazlar ile lewis asitlerinin kimyasal etkileşimi ile açıklanabileceğini belirtmişlerdir. Pb(II)/Zn(II) ve Pb(II)/Cd(II)'nin seçicilik katsayısındaki azalma, akseptör fazın hidroklorik asit konsantrasyonu artırdığını belirtmişlerdir. Ayrıca o-nitrofenil pentil eter (*o*-NPPE), o-nitrofenil oktil eter (*o*-NPOE) ve bis(2-etilhekzil)adipate (DOA) plastikleştiricilerinin polimer içeren membranlardan seçici iyon transportu üzerine etkisi incelenmiştir.

Alpoguz ve arkadaşları (2002); kloroformda kaliks[4]aren nitril türevleri taşıyıcılarını kullanarak yığın sıvı membrandan Hg(II)'nin transport kinetiğini incelemişlerdir. Membrandan giriş ve çıkış hız sabitlerinin sıcaklık ile arttığını belirlemişlerdir. Bulunan aktivasyon enerjisi değerleri ile membranlarda gerçekleşen transportun difüzyon kontrollü olduğunu belirlemişlerdir.

Yılmaz A. ve arkadaşları (2008), dikromat iyonlarının ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) *p*-tert-bütil kaliks[4]aren diokso oktil amit türevi taşıyıcısı kullanılarak yığın sıvı membranlar ile donör fazdan akseptör faza taşınımını çalışmışlardır. Donör ve akseptör faz pH'sı, kromat ve taşıyıcı ligand konsantrasyonları, karıştırma hızı ve çözücü türü gibi parametrelerin transport kinetiğine etkilerini incelemişlerdir. İki ard arda tersinmez birinci mertebeden ara yüzey reaksiyonları için kinetik parametreleri (k_1 , k_2 , R_m^{\max} , t_{\max} , J_a^{\max} , J_d^{\max}) hesaplamışlardır. Ayrıca aktivasyon enerjisi değerlerini, kompleksleşme reaksiyonu ve dekompleksleşme reaksiyonu için sırasıyla 16,89 ve 10,34 kJ/mol olarak bularak bu prosesin difüzyon kontrollü bir proses olduğunu belirtmişlerdir. Deneplerinde kullanılan *p*-tert-bütil kaliks[4]aren dioksa oktil amit türevinin Cr (VI) transportu için mükemmel bir taşıyıcı olduğunu vurgulamışlardır.

Ulewicz ve diğ. (2009) yaptıkları çalışmada imidazol azotiyo taç eterlerle katkılanmış selüloz triasetat membranlar ile Pb(II)'nin seçiciliğini araştırmışlardır. Bu amaçla polimer içeren membranlar (PIM) 18 üyeli azotiyo taç eter (1), 21 üyeli azotiyo taç eter (2) ve fenilimidazol azotiyo taç (3) ile katkılanılarak hazırlanmış bu membranlarla ve Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının sulu nitrat besleme fazından kolaylaştırılmış transportunu gerçekleştirmişlerdir.

Tian ve arkadaşları (2011), yaptıkları çalışmada ağır metal iyonlarının atık sudan adsorpsiyonu için selüloz asetat membranı hazırlamışlardır. Bu membran poli(metakrilik asit) (PMMA) ile yüzey modifikasyonu ve elektrokaplama ile hazırlanmıştır. Membranın morfolojisi ve aşu modifikasyonu SEM ve FTIR-ATR ile karakterize edilmiştir. Adsorpsiyonu yapılan iyonlar; Cu(II), Hg(II) ve Cd(II)'dir. Adsorpsiyon kapasitesinin sistemin başlangıç pH'sı ile arttığı tespit edilmiştir. Bu membran Hg(II) iyonu için daha çok adsorpsiyon seçiciliği göstermiştir. Bu durum adsorbanın $-COO^-$ gruplarının Hg(II) iyonu ile daha güçlü kompleks oluşturmaya bağlanmışır. Ayrıca başlangıç konsantrasyonunun artması ile de bütün metaller için adsorpsiyonun arttığı gözlenmiştir.

Gerçekleştirdiğimiz çalışmamızda çevre ve insan sağlığı için büyük zararları olan ağır metallerden krom üzerinde çalışılması planlanmıştır. Kromun, özellikle Cr(III)'e göre potansiyel toksik özellik gösteren Cr(VI)'nın sulu ortamlardan etkin ve verimli olarak ayrılmasının sağlanması amaçlanmıştır. Bu sebeple sıvı membran tekniklerinden biri olan polimer içerikli membranların, yüksek verimliliği ve seçiciliği, hızlı transportu ve uzun süreli kararlılığından dolayı çalışmamızda Cr(VI)'nın taşınımı bu yöntemle gerçekleştirilmiştir.

2. MEMBRANLARIN TANIMI VE ÇEŞİTLERİ

Membranlar, kendine bir yürütücü kuvvet uygulandığında fiziksel ve kimyasal özelliklerin bir fonksiyonu olarak çözelti içindeki bazı türleri ayırma yeteneğine sahip ince bir film tabakasıdır (Wehiua, 2003).

Membranlar genel olarak,

- Katı membranlar
- Sıvı Membranlar
- Gaz Membranlar olarak sınıflandırılmaktadır.

2.1 Membranların Ayırmada Kullanılması

Membran kullanımının genel olarak saflaştırma, deriştirme ve fraksiyonlara ayırma gibi 3 farklı amacı vardır ve sanayide birçok kullanım alanına sahiptir.

- Deriştirme işlemiyle düşük derişimli çözeltilerden çözücü uzaklaştırılarak istenen çözeltilerin derişimi artırılır.

- Saflaştırma işlemiyle bileşendeki safsızlıklar uzaklaştırılır.

- Fraksiyonlara ayırma işlemiyle karışım iki ya da daha fazla istenen bileşenlerine ayrılır.

Membran proseslerinde üç faz vardır. Bunlar; besleme, süzüntü (permeat) ve konsantre (retentant) kısımlardır. Ayırma işlemi, besleme fazındaki bir bileşenin membran tarafından belli oranda tutulmasıdır. Membrandan geçen kısma süzüntü, geçemeyen kısma ise konsantre denilmektedir. Konsantre kısım derişik bir çözeltili halinde iken süzüntü kısmı genellikle temiz bileşendir.

Membran teknolojisinin diğer ayırma işlemlerine göre üstünlükleri şöyle sıralanabilir:

- Enerji tasarrufu sağlanır.
- Ayırma işleminde süreklilik vardır.
- Maliyeti gün geçtikçe düşmektedir.
- Kullanılan ekipmanların basitliği ve işletim kolaylığı vardır.
- Membran özellikleri değişkendir, ayarlanabilir
- Katkı gerektirmez.
- Membran prosesleri diğer proseslerle kolayca birleştirilebilir.
- Ölçekleme kademelendirme kolaydır.

Dezavantajları ise,

- Membran yüzeyinde birikim olması,
- Membranların kısa ömürlü olmaları,
- Düşük seçicilik göstermesi olarak sıralanabilir.

Membran sistemleri damıtma, adsorpsiyon, absorpsiyon, ekstraksiyon gibi geleneksel ayırma tekniklerine alternatif teşkil edebilen bir ayırma teknolojisidir. Bütün membran proseslerinde anahtar faktör ayırma aracı olarak kullanılan membrandır (Salt ve Dinçer, 2006, Kaya, 2007).

2.2 Membran Prosesleri

En yaygın kullanılan bazı membran ayırma işlemleri;

- Mikrofiltrasyon
- Ultrafiltrasyon
- Nanofiltrasyon
- Ters Osmoz (Hiperfiltrasyon)
- Gaz Ayırma
- Pervaporasyon
- Diyaliz
- Elektrodializ

Membranlarda ayırma işlemi; membranın fiziksel ve kimyasal özellikleri ile ilgilidir. Ayrıca basınç farkı, kimyasal potansiyel farkı, elektriksel potansiyel farkı ve sıcaklık farkı gibi parametrelerin bir veya birkaçının birleşimiyle oluşan itici güçle gerçekleşmektedir.

Tablo 2.1 : Membran proseslerinin özellikleri (Yalçın, 2008).

Proses	İtici Güç	Süzünt	Tutulan
Osmoz	Kimyasal Potansiyel	Çözünenler, su	Su
Diyaliz	Konsantrasyon farkı	Büyük moleküller su	Küçük moleküller, su
Mikrofiltrasyon	Basınç	Asılı parçacıklar, su	Çözünmüş sıvılar su
Ultrafiltrasyon	Basınç	Büyük moleküller, su	Küçük moleküller su
Nanofiltrasyon	Basınç	Küçük moleküller, divalent tuzlar, çözünmüş asitler, su	Monovalent iyonlar, çözünmemiş asitler, su
Ters osmoz	Basınç	Tüm çözünenler, su	Su
Elektrodializ	Voltaj / akım	İyonik olmayan çözünenler, su	İyonik çözünenler, su
Pervaporasyon	Basınç	Uçucu olmayan moleküller, su	Uçucu küçük moleküller, su

2.2.1 Mikrofiltrasyon

Mikrofiltrasyon (MF) yürütücü kuvveti basınç olan proseslerden biridir. MF’de boyutu 0.1’ den 20 µm’ye kadar olan moleküller membran tarafından tutulurlar. Çoğunlukla turbüler ve kapiler membran modülleri tercih edilir. Ayırma mekanizması, boyut farklılığına dayanır. MF uygulamalarında, membran direnci düşük olduğu için 0 – 2 bar basınç farkı arasında işletilir. MF’de akım, membran yüzeyine uygulanmakta membrandan geçmeyen konsantre kısım membran yüzeyinde birikmektedir. Zamanla membran yüzeyinde oluşan direnç artmaktadır. MF’ de karşılaşılan en büyük problem zamanla akıda meydana gelen azalmadır. Membran malzemesi olarak polimer ve seramiklerin kullanıldığı MF’de ayırma prensibi elek mekanizmasıdır. MF, fermentasyon ürünlerinden mikroorganizmaları uzaklaştırmak için kullanılabilirdiği gibi, kolloidler, yağ molekülleri ve hücreler gibi

heterojen dağılmış parçacıkları da ayrıştırabilir. MF genelde permeat akımının ürün olarak elde edildiği bir saflaştırma işlemi olmakla birlikte süspansiyonların deriştirilmesinde kullanılmaktadır (Singh, 1998, Fried, 2003, Cheremisinof, 2002, Koyuncu, 2001, Kaya, 2007).

Tablo 2.2 : Mikrofiltrasyonun uygulama alanları (Yalçın, 2008).

Alan	Uygulama
Fermantasyon	Sıvı ve gazlarda mikroparçacıkların uzaklaştırılması ve sterilasyonu
Tıp	Transfüzyon filtre seti, serum ayırma, cerrahi suyunun saflaştırılması
Elektronik	Ultra saf sudan mikro parçacıkların uzaklaştırılması, kimyasal madde ve çözücülerin saflaştırılması
Gıda ve içecek	Bitkisel yağların saflaştırılması, içeceklerin saflaştırılması
Diğer	Yağlar ve çözücülerden mikroparçacık uzaklaştırılması, ev kullanımı için su saflaştırıcı veya nükleer reaktörden yoğunlaşmış suyun saflaştırılması

2.2.2 Ultrafiltrasyon

Ultrafiltrasyon, düşük basınç altında büyüklüklerine göre seçilmiş maddelerin ayrılmasıdır (Url-1). Membran filtrelerle yapılan bu filtrasyonda, moleküllerin boyut, biçim ve/veya yüklerine göre ayrılmaları sağlanır. Ayrımı yapılacak molekülleri içeren çözelti dışarıdan oluşturulan bir kuvvetle yarı geçirgen bir zardan geçmeye zorlanır (Url-2). Membran boyunca kütle akışını sağlayan itici güç basınçtır. UF'nin ilaç ve gıda endüstrisi, fabrika atık sularının arıtılması ve değerlendirilmesinde, meyve suyu ve süt üretiminde uygulamaları mevcuttur (Cheremisinoff, 2002, Singh, 1998, Kaya, 2007).

Tablo 2.3 : Ultrafiltrasyonun uygulama alanları (Yalçın, 2008).

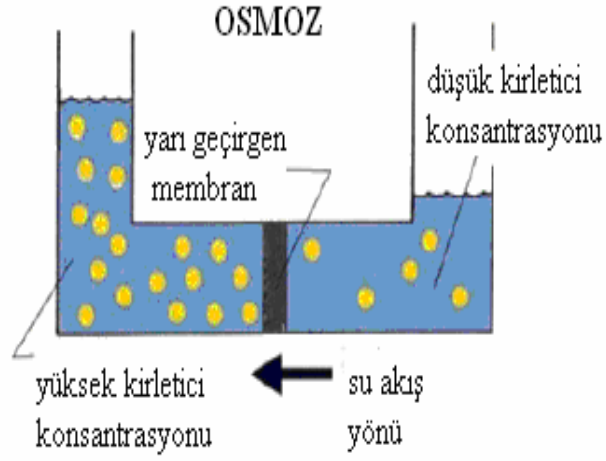
Alan	Uygulama
Fermantasyon	Pirojen serbest su veya sterilize su üretimi, enzimlerin konsantre hale getirilmesi veya saflaştırılması, aşuların saflaştırılması fermantasyon ile elde edilen likörlerin saflaştırılması
Elektronik	Ultra saf su
Gıda ve İçecek	Meyve sularının berraklaştırılması
Otomotiv	Elektrodepozisyon boyutlarının geri kazanımı
Kimyasal	Kolloidal veya emülsiyon maddelerin saflaştırılması
Tip	Hemodiyaliz (suni böbrek) uygulamaları

2.2.3 Nanofiltrasyon

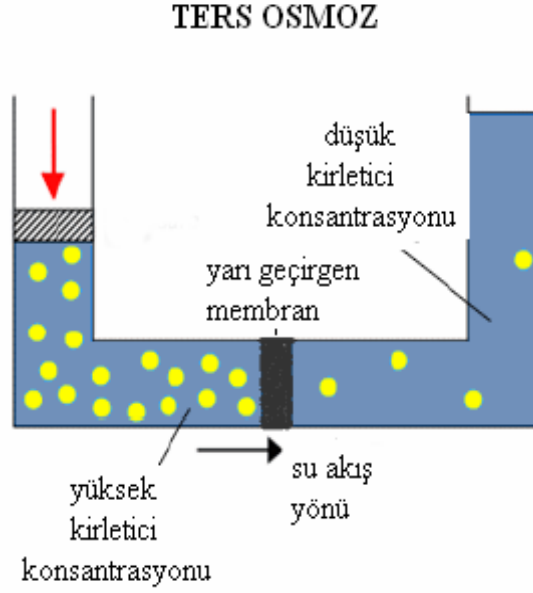
Ters osmoz ve UF membran boyutları arasında gözenek boyutuna sahip membranlar nanofiltrasyon (NF) membranlar (gözenek boyutu 0.002 µm) olarak adlandırılırlar. Genellikle 200'den büyük molekül ağırlığına sahip organiklerin (laktoz, sukroz ve glikoz gibi) karışımdan uzaklaştırılmasında uygundur. NF prosesinde membran, şeker ve bazı multivalent tuzları (MgSO₄ gibi) tutar, ancak çoğu monovalent tuzu (NaCl gibi) geçirir. NF membran uygulamaları; suyun demineralizasyonu, kalsiyum ve magnezyum gibi iyonların tutularak suyun yumuşatılması, atık sulardaki TOC (toplam organik bileşenlerin) seviyesinin düşürülmesi, ağır metallerin uzaklaştırılmasını kapsar (Singh, 1998, Cheremisinof, 2002, Kaya, 2007).

2.2.4 Ters osmoz

Yarı geçirgen bir membrandan çözünen maddenin konsantrasyonunun küçük olduğu yerden çözünen maddenin konsantrasyonunun büyük olduğu yere her iki tarafındaki kimyasal potansiyel eşit oluncaya kadar su geçişinin meydana geldiği doğal bir olaydır. Meydana gelen bu dengede membranın her iki tarafındaki basınç farkı da osmotik basınç farkına eşittir. Suyun akış yönünü ters çevirmek için osmotik basınç farkından daha büyük bir basınç uyguladığımızda doğal olarak çözeltiden suyun ayrımı gerçekleşir. Bu olaya ise ters osmoz denir ve ayrıca hiperfiltrasyon olarak da adlandırılır (Ho ve ark, 2001, Mulder, 1996).



Şekil 2.1 : Osmoz olayının şematik gösterimi (Kaya, 2007).



Şekil 2.2 : Ters osmoz olayının şematik gösterimi (Kaya, 2007).

Polimerik membranın kullanıldığı ters osmoz uygulama alanları;

- Deniz suyundan su eldesi,
- Ultra saf su eldesi (elektronik endüstrisi),
- Meyve suyu, şeker, süt konsantrasyonu (gıda endüstrisi),
- Atık su muamelesidir.

Ters osmoz prosesi 3 farklı türde sınıflandırılmaktadır. Birincisi yüksek basınçlı ters osmoz, ikincisi düşük basınçlı ters osmoz ve üçüncüsü nanofiltrasyondur. Yüksek basınçlı ve düşük basınçlı ters osmoz prosesleri inorganik bileşiklerin yüksek oranda reddedilmesi ve düşük molekül ağırlıklı organik bileşiklerin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Organik bileşiklerin uzaklaştırılması daha çok polimer yapısındaki membranın yapısı, türü ve membran ile çözünen madde arasındaki etkileşime bağlıdır (Ho ve ark., 2001).

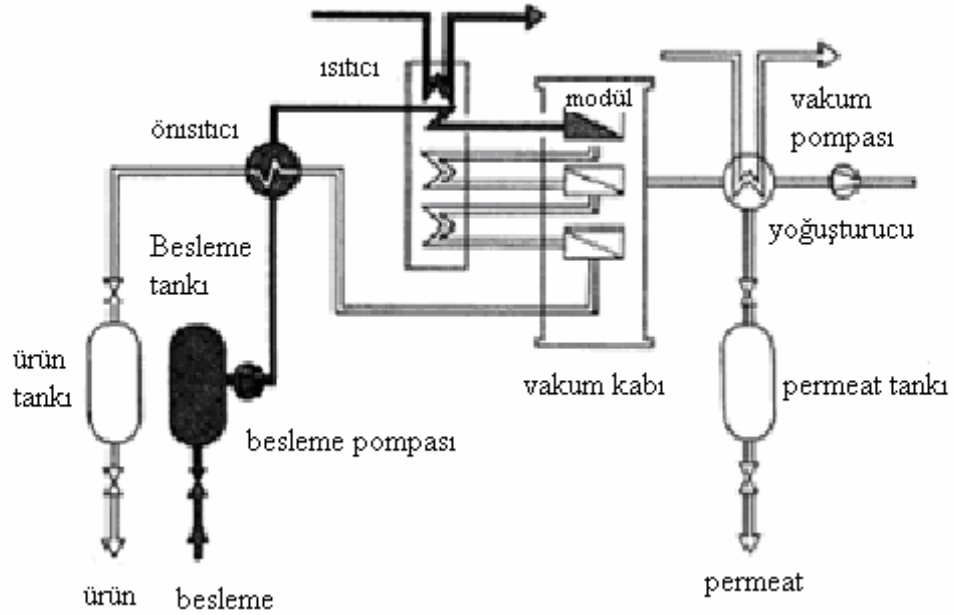
2.2.5. Gaz ayırma

Bir gazın polimerdeki geçirgenliği, genellikle gazın boyutunun küçülmesi ve gazın çözünlülüğünün yükselmesi ile artar. Akı ve seçicilik temelinde membranlar gözenekli, gözeneksiz ve asimetric olarak sınıflandırılabilir. Gözenekli membranlarla gaz ayırımı yüksek akı ve düşük seçicilik verirken, gözeneksiz membranlar düşük akı ve yüksek seçicilik verir. Gözeneksiz membranların en büyük avantajı, permeantların boyutları aynı olsa bile membrandaki çözünlülükleri farklıysa ayrılabilmesidir. Asimetric membranlar ise ince bir ayırıcı üst tabaka ve çok daha kalın bir fiziksel destek tabakasından oluşur (Borchardt, 2003). Membran kullanımı ile gaz ayırmada, membran girişine basınç uygulanması ile gaz karışımındaki bileşenlerden biri membrandan geçer ve ayırma gerçekleşir (Hilmioğlu, 2004). Genellikle ince film kompozit polimerik membranlar kullanarak havadan oksijen veya azot ayrılması (silikon kauçuk, polisülfon, etilselüloz, polianilin membranlar), hidrokarbonlardan CO₂ ve H₂S ayrılması (selüloz asetat, polisülfon, polieterimid membranlar), havadan hidrokarbon buharlarının ayrılması (silikon kauçuk membranlar), CH₄ veya NH₃'den H₂ ayrılması (polisulfon membranlar) gibi uygulamalar mevcuttur (Cassano ve ark., 2006, Fried, 2003, Pandey and Chauhan, 2001, Degreve ve ark., 2001).

2.2.6. Pervaporasyon

Ayrılması zor veya geleneksel ayırma işlemleriyle fazla enerji maliyeti gerektiren organik-su veya organik-organik karışımların ayrılmasında veya bu karışımlardan bazı bileşenlerin geri kazanımında kullanılan bir ayırma aracıdır. Polimerik membran kullanımıyla gerçekleşen ayırma, membrandan geçen karışımın bileşenlerinin geçiş hızıyla ilgilidir (Feng ve Huang, 1997, Zhang ve Drioli, 1995). Bu yüzden kaynama noktası yakın olan bileşenlerin bulunduğu karışımların ayrılması, destilasyon veya

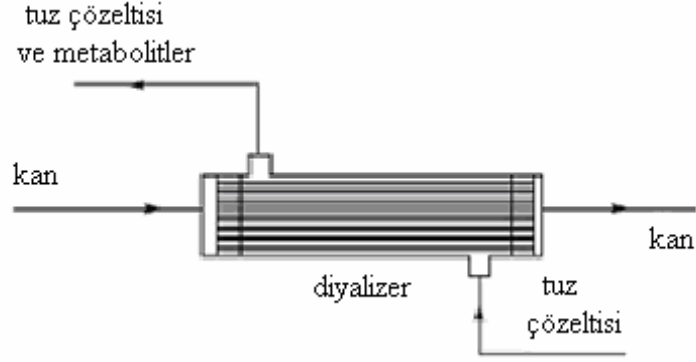
diğer ayırma işlemleriyle ayrılması güç olan karışımların ayrılmasını mümkün kılar (Salt ve ark., 2005, Athayde ve ark., 1997, Usanmaz, 2007).



Şekil 2.3 : Pervaporasyon prosesinin şematik gösterimi (Richardson ve ark., 2002).

2.2.7 Diyaliz

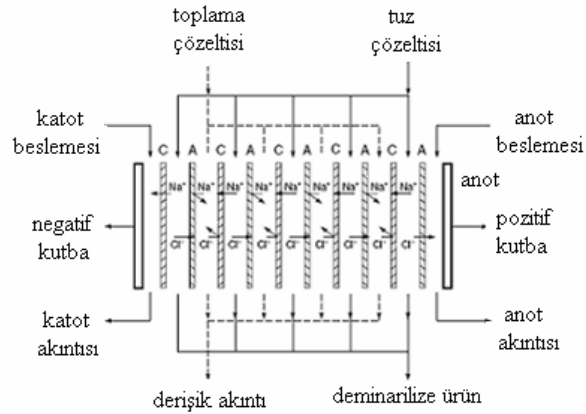
Diyaliz, böbrek yetersizliği olan hastalardaki kandan toksik maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Şekil de verilen diyalizöre izotonik tuz çözeltisi diyalizör liflerinin dışından ters akımla pompalanırken, kan liflerin merkezinden pompalanır. Böylece kandaki toksik maddeler ve üre tuz çözeltisine geçer. Ayırma için itici güç derişim farkıdır. İşlem oldukça yavaştır ve gerekli miktarda toksik maddenin uzaklaştırılması birkaç saatte gerçekleşir. Diyalizle ayırmalar belirli şartlar altında çözünen ve membran arasındaki yüklerin geri itilmesi ile gerçekleşebilir. Buna Donnan diyalizi adı verilir. Donan diyalizi membranların belirli yüklü iyonların geçişini engellemesi esasına dayanır (Baker, 2004, Fried, 2003).



Şekil 2.4 : Diyaliz prosesinin şematik gösterimi (Baker, 2004).

2.2.8 Elektrodyaliz

Elektrodyalizde iyonlar elektriksel itici kuvvetin etkisiyle çözeltilerden ve membranlardan taşınırlar. Elektrodyaliz, tuzlu ve acı sudan içilebilir su elde edilmesi, meyve sularının asitliğinin giderilmesi, pH kontrolü, ağır metal geri kazanımı gibi alanlarda kullanılmaktadır (Baker, 2004, Paul ve Sikdar, 1998).



Şekil 2.5 : Elektrodyaliz biriminin şematik gösterimi (Baker 2004).

Elektrodyalizde iyonlar elektriksel itici kuvvetin etkisiyle çözeltilerden ve membranlardan aktarılırlar. Günümüzde elektrodyalizler, en genel kullanımı ile elektriksel alan ve iyon değiştirici membranlar vasıtasıyla sisteme beslenen sulu elektrolit çözeltisinin, yüksek tuz oranlı suya ve tuzu giderilmiş suya ayrılmasında kullanılan elektrolitik bir proses olarak nitelendirilebilir. Elektrodyalizler, tuzlu ve acı sudan içilebilir su elde edilmesi, meyve sularının asitliğinin giderilmesi, pH

kontrolü ve ağır metal geri kazanımı, klor-alkali tesislerinde kostik soda üretimi gibi alanlarda kullanılmaktadır (Baker, 2004, Paul ve Sikdar, 1998).

2.3 Sıvı Membranlar

Sıvı membranlar üzerine ilk araştırmalar 1902 yılında Nernst ve Riesevelt tarafından yapılmıştır. 1968'de N.N.Li sıvı membran prosesini hidrokarbonların ayrılmasında kullanmıştır (N.N Li, 1968). Sıvı membran sistemlerinin esası; iki homojen ve birbiri içinde tamamen karışabilen sıvıların (akseptör ve donör fazları), üçüncü bir sıvı veya polimer membran (membran fazı) ile ayrılmasıyla oluşmuş sistemlerdir. Bu ayırıcı sıvı, diğer iki sıvı içinde çözünmeyen ve karışamayan bir sıvıdır (Puvvada, 1999).

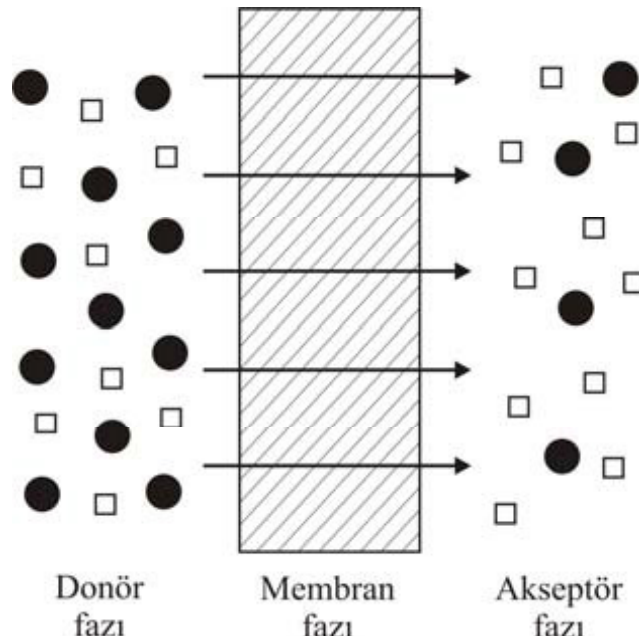
Sıvı membranlar son yıllarda özel kimyasal reaksiyonlarla yeni, seçici ve kararlı ayırma sistemleri geliştirmek amacıyla, önemle üzerinde çalışılan konular arasında bulunmaktadır. Sıvı membran proseslerinin esası şöyle açıklanabilir; iki homojen ve birbiri içinde tamamen karışabilen sıvıların (sıyırma: (S) ve besleme: (B) çözeltileri), üçüncü bir sıvı ile ayrılmasıdır. Bu ayırıcı sıvı, diğer iki sıvı içinde çözünmeyen ve karışmayan bir sıvı olup, membran fazı (M) oluşturur (D.L Gefvert, 1989, Puvvada, G.V.K.,1999).

Bir maddenin, belirli pH ve konsantrasyondaki sıvı bir çözeltilen meydana gelen donör fazdan, kompleks yapıcı bir bileşiğin bulunduğu organik faza ekstraksiyonu ve daha sonra farklı pH'daki akseptör faza taşınarak aktarılması olayı taşıyıcı mekanizmalı membran transport işlemi olarak bilinmektedir. Uygun bir organik çözücüde çözülmüş herhangi bir bileşikten oluşan organik çözeltili membran faz olarak ve membran fazındaki bileşik ise taşıyıcı olarak isimlendirilmektedir. Genellikle taşıyıcı olarak makromoleküler bileşikler kullanılmaktadır (Kaya, 2008). Sıvı membran prosesinde, sistemin bütün bileşenlerinin optimal duruma getirilmesi (sıyırma ve besleme fazı türleri ve konsantrasyonları, sıcaklık, karıştırma hızları, taşıyıcı türü ve konsantrasyonu, pH gibi) madde taşınımında yüksek seçicilik seviyesine ulaşılmasını sağlar (D.L Gefvert, 1989).

Sıvı membran sistemleri özellikle; hidrokarbonların ayrılmasında, alkali ve toprak alkali metallerin ayrılmasında, eser elementler ve radyoaktif maddelerin tutulmasında, değerli metallerin geriye kazanılmasında, toksik maddelerin

giderilmesinde, biyoteknolojide ve tıbbi uygulamalarda kullanılabilir (Puvvada, G.V.K., 1999).

Membran, yarı geçirgen bir engel olarak düşünülebilir. İki sulu faz arasında yerleştirildiğinde bir bileşen, membran içerisinde yüksek konsantrasyonlu bir ortamdan düşük konsantrasyonlu diğer ortama difüzyon prosesiyle taşınabilir. Bununla beraber bir bileşenin, sistemdeki ikinci bir bileşenin mevcut konsantrasyon gradiyentinin bir sonucu olarak kendi konsantrasyon gradiyentine karşı bir membran içerisinde geçebileceği bilinmektedir (çifte taşınım) (Greenwood, 1963).



Şekil 2.6 : Sıvı membran sisteminin şematik olarak gösterimi

(Usanmaz, 2007).

Kalikserenler, crown eterler, kriptandlar gibi spesifik maddelerin özellikleri ortaya çıktıkça sıvı membran transport çalışmalarına ilgi artmıştır (Izatt ve ark.,1987).

Sıvı membran prosesinin solvent ekstraksiyonuna göre üstünlükleri ve potansiyel avantajları şöyle sıralanabilir (Wright ve Roffman, 1976).

- a) Yüksek ayırma faktörleri
- b) Katı membranlara göre daha yüksek kütle alanları
- c) Çok yüksek seçicilik

- d) Düşük konsantrasyondan yüksek konsantrasyona ayırma ve zenginleştirme
- e) Pahalı ekstraktanların kullanılmaması
- f) Yüksek besleme/çözücü hacim oranları
- g) Askıda katı madde içeren çözeltilerin işlenebilmesi
- h) Ölçeklendirme kolaylığı
- i) Düşük sermaye ve işletme maliyeti

Sıvı membranlar uygulama şekillerine göre 4 kısma ayrılabilirler ve bunlar aşağıda belirtilmiştir.

- Yığın sıvı membran (BLM)
- Emülsiyon tipi sıvı membran (EML)
- Destekli sıvı membran (SLM)
- Polimer içerikli sıvı membran (PIM)

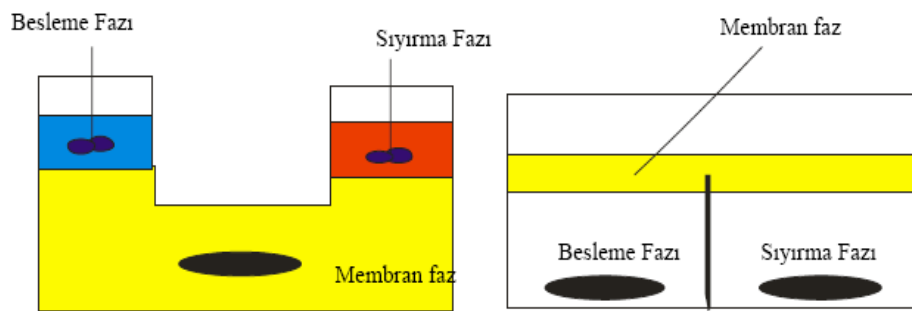
2.3.1 Yığın sıvı membranlar (BLM)

Yığın sıvı membranlar, donör ve akseptör fazları ile bunları ayıran organik membran fazdan oluşmaktadır. Sıvı membranlar ekstraksiyon ve geri ekstraksiyon işlemlerini tek kademede gerçekleştirebilmektedir. (Draxler ve ark., 1988, Ho ve Poddar, 2001, Chakraborty ve ark., 2003). Yığın sıvı membran çalışmalarında farklı düzenekler kullanılmıştır. Bunların tasarlanmasında ana faktör dönör, akseptör ve membran fazlarının yoğunluklarıdır. En basit kütle transfer hücresi Schulman köprüsü olarak isimlendirilir (Izatt ve ark., 1986). Bu sistemlerde membran fazını içeren ortak bir bölüm ve sıvıların karışmasını önleyen bir bariyerle birbirinden ayrılmış donör ve akseptör faz çözeltileri bulunmaktadır. Membran fazı diğer iki sıvıyla temas halindedir ve bunların arasındaki taşınımı sağlar. Donör ve akseptör fazların karışmasını engelleyecek bir hızda belirli bir faz veya bütün fazlar karıştırılır (Usanmaz, 2007). Bir diğer yığın tipi membran U-tüpü hücrelidir (Kolthoff ve Elwing, 1961). Diğer bir bulk tipi membranda “eş merkezli halka” olarak adlandırılır (Hildebrand ve ark., 1953 ve Gastinger, 1953). Hepsinde de, karıştırma hızı önemlidir (Klein, 1975, Eyupoglu, 2007).

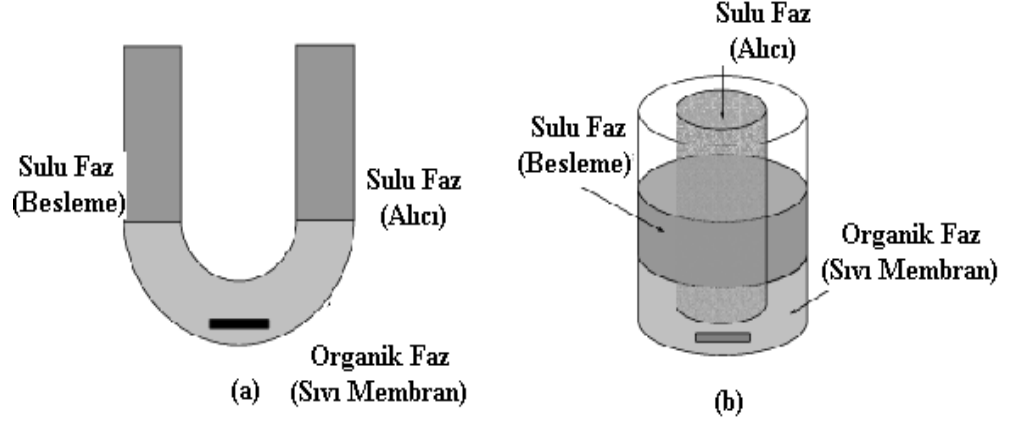
Sıvı membran sistemleri özellikle; hidrokarbonların, alkali ile toprak alkali metallerin ayrılmasında, eser elementler ve radyoaktif maddelerin tutulmasında, değerli veya toksik metallerin kazanılmasında veya giderilmesinde, biyoteknolojide, tıbbi uygulamalarda kullanılabilir durumdadır.

Taşıyıcı madde içeren ve membran fazı oluşturan organik sıvı, bozunmayan ve zararsız bir yapıya sahip olmalıdır. İçerdiği taşıyıcı ise tutulması istenilen madde için yüksek seçicilikte olmalıdır. Bu amaçla özel taşıyıcılar sentezlenmesi mümkündür (Usanmaz, 2007). Yığın sıvı membranların kullanılabilirliği, bunların uygulanmasında az miktarda maddeye ihtiyaç duyulmasından kaynaklanmaktadır. Böylece pahalı taşıyıcıların denenmesine imkân verir ve temel transport prensiplerinin belirlenmesini sağlar. Bu sistemlerin kurulmasının basit olması ve kolay kontrol edilmesi nedeniyle laboratuvar çalışmalarında tercih edilir. Yığın sıvı membran sistemleri aynı zamanda ucuz olması açısından da avantajlıdır. Bununla birlikte düşük ara yüzeye sahip olması, bu yöntemin laboratuvar kullanımıyla sınırlı kalmasına sebep olmuştur (Izatt ve ark., 1986).

Yığın sıvı membran sistemlerinde taşıma hızı ara yüzey alanının artırılması ve membran kalınlığının azaltılmasıyla artar. Yığın sıvı membranlar bu iki şartı tam olarak sağlayamazlar. Karıştırma bu sorunun üstesinden gelmek kısmen mümkündür. Böylece çözülmüş madde derişiminde homojenlik sağlanır ve sınır tabakaların kalınlığı en aza indirgenmiş olur (Chrisstoffels ve ark., 1995).



Şekil 2.7 : Yığın (bulk) sıvı membranlar (Eyupoglu, 2007).



Şekil 2.8 : (a) U Tüpü , (b) Eş Merkezli Halka

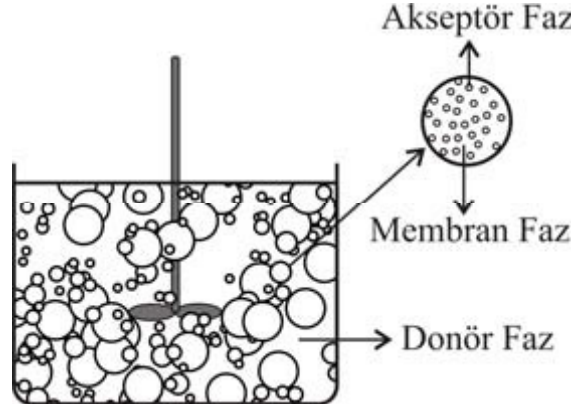
2.3.2 Emülsiyon sıvı membranlar (ELM)

1968 yılında Norman Li tarafından keşfedilen emülsiyon sıvı membran ayırma sistemi üç fazdan oluşan bir sistemdir. Bu fazlar dış, membran ve iç fazlardır (Wan ve Zhang, 2002). Dış faz (donör faz) ekstrakte edilecek olan çözünmüş maddeyi içermektedir. Membran faz fiziksel olarak dış ve iç fazları ayırmakta olup emülsiyon kararlılığını korumak için bir yüzey aktif madde içermektedir (Devulapalli ve Jones, 1999). İç faz ise akseptör fazı oluşturmaktadır. Emülsiyon sıvı membran sistemleri gerçekte çoklu emülsiyonlar olup, su-yağ-su ve yağ-su-yağ şeklinde tasarlanabilmektedirler. Su-yağ-su sisteminde iki fazı ayıran yağ fazı sıvı membran görevini üstlenirken yağ-su-yağ sisteminde ise iki yağ fazını ayıran su fazı membran görevini üstlenmektedir. Su-yağ-su çoklu emülsiyonunda, yağ kürecikleri küçük su küreciklerini içermektedir ve yağ kürecikleri kendi başlarına sürekli su fazında dağılmaktadırlar. Yağ-su-yağ çoklu emülsiyonları diğer taraftan büyük su kürecikleri içinde tutulmuş küçük yağ küreciklerinden ibaret olup sürekli bir yağ fazında dağılmaktadırlar (Bandyopadhyaya ve ark., 1998, Lizon ve Ortiz, 2000).

Membran, üçlü su-yağ-su ya da yağ-su-yağ sistemlerinde organik faz olarak bulunmaktadır. Membran kalınlığının düşük, damlacık alanının fazla olması sebebiyle gözlenen akış yüksektir (Osa ve Atwood, 1991, Koyuncu, 2005).

Uygulamada çoğunlukla su-yağ-su sistemi kullanım alanı bulmaktadır. Bir emülsiyon sıvı membran sistemi birbirine karışmayan iki faz arasında su-yağ emülsiyonu gibi kararlı bir emülsiyon oluşturmak ve daha sonrasında bu hazırlanan

emülsiyonu ekstraksiyon için karıştırma işlemiyle birlikte üçüncü, sürekli bir faza dağıtmak suretiyle oluşturulmaktadır (Şekil 2.9) (Lin ve Long, 1997, Bhowal ve Data, 2001).



Şekil 2.9 : Emülsiyon sıvı membran (Usanmaz, 2007).

Emülsiyon sıvı membranlardaki en büyük problem membranın kararsızlığıdır. Emülsiyon kararlılığı ve diğer etkenler (besleme ve su çözeltilerinin emilimi, ikinci emilim ve fizikokimyasal parametrelerin kontrol gereksinimi) nedeniyle kullanımı yaygın değildir (Boyadzhiev, 1990, Xuan-cai ve Fu-quan, 1991).

Emülsiyon sıvı membranların bu dezavantajları nedeniyle son yıllarda yapılan çalışmalar daha çok yığın ve destekli sıvı membranlar üzerine yoğunlaşmıştır (Szpakowska, 1996, Kutlu, 2012).

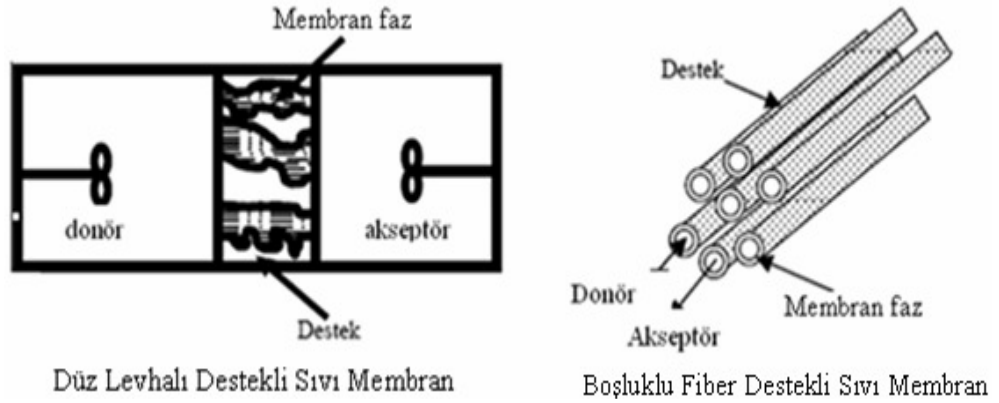
2.3.3 Destekli sıvı membranlar

Destekli sıvı membranlarda (SLM), membran faz, mikro gözenekli bir destek veya bu desteğin gözenekleri içerisine organik bir çözücüdeki taşıyıcı membranın emdirilmesiyle oluşturulmuş yapıdır. Çözücü içerisinde bulunan organik madde mikro gözenekli destek ile temas ettiği zaman, kolayca gözenekleri içerisine emilir ve destekli membranlar oluşur. Bir hedef türün ekstraksiyonu için organik tabanlı destekli sıvı membranlar, donör ve akseptör fazların arasına yerleştirilir. Destekli sıvı membranlar, hedef türün donör fazından akseptör fazına transportu için yarı geçirgen bir membran olarak davranır. Destekli sıvı membranlardaki organik faz, donör ve akseptör fazlarıyla karışmaz haldedir ve genellikle inert bir organik çözücü veya ekstrakte edici maddeyi içermektedir (Ho ve Poddar, 2001).

SLM'de organik bir çözücü, donör ve akseptör fazları ayıran inert bir destek maddesinin gözeneklerine immobilize edilir (Danesi, 1984). Destek maddesi olarak; mikroporöz teflon, polipropilen, polisülfon vb. maddeler kullanılmaktadır (Visser ve ark., 1994, Alpoguz, 2004, Kaya, 2008, Kutlu, 2012). Organik sıvı, mikrogözenekli destek ile temas ettiği zaman gözenekleri ıslatır ve SLM oluşur. Organik çözücü içeren destek maddesi donör ve akseptör faz arasına yerleştirilir. SLM, ayrılacak türün donör fazdan akseptör faza taşınımı için yarı geçirgen bir membran olarak davranır (Ho. ve Poddar, 2001).

Çeşitli konfigürasyonlarda membran destekleri bulunmaktadır: levha ve çerçeve, spiral sarımlı, borusal ve hollow fiberler. Hollow fiber destekli sıvı membranlar çok yüksek kapasitelerdeki membran modüllerinin çalıştırılabilmesine çok cazip bir çözüm sunarlar. Bu tip modüllerle 1000 m²/m³ kadar yüksek yığılma yoğunluklarına erişebilir (Greenwood, 1963, Eyupoglu, 2007).

Destekli sıvı membranların sıklıkla kullanılan iki düzeneği bulunmaktadır. Bunlar; düz levhali destekli sıvı membranlar ve boşluklu fiber destekli sıvı membranlardır (Peterson ve Lamb, 1995).



Şekil 2.10 : Destekli sıvı membran proseslerinin şematik gösterimi
(Chrisstoffels ve ark., 1995).

2.3.3.1 Düz levhalı destekli sıvı membran

Düz levhalı destekli sıvı membran, basit oluşundan, az miktarlarda çözücü ve taşıyıcı madde gerektirdiğinden ve uygun difüzyon tabakasından (membran kalınlığı;100 µm) dolayı elverişli bir sistemdir (Chrisstoffels ve ark., 1995).

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

- a) Metal iyonu ve herhangi bir çözünen madde sulu fazdaki difüzyon tabakası boyunca yığın fazdan membran ara yüzeyine difüzlenir.
- b) Taşıyıcı, besleme ara yüzeyindeki çözünen madde ile reaksiyona girer.
- c) Çözünen madde ile kompleks yapan taşıyıcı, membran boyunca difüzlenir.
- d) Çözünen madde ve taşıyıcı sıyırma ara yüzeyinde serbest hale geçer.
- e) Serbest hale geçen çözünen madde (metal iyonu gibi) sıyırma ara yüzeyinden sulu fazdaki difüzyon tabakası boyunca yığın faza difüzlenir.
- f) Taşıyıcı, ara yüzeyden membran boyunca geriye difüzlenir.

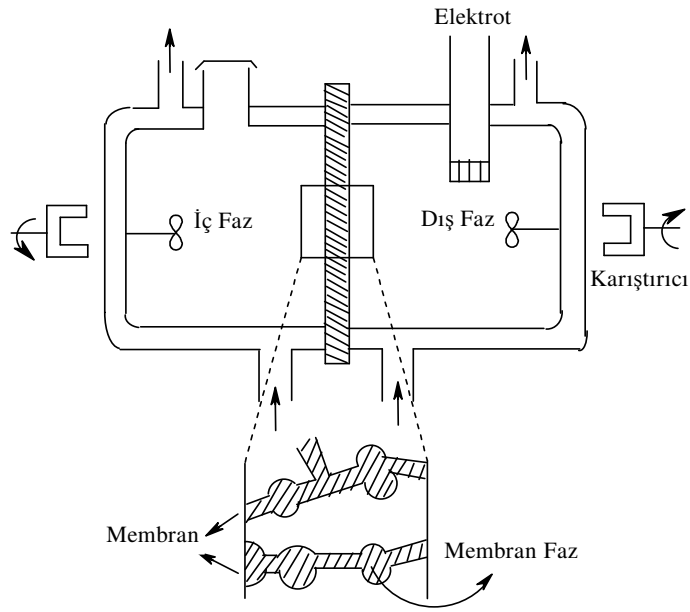
2.3.3.2 Boşluklu fiber destekli sıvı membran

Boşluklu fiber destekli sıvı membran silindirik bir geometriye sahiptir. Membran birkaç yüz kadar boşluklu fiberden oluşmaktadır (Chrisstoffels ve ark., 1995). Boşluklu fiber destekli sıvı membran düzeneği iki setten oluşan mikro gözenekli fiber membranlar içermektedir. Bunlardan bir tanesi donör fazını taşırken diğeri ise akseptör fazı taşımaktadır. Membran fazı, bu iki setten oluşan fiberlerin arasında bulunmaktadır ve burada donör fazın basıncı membran fazın basıncından daha yüksek tutulur, ancak bu değer kırılma noktası değerini aşmamalıdır. Bu sistemlerde membran sıvısı bir depo ile birleştirilmiş olup herhangi bir kayıp durumunda sisteme eksilen miktar geri verilmektedir. Böylelikle uzun süreli kararlılık sağlanmış olmaktadır (Wiencek ve Hu, 1995). Az yer kaplayan ve modüler olan boşluklu fiber cihazlar, birim teçhizat hacmi başına yüksek kütle transfer alanıyla kullanılabilmektedirler (Ho ve Sirkar, 1992).

Destekli sıvı membranlarda, belirli bileşenlerin seçimli transportu için seçilen taşıyıcı aşağıdaki özellikleri taşınmalıdır.

- Çevrimde uzun süre kimyasal satabilitesini korumalı
- Sulu fazlar ile emülsiyon oluşturmamalı
- Metal yükleme kapasitesi yüksek olmalı
- Metali bünyesine kolay almalı
- Metali kolay salıvermeli
- Sudaki çözünürlüğü düşük olmalı

Destekli sıvı membranlarda, endüstriyel uygulamalar açısından en önemli problem sulu fazlar arasına yerleştirilen membran çözücüsünün kaybıdır (Danesi, 1984, Alpoguz, 2002, Kaya, 2008, Kutlu, 2012).



Şekil 2.11 : Destekli sıvı membranlar için kullanılan deney düzeneği

2.4 Polimer İçerikli Membranlar (PIM)

Son yıllarda, membran bazlı prosesler birçok sanayi için değerli bir teknoloji olarak büyük ilgi çekmiştir.

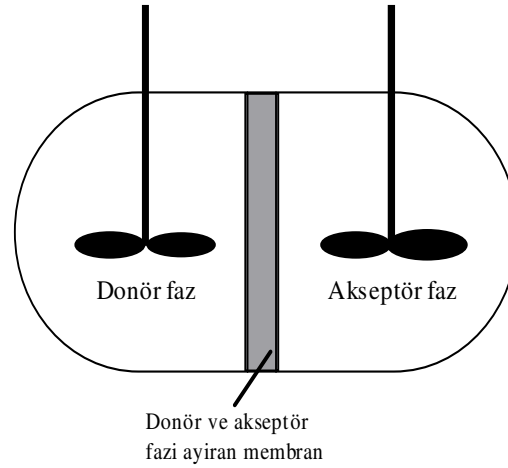
Ancak, membran filtrasyonu ve elektrodializi içeren diğer bütün membran sektörlerinde yeni bir pazar patlamasına rağmen, sıvı membranların pratikte uygulamaları büyük ölçüde sınırlı kalmaktadır (SLM, ELM ve BLM). Ve bu da sıvı membranların pratik birçok büyük ölçekli uygulamalarında ciddi bir sorun hale gelmiştir (Sastre ve ark.,1998, Gyves ve San Miguel, 1997). Yine de, metal iyon geri kazanımı için verilen temel ihtiyacın yanı sıra hidrometalurjide, biyoteknolojide ve endüstriyel atık su işlemlerinde son yirmi yılda çok sayıda küçük organik bileşenlerin ekstraksiyonunu anlamak ve sıvı membranların kararlılığını geliştirmek için önemli bilimsel çaba harcanmıştır. Bu konuya yönelik bilimsel araştırmaların sayısı giderek artmaktadır.

Genellikle polimer içerikli membran olarak adlandırılan sıvı membranların yeni türü böyle adanmış çalışmalarla sonuçlanmış olup, polimer sıvı, jelleşmiş sıvı, polimerik plastikleştirici veya solvent polimerik membran gibi birçok başka isimlerle de kullanılmaktadır.

PIM'ler; CTA ve PVC gibi temel polimer, plastikleştirici ve ekstraktant içeren çözeltinin ince, esnek ve stabil bir film oluşturmak için kalıba dökülmesiyle oluşturulur. Sonuç olarak elde edilen kendi kendine destekleyici membran, SLM'deki gibi benzer tarzda ilgili çözünenleri seçici olarak ayırmak için kullanılabilir. PIM mükemmel kararlılık ve çok yönlülüğü sergilerken, SLM'nin en iyi avantajlarını kaybetmez. SLM nin aksine, membran ekstraksiyon prosesi boyunca ihmal edilebilir taşıyıcı kaybı ile PIM hazırlamak mümkündür. Ek olarak, taşıyıcı reaktif miktarı çokça azaltılabilir, bundan dolayı daha önce sadece yüksek değerli metaller ve organikler için kullanılan daha pahalı ekstraktantlar için kullanma imkânı oluşturur. Sonuç olarak PIM kaynaklı sistemler tehlikeli kimyasalların minimum kullanımı ve membran yapısında ayırma verimliliğinin yanı sıra istenilen seçiciliğe ulaşmak için esneklik, kullanım kolaylığı gibi birçok avantaj sunar. PIM, uzun süreli kararlılıkları, yüksek seçiciliği, hızlı transport ve istenilen şartlara göre membranın tasarlanabilmesi sebebiyle avantaj sağlamaktadır (Nghiem ve ark., 2006).

2.4.1 Polimer içerikli membranlarda ara yüzey transport mekanizması

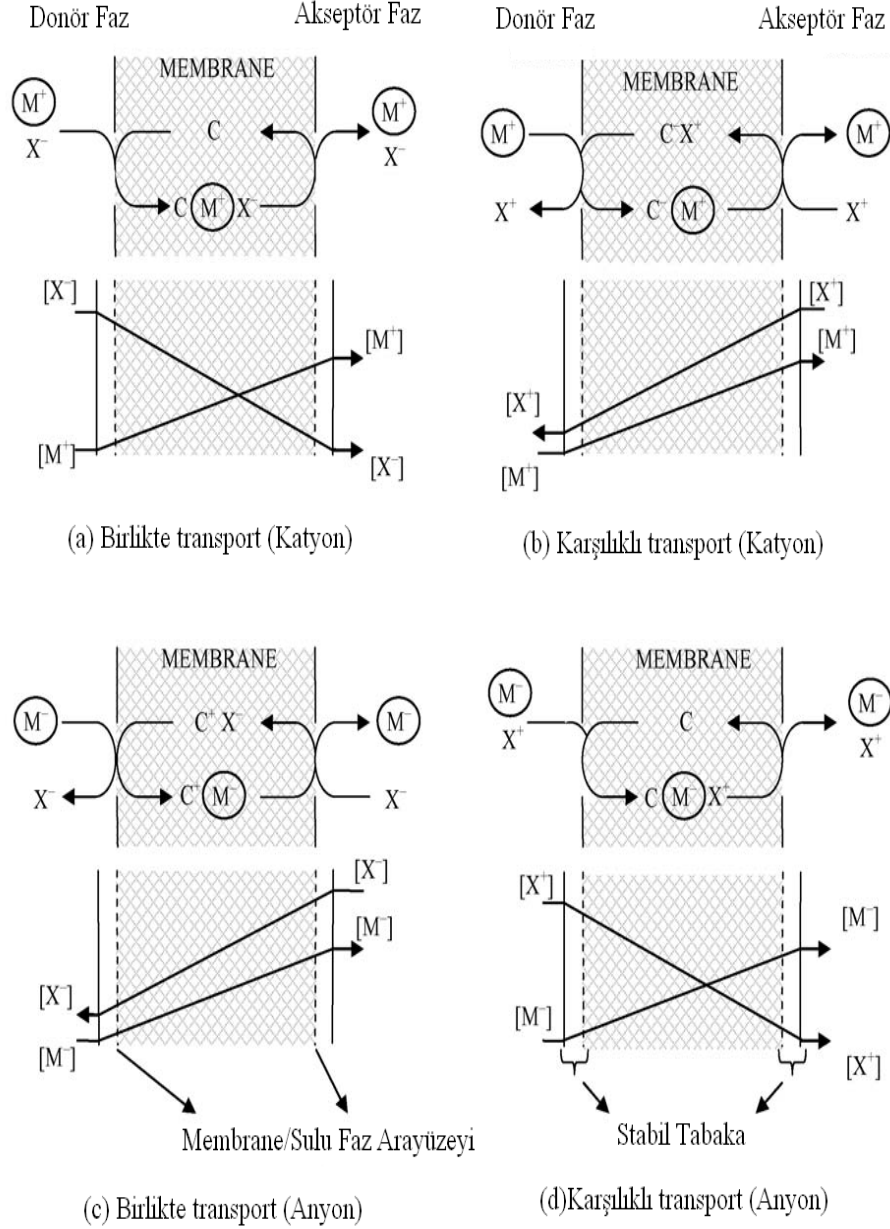
Hem SLM hem de PIM Şekil 2.12’de görüleceği gibi bir sulu çözeltiden diğerini membran yolu ile ayıran seçici hedef çözeltileri içerir. Transport prosesi iki aşamada meydana gelir. Bunlardan ilki iki ara yüzey boyunca hedef çözeltinin taşınması ve daha sonra bu çözeltinin membran boyunca transferi olarak gerçekleşir (Sastre ve ark., 1998).



Şekil 2.12 : PIM ve SLM’de deney düzeneği

İlk aşama her iki membran türünde de (SLM ve PIM) benzerdir. Ancak PIM, yapısı ve morfolojisiyle SLM’den belirgin şekilde farklıdır. Yani SLM ve PIM’de tüm transport mekanizmaları aynı değildir. Yine de SLM çalışmalarından elde edilen bulgular PIM’in transport mekanizmalarının anlaşılması için oldukça kullanışlı olmaktadır.

PIM’de transport olayının aydınlatılmasında faz kimyasına odaklanarak ara yüzey transport mekanizmaları araştırılmış ve membran-sulu fazlar ara yüzeyleri gözlemlenmiştir. Danesi, SLM boyunca hedef çözeltinin geçişini, geri ekstraksiyon basamağı ile eş zamanlı tek bir ekstraksiyon basamağı olarak açıklamıştır (Danesi, 1984). De Gyves ve de San Miguel membran sulu/çözelti ara yüzeyi boyunca hedef çözeltinin difüzyonunu dikkate alarak daha detaylı analizler yapmışlar, birlikte ve karşılıklı iyonların transportlarını dikkate almışlardır. Sonuç olarak ara yüzey transport mekanizması Gyves ve San Miguel’in de önerdiği gibi Danesi’nin tanımladığı tipik membran ekstraksiyon sistemiyle oldukça benzerdir (Gyves ve San Miguel, 1999).



Şekil 2.13 : PIM boyunca pozitif (M^+) veya negatif (M^-) yüklü karşılıklı transportun şematik tanımlanmasıdır. C taşıyıcıyı, X sulu çözeltide karşılıklı taşıma iyonunu göstermektedir.

Transport olayında, Şekil 2.13’de şematik olarak gösterilen PIM’de besleme fazından alıcı faza hedef çözeltinin transportunu karakterize eden üç ana adım belirtilmiştir.

İlk adımda besleme çözeltisi/membran ara yüzeyde sulu durgun tabaka boyunca difüzyondan sonra hedef çözeltisi kompleks yapmak için bu ara yüzeyde taşıyıcı ile reaksiyona girer, sonra bu ara yüzeyden taşınır ve taşıyıcının diğer molekülü ile yer değiştirir.

İkinci adımda kompleks, alıcı çözeltiye doğru membran içinden difüze olur.

Son olarak, membran/alıcı faz ara yüzeyinde kompleks ayrışır ve hedef çözelti alıcı faz içinde serbest kalır. Bu olay besleme çözeltisi/membran ara yüzeyinde meydana gelen prosesin aslında tersidir (Nghiem ve ark., 2006).

Çok yoğun ortamdan az yoğun ortama taşıma olayı için yürütücü güç, membran boyunca karşılıklı taşınan iyonların kimyasal potansiyel gradiyentidir. PIM sürecinde hedef çözelti elektronötralliyeti korumak için bu iyon çifti olarak taşınır.

Bu çiftleşmiş taşıma olayı olarak bilinen (Şekil 2.13) karşılıklı taşıma veya co-taşıma; hedef çözeltilerin ilgili olan iyon taşıma çiftlerinin yönü taşımaya bağlıdır. Benzer örnekler PIM sistemlerinde asidik veya şelat taşıyıcılar dikkate alınarak görülebilir (Aguilar ve ark., 2001, Ulewicz ve ark., 2003, Salazar-Alvarez ve ark., 2005). Bu tür durumlarda protonların potansiyel gradiyenti membran boyunca metal kationunun çok yoğun ortamdan az yoğun ortama transportu için yürütücü kuvvet olarak pH çözeltisinin ayarlanmasıyla sürdürüldüğü görülebilir.

Aslında, asidik ve şelat taşıyıcıların kullanımını içeren çalışmalarda besleme ve alıcı çözeltiler arasındaki pH farkı ile geçirgenlik arasındaki karakteristik ilişki sürekli olarak ortaya çıkar. Ancak sulu çözelti ile membran fazı arasındaki hedef çözeltinin dağılım oranının çözelti pH ı ile ilgili olduğu göz önünde bulundurulmalıdır. Pratikte, yukarıda özetlenen bu iki yürütücü kuvvetler ayırt edilemeyebilir. Aslında, genellikle her ikisi de kompleks ara yüzey transport mekanizmasının ayrılmaz bir parçasıdır. Biri dağılım oranı farkını vurgular (K_p) diğeri ise membran boyunca çiftleşmiş transport iyonlarının potansiyel gradiyentini vurgular (Nghiem ve ark., 2006).

2.4.2 Polimer içerikli membran sisteminin ana bileşenleri

2.4.2.1 PIM'lerin hazırlanmasında kullanılan temel polimerler

Temel polimerler, membranların mekanik dayanımının sağlanmasında çok önemli bir rol oynamaktadır. Şu anda birçok mühendislik alanlarında kullanılan çok sayıda polimer olmasına rağmen, şaşırtıcı olarak PVC ve CTA şimdiye kadar yapılan araştırmalarda kullanılan iki ana polimerdir. Çünkü PVC ve CTA'nın ince bir film gibi hazırlanıp kullanılması, organik çözücü içinde çözünmesine dayanan basit bir prosedürdür. PIM'in yapısını oluşturan polimerler termoplastiktirler (Billmeyer,

1984). Polimerler lineer zincirlerden meydana gelir çünkü bu zincirler arasında çapraz bağlar yoktur ve bu zincirler uygun organik çözücülerde çözülebilirler. Termoplastik ince film membranın mekanik dayanıklılığı, moleküller arası kuvvetin bir kombinasyonudur. İlk olarak katı membranda materyalin esnekliğini, yüksek moleküller arası kuvvetler belirler. İkinci olarak, solün çözücü içinde buharlaşması gibi esnek polimer liflerinin düzensiz (rastgele) difüzyonu da belirleyici etken faktördür. Sonuç olarak, çok kararlı ince bir filmde herhangi bir moleküller arası kovalent bağ olmamasına rağmen yapının bozunup ayrışması uzun bir zaman skalasında oluşur. Tablo 2.4’de PIM de kullanılan bazı polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) veya erime sıcaklığı (T_e) ile birlikte molekül ağırlığı değerleri de verilmiştir (Xu ve ark. 2004, Gardner ve ark. 2004, Aharoni, 1983, Flory, 1953 ve Billmeyer, 1984).

Tablo 2.4 : PIM’de çoğunlukla kullanılan üç polimerin fiziksel özellikleri.

Polimer	PIM’de kullanılan molekül ağırlığı (kDa) (MW)	Kritik Molekül Ağırlığı (Mw _c)	T_g (C°)	T_e (C°)
Poli(vinilklorit) PVC	90 - 180	12.7	80	-
Selüloz triasetat (CTA)	72 - 74	17.3	-	302
Selüloz) tribütrat (CTB)	120	47.4	-	207

CTA hidroksil ve asetil gruplarının sayısı ile yüksek hidrojen bağı oluşturma yeteneğine sahip polar bir polimerdir. Bunun aksine PVC de C-Cl fonksiyonel grubu, polar ve spesifik dağılım kuvvetleri olmayan moleküller arası etkileşimler baskındır. Dolayısıyla, CTA genellikle yüksek kristal yapıya sahip iken PVC küçük kristallik derecesiyle amorf bir polimerdir. Ayrıca CTA’da az miktar hidrat bulunurken, PVC’de hemen hemen iç bulunmaz. CTA ve diğer selüloz türevlerinin bu hidratasyon özelliği onları özellikle asidik ortamda hidrolize eğilimli hale getirir. Bununla birlikte PIM uygulamaları için özellikle yararlı olan selüloz bazlı polimerlerin ısı dayanımı oldukça yüksektir (Flory, 1953).

Temel polimerler membrana sadece mekanik destek sağlarken, kütleli özellikleri membranın metal iyon transferini yöneten önemli bir faktör olarak karşımıza çıkmaktadır. Belirli fiziksel parametreler üzerine dayanan polimerlerin kütleli özelliklerini kesinlikle tahmin etmek mümkün değildir. Ancak amorf polimer için T_g veya kristal polimer için T_e saf polimerin mikroyapısal karakterini ve esnekliğini karakterize etmede çok yararlıdır. Hem amorf hem de kristal etkilerin herhangi bir termoplastik polimerde var olduğunu belirtmek gerekir (Nghiem, 2006).

T_g 'in altında, polimer katı, camsı ve polimer bağları tek tek kendi konformasyonlarını değiştiremezler. Bu koşullarda membranın metal iyonlarını taşınmada yetersiz olduğu düşünülebilir, bu yüzden genellikle polimere T_g değerini düşürmek ve daha esnek ve daha az kırılğan membranlar yapmak için plastikleştirici eklenir. Aslında plastikleştiricisiz saf polimerin T_g veya T_e değerleri genellikle oda sıcaklığından daha yüksektir. (Tablo 2.4) Sonuç olarak literatürde belirtildiği gibi bütün PIM ler plastikleştirici içerir, taşıyıcının kendisi de plastikleştirici gibi hareket edebilir.

2.4.2.2.Taşıyıcılar

PIM'de taşıma; iyon değiştirici veya kompleksleştirici madde ile gerçekleştirilir. Metal iyonu ve taşıyıcı arasındaki kompleks veya iyon çifti membran boyunca metal iyon taşınmasını kolaylaştırır. İyi bilinen ekstraksiyon çözücü reaktifleri bazik, asidik ve şelat, nötr veya çözücü ve makrosiklik sınıfların hepsi PIM'de çalışılmıştır. PIM üzerine yapılan çalışmaların çoğunda taşıyıcı olarak yeni sentezlenen reaktifler kullanılmasına rağmen piyasada mevcut bulunan hazır reaktifler de kullanılmaktadır.

PIM araştırmalarının temel amacı; ekstraksiyon verimini ve ilgili çözücü ekstraksiyon sisteminin seçiciliğini artırırken membran akısını maksimuma ulaştırmaktır.

PIM ve SLM'de asıl taşıma olayı biraz karmaşıktır. Taşıma olayı hem taşıyıcının hem de taşınacak maddenin fizikokimyasal özelliklerinden fazlasıyla etkilenebilir. Taşıyıcıların fizikokimyasal özelliklerinde ve transport mekanizmasında önemli farklılıklar vardır ve taşıyıcıların çeşitliliği nedeniyle özellikle önemlidir (Nghiem ve ark., 2006).

Bazik, asidik taşıyıcılar çözücü ekstraksiyonunda daha yaygın reaktiflerdir ve birçok hidrometalurjik uygulamalarda endüstride fazlasıyla kullanılmıştır (Cox, 2004, Stevens ve ark., 2001, Stevens ve ark., 1997). Makrosiklik ve makromoleküler bileşikler ise mükemmel ayırma seçicilikleri nedeniyle özellikle birçok PIM araştırmacıları için ilgi odağı olmuştur. Literatürde mevcut bulunan, PIM araştırmalarında kullanılan taşıyıcıların listesi ve özellikleri Tablo 2.5’de verilmiştir(Nghiem ve ark., 2006).

Tablo 2.5 : Literatürde çalışılan PİM taşıyıcıları.

Taşıyıcının Türü	Örnekler	Hedef Çözeltiler	Araştırmacılar
Bazik			
Kuaterner Aminler	Aliquat 336	Au(III), Cd(II), Cr(VI), Cu(II), Pd(II), Pt(IV), küçük sakkaritler, amino asitler, laktik asit	Wang ve ark., 2000, Argiropoulus ve ark., 1998, Fontas ve ark., 2005, Walkowiak ve ark., 2000, Kolev ve ark., 2000, Scindia ve ark., 2005, Xu ve ark., 2004, White ve ark., 2001, Riggs ve ark., 1997, Munro ve ark., 1997, Matsumoto ve ark., 1998.
Tert aminler	TOA, diğer tri-alkil aminler	Cr(VI), Zn(II), Cd(II), Pb(II)	Walkowiak ve ark., 2000, Kozłowski ve ark., 2005, Kozłowski ve ark., 2002, Kozłowski ve ark., 2000, Hayashita, 1996.
Piridin ve türevleri	TDPNO	Ag(I), Cr(VI), Zn(II), Cd(II)	Kozłowski, 2002, Wionczyk ve ark., 2001, Lamb ve ark., 1998.
Asidik ve Şelat			
Hidroksiokzimler	LIX 84-I	Cu(II)	Gyves ve ark., 2006.
Hidroksikunolin	Kelex 100	Cd(II), Pb(II)	Aguilar, 2001.
B-Diketonlar	Benzolaseton, dibenzolaston, benzoltrifloraseton	Sc(III), Y(III), La(III), Pr(III), Sm(III), Tb(III), Er(III), Lu(III)	Sugiura ve ark., 1989
Alkil fosforik asitler	D2EHPA, D2EHDTPA	Pb(II), Ag(I), Hg(II), Cd(II), Zn(II), Ni(II), Fe(III), Cu(II)	Bromberg ve ark., 1992, Ulewicz ve ark., 2003, Salazar-Alvarez ve ark., 2005, Resina, 2006.

Karboksilik asitler	Laurik asit, Lasalosit A	Pb(II), Cu(II), Cd(II)	Tayeb ve ark., 2005, Lee ve ark., 2000, Paugam ve ark., 1998.
Nötral veya Çözücü			
Fosforik asit esteri	TBP	U(VI)	Bloch ve ark., 1967, Matsuoka ve ark., 1980, Bloch, 1970.
Fosfonik asit esteri	DBBP	As(V)	Ballinas ve ark., 2004.
Diğerleri	CMPO, TODGA, TOPO, polietilen glikol	Pb(II), Ce(III), Cs ⁺ , Sr(II)	Rais ve ark., 1997, Kusumocahyo ve ark., 2004, Lamb ve ark., 1997.
Makrosiklik ve makromoleküler			
Krowneter ve kaliksarenler	DC18C6, BuDC18C6	Na ⁺ , K ⁺ , Li ⁺ , Cs ⁺ , Ba(II), Sr(II), Pb(II), Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Ag(I), Au(III), Cd(II), Zn(II), pikrat	Gherrou ve ark., 2005, Gherrou ve ark., 2004, Arous ve ark., 2004, Suguira, 1981, Kim ve ark., 2000, Kim ve ark., 2001, Levitskaia ve ark., 2002, Nazarenko ve ark., 1997, Aguilar ve ark., 2001, Walkowiak ve ark., 2000, Mohapatra ve ark., 2004, Lacan ve ark., 1995, Levitskaia ve ark., 2000, Lee ve ark., 2000, Kim ve ark., 2001, Ulewicz ve ark., 2004, Kozłowski ve ark., 2005, Elshani ve ark., 2005, Kim ve ark., 2002, Arena ve ark., 1998.
Diğerleri		lanthanitler	Suguira, 1981, Suguira, 1992, Suguira, 1990, Suguira, 1990, Suguira ve Yamaguchi, 1983.

Ayrıca, makrosiklik ve makromoleküler bileşiklerin diğer taşıyıcıların aksine alkali metallerin ayrılması için çok etkin olduğu Tablo 2.5’de verilmiştir. Membran seçiciliğine ek olarak taşımanın verimliliği PIM için başka önemli bir husustur. Taşıyıcının moleküler yapısı membranda hedef çözünenin taşınma oranını önemli oranda etkiler.

2.4.2.3 Plastikleştiriciler

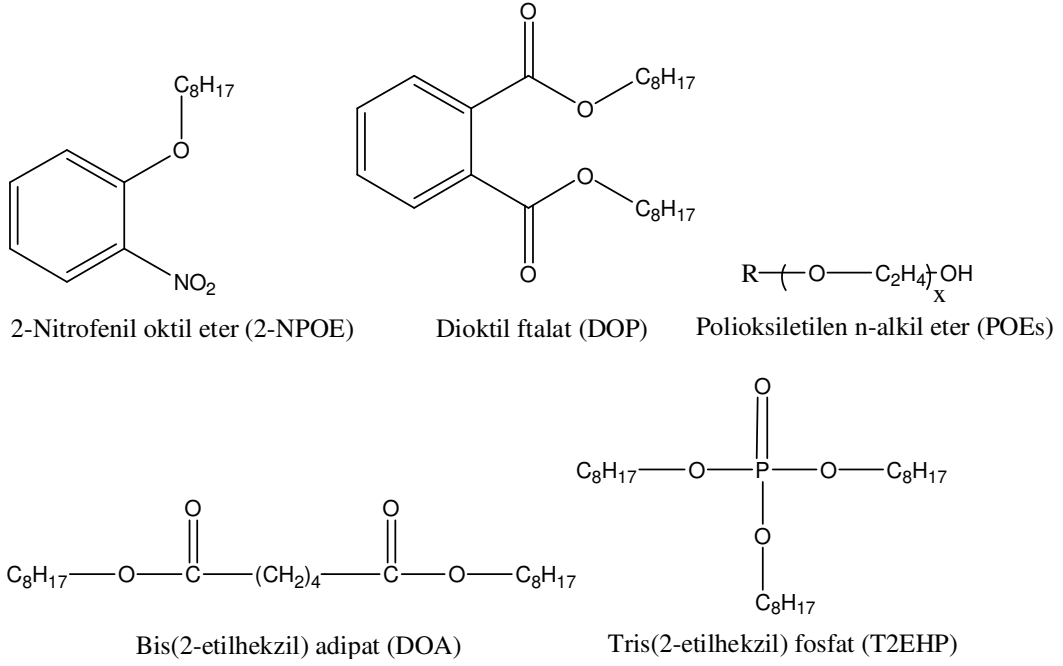
Plastikleştiricilerin rolü

PIM de temel moleküler zinciri çeşitli türdeki çekici güçlerin kombinasyonu ile birlikte tutulur. Aralarında Van Der Waals kuvvetleri çoktur fakat zayıftır ve spesifik değildir, polar etkileşimleri ise daha güçlüdür ancak zayıf ve spesifik değildir ve molekülün polar merkezinde meydana gelir (Sears, 1982). Plastikleştiriciler genellikle membranın yumuşaklığının ve esnekliğinin yanı sıra metal türlerin akısını artırmak için de kullanılır (Nghiem ve ark., 2006).

PIM çalışmalarında plastikleştiricilerin rolü; polimer moleküllerinin arasına nüfuz etmek ve polimerin polar gruplarını nötralize etmektir. (polar gruplar veya sadece polimer moleküller arasındaki mesafeyi arttırmak ve dolayısıyla moleküler arası kuvvetlerin gücünü azaltmak ile) (Sugaira, 1992).

Ticari olarak piyasada oldukça fazla sayıda plastikleştirici bulunmasına rağmen 2-nitrofeniloktiletler ve 2-nitrofenilpentiletler çok verimli olmaları nedeniyle PIM çalışmaların da sıklıkla kullanılan plastikleştiricilerdir.

Şekil 2.14’de görülebileceği gibi plastikleştiriciler genellikle, bir veya birkaç polar çözücü gruplarla hidrofobik alkil yapı içeren organik bileşiklerdir.



Şekil 2.14 : Genellikle PIM’de kullanılan plastikleştiricilerin kimyasal yapıları

Membran performansı ve plastikleştirici konsantrasyonu arasındaki ilişkinin yanı sıra plastikleştiricinin fizikokimyasal karakteristiği oldukça karmaşık ve tam olarak anlaşılammıştır. Plastikleştiricilerde olması istenilen gerekli özellikler fazlasıyla karmaşıktır. Bu özellikler arasında dikkat çeken noktalar, plastikleştiricinin temel polimer ile iyi uyumluluğu, düşük uçuculuk, düşük viskozite, yüksek dielektrik sabiti, düşük fiyat ve az toksiklidir. Yine de membran performansı üzerinde plastikleştirici etkisinin aydınlatılması için önemli bir çaba harcanmıştır. Bu tür çalışmalarda bildirilen sonuçlar PIM’lerin önemli bir maddesi olarak plastikleştiricilerin hayati bir rol oynadığını belirtir (Ngheim ve ark., 2006).

Kuaterner amonyum tuzları ve fosforik asit esterleri gibi bazı taşıyıcıların plastikleştirici gibi davranmaları şaşırtıcıdır. Dolayısıyla bu tür durumlarda ilave plastikleştiriciye gerek olmayabilir (Wang, 2000, Argiropoulos ve ark. 1998, Bloch ve ark. 1967, Matsuoka ve ark. 1980, Kolev ve ark. 2000).

Plastikleştiricinin konsantrasyonu

Düşük plastikleştirici konsantrasyonu anti plastikleştirici etki olarak adlandırılan bir olay olup membranın sert ve kırılğan olmasına neden olduğu için istenmez (Sears,

1982). Plastikleştiricinin minimum konsantrasyonu hem plastikleştiriciye hem de ana polimere bağlı olarak değişir. PVC için bu konsantrasyon %20 aralığındadır.

Borshtein ve Kotlyarevskii yaptıkları araştırmalarda, polimer yapısı üzerinde bütün polar gruplar için verilen plastikleştiricinin gerekli olan miktarının tayin edilebilmesinin mümkün olduğunu göstermiştir (Barshtein ve ark. 1965, Barshtein ve ark. 1961). Bu daha sonra plastik sanayinde yaygın olarak kullanılan bir parametre haline gelmiştir. Genellikle Phr_{min} olarak ifade edilir (polimer kütlesinin her 100 parçasındaki plastikleştirici kısmı).

Phr plastikleştiricinin molekül kütlesine ve polimerin tek sarmal biriminin molekül ağırlığına bağlıdır.

PVC membranı için bir sarmal birimin molekül kütlesi 875 g/mol dür ve şu şekilde hesaplanır.

$$Phr_{min} = \text{Plastikleştirici Molekül Kütlesi} \times 100 / 875 \quad (2.1)$$

Aşırı plastikleştirici konsantrasyonu istenmeyen bir durumdur çünkü metal iyonlarının geçişi karşısında ek bir bariyer oluşturan membran yüzeyi üzerindeki fazla plastikleştirici, membran/sulu faz yüzeyinde taşınmayı zorlaştırır. Geçen miktar ana polimerle plastikleştirici arasındaki uygunluğa bağlıdır ve uygun konsantrasyon seviyesinde daha çok geçiş olur. Ayrıca aşırı plastikleştirici ince filmin mekanik kuvvetini önemli ölçüde azaltır bundan dolayı pratikte ince filmi (membranı) kullanılmaz hale getirir.

Birkaç çalışmada plastikleştirici konsantrasyonunun arttırılmasının metal iyon taşınımını arttırdığı gözlenmiştir. Ancak geniş konsantrasyon aralığı dikkate alındığı zaman optimum plastikleştirici konsantrasyonu, maksimum metal iyon akısı (flux) meydana geldiğinde olmaktadır. Plastikleştirici ilavesi her zaman daha düşük bir T_g ve dolayısıyla daha düşük viskoziteli ortamda olmalıdır(Nghiem ve ark., 2006).

Plastikleştiricinin viskozitesi

PIM’de metal iyonlarının taşınımı difüzyon katsayısı ile viskozite arasındaki ilişkiyi ortaya koyan Stokes Einstein eşitliği ile verilmektedir. Bu yüzden plastikleştirici viskozitesi PIM yoluyla taşımada önemli bir parametredir.

$$D = \frac{k_B \cdot T}{6\pi\eta r} \quad (2.2)$$

Kozlowski ve Walkowiak tri-n-oktilamin (TOA) içeren hem PVC hem de CTA membranı vasıtasıyla krom iyonu akısı ile plastikleştirici viskozitesi arasındaki ilişkiyi çalışmışlardır. Bu ayrıca, plastikleştirici viskozitesinin fonksiyonu olarak krom iyonu akısını inceleyen Scindia ve ark. tarafından yapılan çalışma ile uyumludur (Kozlowski ve Walkowiak, 2004, Scindia ve ark., 2005).

Dielektrik sabiti

Difüzyon olayında viskoziteye ilave olarak plastikleştiricilerin dielektrik sabiti de önemli rol oynamaktadır. Yüksek dielektrik sabitinde iyon çiftleri daha kolay ayrışırlar. Her bir iyon saf halden daha yüksek bir difüzyon katsayısına sahiptir ve hedef çözeltiler ve taşıyıcılar yığın iyon çiftleri içerir. Ayrıca ilaveten bu komşu grupların aktif bölgeleri ile taşıyıcı arasındaki iyonların daha kolay yerleşmesine izin verir (Duffey, 1978).

2.4.2.4 Morfoloji

PIM’in önemli bir yönü polimer matrisinde taşıyıcıların dağılımını tayin eden ve sonuçta membranın taşıma verimliliğini etkileyen membran materyallerinin mikroyapısıdır. Yapılan çalışmalarda yüzey karakterizasyon tekniğinin çeşitliliği çalışılırken taramalı elektron mikroskopiği (SEM) ve atomik kuvvet mikroskopiği (AFM) en fazla kullanılan tekniklerdir. SEM ve AFM çalışmalarından elde edilen sonuçlar membran morfolojisi üzerindeki polimerik kompozisyonun etkisini açık bir şekilde ortaya koyar.

SEM analizleri için önce membran numunelerinin kuru, krom ve altın gibi iletken materyal bir tabaka ile kaplı olması gerekir. Dahası nispeten düşük çözünürlüğü artırmak için SEM ile birlikte kullanılmaktadır. AFM kullanılarak yapılan çeşitli

çalışmalar ve SEM çalışmalarında elde edilen sonuçlar bir uyum içindedir. PIM'ler genellikle cam bir yüzey üzerine dökülür, membran yüzey morfolojisi cam yüzey üzerinde havaya maruz kaldığı zaman çok farklı olabilir. Hem SEM hem de AFM teknikleri çok yönlü ve membran yüzeyine ve iç yapısına iyi bir görsellik sağlamasına rağmen bugüne kadar bu teknikler membran içindeki plastikleştiricinin ve taşıyıcının açıkça dağılımını aydınlatmak için yeterli olmamıştır. Sonuç olarak daha ilerlemiş materyal karakterizasyon tekniklerine başvurulmuştur. Tripathi ve ark. membran içine Cs^+ ve Ag^+ iyonlarının ekstraksiyonu için membran içindeki taşıyıcının dağılımını ve sonra RBS (Rutherford backscattering spectrometer) tekniğini kullanarak yüksek atomik kütleli metal iyonlarının dağılımını yapmışlardır (Tripathi ve ark., 2003).

2.4.2.5 Geçirgenlik

PIM'de metal iyon taşınım oranı muhtemelen bu teknolojinin ticarileştirilmesini etkileyen bir faktördür. Bugüne kadar bu durum mevcut PIM çalışmalarının çoğunda çok önemli bir parametre olarak ortaya konulmuştur.

Yapılan incelemede TOA içeren ve 2-NPPE plastikleştiricisi bulunan CTA membranında Cr(VI) için akış hızı $45 \mu\text{mol.m}^2\text{s}^{-1}$ gibi yüksek bir değer olarak bulunmuştur. Çoğu durumda PIM için akış hızı SLM den daha düşüktür (Kozlowski ve Walkowiak, 2004). Gerçekte taşınım mekanizmasının oldukça farklı olmasına rağmen hem PIM'de hem de SLM'de taşınım olayı, membran morfolojisi, membran kompozisyonu ve alıcı fazdaki çözelti yapısının yanında sıcaklık tarafından da yönetilir (Nghiem ve ark., 2006).

PIM ve SLM'nin yüzey morfolojilerinin yanı sıra iç yapılarında belirgin farklar vardır. Çünkü SLM, taşıyıcıyla doyurulmuş gözenekli destek katmanı içerir. Çözelti, metal iyonları sıvı dolu mikro kanallar aracılığıyla taşınır. Sonuç olarak taşınma mevcut yüzey alanı ile sınırlıdır. Bunun aksine PIM'ler gözeneksiz olarak incelenmiştir ve metal iyon taşınımının yer alabileceği SLM'deki gibi mikrokanal ağına dair bir iz yoktur ve bütün membran taşınım için uygundur .

Genellikle PIM'de hedef çözeltilerin difüzyon katsayılarının genellikle SLM'den daha düşük olmasına rağmen karşılaştırılabilir. Sonuçlar ve her iki membran benzer

ekstraksiyon koşulları altında incelendiği durumlarda PIM’de daha yüksek difüzyon katsayısı değerleri bulunmuştur. Bu durum dikkate alınarak taşınma daha ince bir membran hazırlanarak daha da geliştirilebilir (Nghiem ve ark., 2006).

Membran yüzeyinin pürüzlüğü ayrıca önemli bir morfoloji parametresidir. Wang ve arkadaşlarına göre PIM’in dış yüzeyi besleme çözeltilisine maruz kaldığı zaman metal iyon taşınımında daha fazla bir artış olduğunu belirtmişlerdir (Wang ve ark., 2000). Bu sonuç diğer çalışmalarla uyumludur ve metal iyonu geçirgenliği ve membran yüzey pürüzlüğü arasında pozitif bir ilişki olduğunu ortaya koymuştur. Ancak yüzeydeki pürüzlüğün artması plastikleştiricinin miktarına son derece bağlıdır. Sonuçta, membran yüzey pürüzlüğü membran bileşimiyle ilişkilidir (Scindia ve ark., 2005, Kozlowski ve Walkowiak, 2005).

Bazı PIM çalışmalarından çıkan sonuç hedef çözeltilerin taşınım oranı üzerinde membran bileşiminin önemli bir etkisi olduğunu göstermektedir. Membran bileşimindeki herhangi bir değişiklikten sonraki akış hızı varyasyonu ilgili her bir bileşenin yapısına önemli ölçüde bağlıdır. Plastikleştiricinin optimum konsantrasyonu max taşınım oranı elde edildiğinde ortaya çıkar.

2.4.2.6 Kararlılık

SLM’nin sınırlı kullanımının en önemli nedeni endüstriyel alanda membran kararlılığının ve ömrünün ticari uygulamalar için düşük olmasıdır. Bu da PIM’in geliştirilmesinde büyük rol oynamıştır (Sastre ve ark. 1998, Gyves ve ark. 1999, Kemperman ve ark. 1996, Danesi ve 1987, Cussler, 1991).

SLM’de kapiler etki veya ara yüzey gerilimi, destekleyici gözeneklere membran sıvısının dağılımından sorumludur. Bu etkiler zayıftır ve membran kırılması, emülsiyon formasyonu, membrandaki bileşenlerin sıvı faza geçmesi dahil olmak üzere birçok kararsız mekanizmalar ile kolaylıkla bozulabilir. Bunun aksine, PIM’lerde taşıyıcı, plastikleştirici ve ana membrana homojen ince bir film içinde iyi bağlanmıştır. Taşıyıcı, plastikleştirici ve temel membran yapısı arasında kovalent bağ yoktur ve büyük olasılıkla bunların hidrofobik gibi (van der waals veya hidrojen bağları) ikincil bağlanma birimi ile birbirine bağlıdır. Bu ikinci kuvvetler kapiler kuvvetlerden veya yüzey geriliminden daha güçlüdürler. Sonuç olarak PIM çalışmalarında açıkça kanıtlandığı gibi, PIM’ler SLM’den önemli ölçüde daha

kararlıdırlar. PIM çalışmalarında elde edilen membran ömürleri Tablo 2.6'da verilmiştir. Genellikle SLM'nin kararlılığını belirlemek için sıvı membrandaki sızıntı dikkate alınırken, PIM'ler için Tablo 2.6'da belirtilen membran ömürleri akış kararlılığı kullanılarak değerlendirilmektedir. Çünkü birçok çalışmada taşıyıcı ve plastikleştirici kaybı gözlenmemiştir. Genellikle PIM ler taşıyıcı ve plastikleştirici sızıntılarına karşı oldukça dayanıklılığa sahiptirler (Nghiem ve ark., 2006).

PIM'ler tipik katı ince filmler olmasına rağmen taşıyıcılar yarı sıvı durumda kalırlar çünkü hem besleme hem de alıcı bölümlerdeki sulu fazla temas halindedirler. Sonuç olarak hidrofobiklik ve sudaki çözünürlük muhtemelen taşıyıcının çözünme davranışlarını yöneten en kritik parametreler arasındadır.

Tablo 2.6'da PIM çalışmalarında kullanılan birçok makrosiklik ve makromoleküler taşıyıcıların ömürleri verilmiştir (Nghiem ve ark., 2006).

Tablo 2.6 : Çeşitli şartlarda sentezlenen PIM'lerin dayanıklılık süreleri.

Membran (temel polimer/taşıyıcı/ plastikleştirici)	Raporlanan membran performansı ve ömürleri	Araştırmacılar
CTA/ calix[6]arene / 2-NPOE	30 günden sonra akışta küçük azalma	Kim ve ark., 2002
CTA/ Lasalocid A / 2-NPOE	10 gün sonra taşıyıcı, plastikleştirici akışında azalma gözlenmemiştir.	Tayeb ve ark., 2005
CTA/ asiklik polieter amit / 2-NPOE-TBEP	15 günden sonra akışta küçük azalma fakat taşıyıcı ve plastikleştirici kaybı yoktur.	Kim ve ark., 2001
CTA/ calix[4]arene / 2-NPOE	20 günden sonra akışta küçük azalma fakat taşıyıcı ve plastikleştirici kaybı yoktur.	Kim ve ark., 2000
CTA/ calix[4]arene / 2-NPOE	1 aydan sonra sabit akış	Levitskaia ve ark., 2002
CTA/ DC18C6 / 2-NPOE, TBEP	100 günden sonra akış yavaşça azalmaya başlar fakat taşıyıcı ve plastikleştirici kaybı yoktur.	Schow ve ark., 1996
CTA/ Aliquat 336 / 2-NPOE, DOS, DOTP	Taşıyıcı/plastikleştirici ve akışta azalma 30 günden sonra başlar.	Scindia ve ark., 2005
CTA/ Aliquat 336 / T2EHP	Akışta azalma 18 günden sonra başlar.	Scindia ve ark., 2005
CTA/ t-BuDC18C6 / 2-NPOE-DNNS	Birkaç hafta stabildir.	Nazarenko ve ark., 1997

2.5 Polimerler

2.5.1 Tarihsel gelişim ve genel bilgi

Büyük molekül yapısına sahip doğal polimerik maddeler, günlük yaşam gereksinimleri için insan yaşamında yararlanılan önemli materyaller olmuştur. Kâğıt, pamuk, kauçuk, ipek vb. gibi birçok maddenin temel ögesi olan doğal organik polimerler selüloz, lignin, reçine, nişasta, proteinler vb. bileşikler doğanın ürünleri olup son derece karışık ve büyük molekül yapısına sahiptirler. Doğal polimerik maddelerin endüstriyel kullanımında, karşılaşılan işleme zorlukları ve ürünlerin mekaniksel ve fiziksel özelliklerinin yetersizliği gibi problemler nedeniyle zamanla yerlerini yarı sentetik polimerlere, başka bir ifade ile modifiye doğal polimerlere bırakmışlardır. Polimerleri, 'mer' veya 'monomer' denilen küçük moleküllerin birbirleri ile kimyasal bağlar oluşturarak meydana getirdiği uzun zincirli ve yüksek molekül ağırlıklı maddeler olarak tanımlayabiliriz. En basit sentetik polimer olan polietilen, " $(-CH_2-CH_2-)_n$ ", etilen monomerinin, " $CH_2=CH_2$ ", polimerizasyonu sonucunda elde edilmektedir. Burada, n polimerizasyon derecesidir ve polimer zincirindeki monomer sayısını belirtir (Baysal, 1981).

2.5.2 Polimerlerin sınıflandırılması

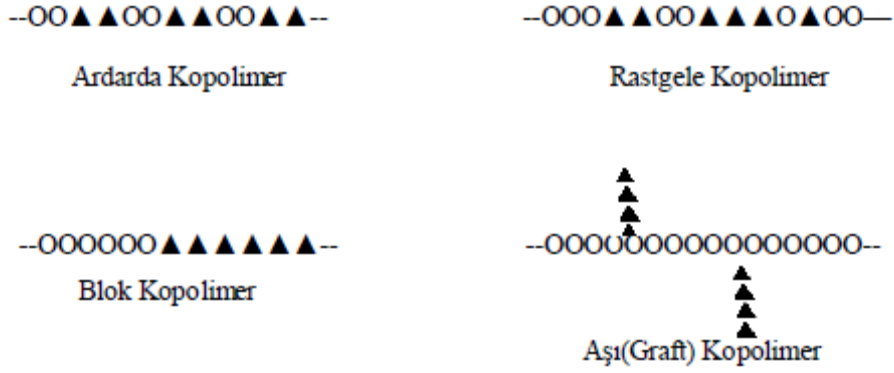
Doğal veya sentetik olan polimerler kimyasal bileşimlerine göre;

- Organik polimerler
- İnorganik polimerler

olarak sınıflandırılabilir.

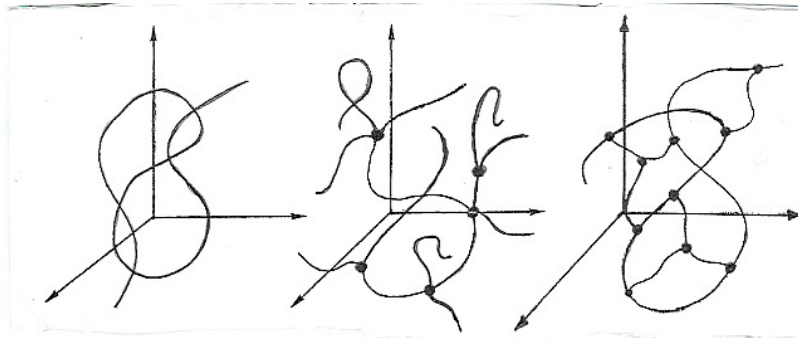
Organik polimerlerin yapısı öncelikle karbon olmak üzere, oksijen, hidrojen, kükürt, azot ve halojen atomlarından meydana gelir. Ayrıca polimer ana zinciri tek cins atomdan oluşuyorsa "homozincir" polimer, farklı atomlar yer alıyorsa "heterozincir" polimer olarak adlandırılırlar. Organik polimerler alifatik veya aromatik olabilir ve tekrarlanan organik maddenin kimyasal adına 'poli' sözcüğü eklenerek polieter, poliester, poliamid vb. gibi isimler alırlar. Anorganik polimerler çok yaygın olarak kullanılmazlar ve ana zincirleri Si, Ge, B, P gibi periyodik cetvelin IV-VI. Grup elementlerinden meydana gelmektedir. Doğal ve sentetik zeolitler inorganik polimerlerin en belirgin örnekleridir (Pişkin, 1987).

Polimerleri yapılarına göre de sınıflandırmak mümkündür. Sadece bir monomer ünitesinin tekrarlanmasıyla oluşan polimerler "homopolimer", iki farklı monomerin birleşmesinden oluşuyor ise "kopolimer" adını alırlar. Kopolimerlerin yapıları monomerlerin dizilişine göre "ardarda", "blok", "rastgele" ve "aşı" kopolimerler şeklinde olabilir (Şekil 2.15).



Şekil 2.15 : Kopolimerlerin yapılarına göre sınıflandırılması.

Polimerler, homopolimer veya kopolimer olmasına bakılmaksızın "Doğrusal", "Dallanmış" ve "Çapraz Bağlı" olarak sınıflandırılabilirler.



Şekil 2.16 : Polimerlerin yapılarına göre sınıflandırılması (Rabek, 1989).

Isı, basınç ve çözücü etkilerine karşı davranışlarına göre polimerleri, "termoplastikler" ve "termosetler" olmak üzere iki gruba ayırabiliriz. Termoplastikler doğrusal yapıda olmaları nedeniyle ısı ve basınç etkisiyle yumuşar ve böylece şekillendirilebilirler. Ayrıca, çözücülerde çözünebilir ve çözelti-döküm tekniği ile istenilen şekle girebilirler. Termosetler çapraz bağlı yapıya sahip oldukları için ısı ve basınç karşısında yumuşamaz, çözücülerde çözünmezler ve bu nedenle üretim esnasında verilen şekilleri ısı, basınç ve çözücü ile değişmez ve yeniden şekillendirilemezler.

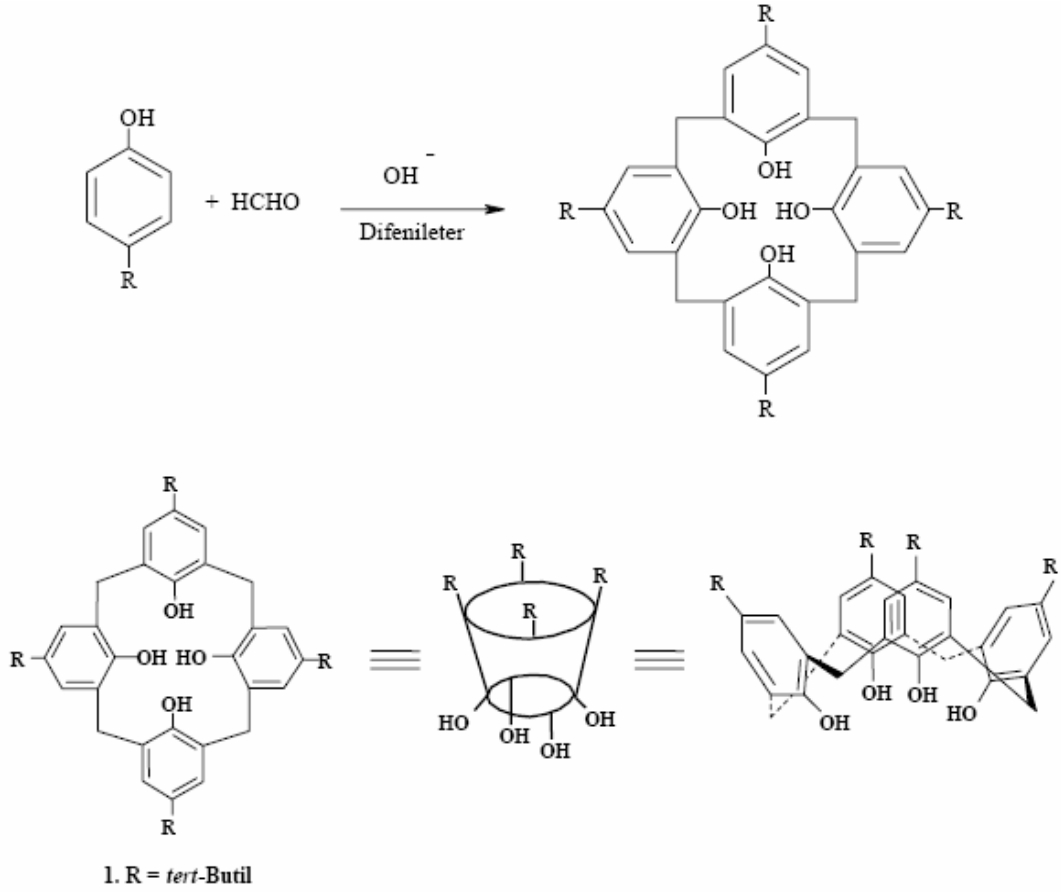
Polimerleri fiziksel durumlarına göre, "amorf", "kristalin" ve "yarı kristalin" olarak sınıflandırabiliriz. Amorf polimerlerde zincirler gelişigüzel birbirine dolanmıştır ve sürekli dönme ve bükülme hareketi yaparlar. Kristalin polimerlerde ise zincirler tamamen belli bir düzendedirler. Yarı kristalin polimerlerde, yumak şeklindeki amorf yapının bazı kısımları düzenli halde yani kristal yapıdadır. Polimerin yapısında, yerel yapısını belirleyen kimyasal formülünün yanı sıra, makro yapısını belirleyen morfolojiside, yani katı haldeki yapısında kristalin veya amorf bölgelerin varlığı, büyüklüğü, biçimi, düzeni ve dağılımı da çok önemlidir.

Son olarak polimerleri sentezlendiği yönteme bağlı olarak sınıflandıracak olursak, kondenzasyon (adım) polimerleri ve zincir (katılma) polimerleri sayılabilir (Deniz, 2002).

2.6 Kaliksarenler

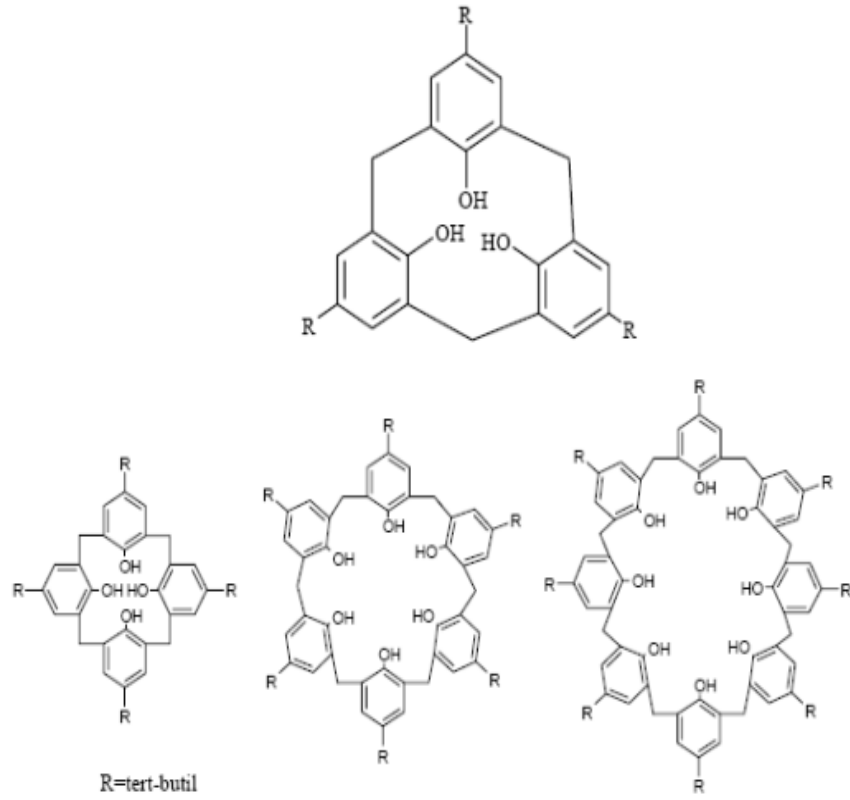
Kaliks[n]arenler, formaldehit ile p-sübstitüe fenoller arasındaki bazik ortamdaki kondensasyon reaksiyonu ile meydana getirilen, hidroksil gruplarına göre orto pozisyonundan metilen köprüleri ile birbirine bağlanmış, halkalı esnek yapıdaki oligomer bileşiklerdir (Gutsche ve Mukhukrishnan, 1978).

Kaliksarenler, halkalı bir yapıya sahip olması ve boşluklu olmaları sayesinde organik moleküller ve metal katyonları ile kompleks yapmak suretiyle taşıma özelliğine sahiptir. Kaliksarenlerin iyon değiştiriciler olarak kullanım alanlarının bulunması yanında son yıllarda polimer destekli kaliksarenlerin sentezlenmesiyle potansiyometrik algılayıcı olarak seçimli elektrot çalışmaları yapılması oldukça artmıştır (Chan ve ark., 1994, Chen ve ark., 2000). Son yıllarda kaliksarenler membran teknolojisinin gelişmesiyle membran alanında da kullanılmaya başlanmıştır. Özellikle sıvı membran transport çalışmalarında kaliksarenlerin taşıyıcı olarak kullanımı oldukça fazladır (Izatt ve ark., 1985, Nijenhuis ve ark., 1991, Casnati ve ark., 1992, Casnati ve ark., 1995, Vural ve Ersöz 1996, Kim ve ark., 2001, Alpoguz ve ark., 2002, Oshimo ve ark., 2003, Oshimo ve ark., 2004). Ayrıca fizyolojik bileşikler ve enzim katalizörü olarak kaliksaren ve türevlerinin kullanımı üzerine son yıllarda oldukça fazla araştırma yapılmaktadır (Gutsche, 1989).



Şekil 2.17 : Halkalı tetramerin eldesi ve değişik yapı modelleri.

Kaliksarenlerin kararsız üçlü ve nispeten kararlı tetramerik kaliks[4]arenden daha büyük hacimli ve daha esnek beşli, altılı, yedili ve sekizli bilinen üyeleri de mevcuttur (Şener, 2004, Kaya 2008, Kutlu, 2012).



Şekil 2.18 : Kaliks[n]arenler

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

2.7 Yüzey Karakterizasyonu Teknikleri

2.7.1 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

SEM’de görüntü oluşturma örnek üzerine gönderilen elektron demetinin örnekten yansıması ve yansıyan sinyallerin algılanması esasına dayanır. SEM tekniklerinin kullanılması görüntülerde mükemmel alan derinliği sağlar ve morfolojiyi tanımlamaya oldukça elverişlidir (Yanez ve Barbosa, 2003).

Yüzey incelemeleri için örnek üzerine gönderilen hızlandırılmış elektronlar örnek tarafından saçılırlar. Elektron akışının sürekli olması için incelenecek cismin iletken

hale getirilmesi gerekir. Bunun için cisim 20-1000 nm kalınlıkta Altın (Au) ve Palladyum (Pd) ile kaplanması gerekir (Ergün ve Yenisey, 2006).

Taramalı Elektron Mikroskobu Optik Kolon, Numune Hücresi ve Görüntüleme Sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır. Optik kolon kısmında; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için, yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası ise ince elektron demeti elde etmek için kullanılır. Kondenser mercekleri, demeti numune üzerinde odaklamak için, objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta apatürler ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. 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 vardır. Burada sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır.

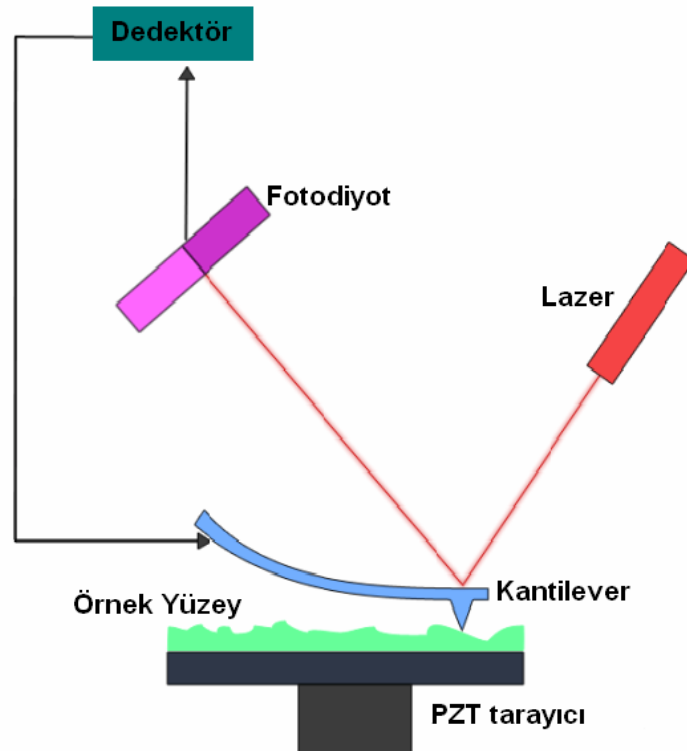
2.7.2 Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

1986 yılında bulunan atomik kuvvet mikroskobu, hem iletken hem de yalıtkan yüzeylerdeki atomların tek tek ayrılmasını sağlar. Bu sistemde kuvvete karşı duyarlı bir ucu iğneli bir pikap koluna benzer denge çubuğu tüm numune yüzeyi üzerinde raster düzeninde taranır. Denge çubuğu ile numune arasında oluşan kuvvet, denge çubuğunda küçük oynamalara neden olur ve bu küçük oynamalar optik araçlarla tayin edilir. Taramalı tünelleme mikroskopunda olduğu gibi, iğne ucunun veya bazen numunenin hareketi bir piezoelektrik tüple sağlanır. Tarama sırasında uçta oluşan kuvvet, ucun aşağı ve yukarı hareketi ile sabit tutulur ve bu topografik bilgi sağlar. Atomik kuvvet mikroskopisinin avantajı iletken olmayan yüzeylere uygulanabilmesidir. Bir lazer demeti denge çubuğu üzerindeki bir noktadan yansıtılarak, hareketi tayin eden parçalara ayrılmış bir fotodiyoda ulaşır. Daha sonra fotodiyod çıkışı, uca uygulanan kuvveti kontrol ederek kuvvetin sabit kalmasını sağlar.

Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) yüzey topografisini angstrom (Å) mertebesinde 100 mikrona (μ) kadar görüntüleyebilen bir yeni kuşak mikroskoptur.

Bu cihaz ile moleküllerarası kuvvetlerin ölçülmesi mümkün olmaktadır. Mikroskop olarak en önemli avantajı, özel bir hazırlama işlemi uygulamadan örneklerin doğrudan ve hemen hemen her ortamda görüntülenebilmesidir (Binning ve ark., 1986).

Nanoteknolojinin en önemli elemanları arasında yer alan AFM, bir ön hazırlama aşaması olmadığı için biyolojik moleküllerin üç boyutlu yapısını bozmadan, buldukları ortamda görüntülenmesini sağlamaktadır. Bu özelliği alternatifleri olan SEM (taramalı elektron mikroskobu), TEM (geçirmeli elektron mikroskobu) gibi mikroskopik tekniklere önemli bir üstünlük elde etmesini sağlamıştır (Çınar ve ark., 2005).



Şekil 2.19 : AFM genel çalışma prensibi.

AFM'de, iğne koluna tutturulmuş iğne örnek üzerinde hareket ederken, iğne ile örnek arasındaki itme ve çekme kuvvetleri ölçülür. Lazer kaynağından gelip iğne kolundan yansıyan ışın, pozisyona duyarlı fotodetektöre gelir. İki fotodiyotun sinyali arasındaki fark, lazer spotunun pozisyonunu belirler. Bu yükseklik bilgisi, bilgisayara gönderilip x ve y pozisyonuna karşı kaydedilir. Elde edilen veri kullanılarak üç boyutlu topografik görünüm elde edilir. AFM iki modda çalışabilir:

Temaslı sistemde (contact mode), iğne kolunun ucundaki iğne ile yüzey arasında hafif bir fiziksel dokunma vardır. Temassız sistemde (tapping mode) ise iğne kolu kendi rezonans frekansında titreştirilir. Bu titreşim, fotodetektör tarafından ölçülür. Bu durumda iğne ve örnek arasındaki etkileşim faz kayması yaratır. Bu faz kaymasından yararlanılarak etkin kuvvetlerin şiddeti ölçülür (Humphris ve ark., 2005).

2.8 Spektroskopik Teknikler

Atomların yapısı en doğru şekilde ancak atomik spektroskopik yöntemler ile anlaşılabilir. Yani herhangi bir yöntem (optik, NMR, ESR,...) ile atomun saldığı ya da soğurduğu ışınım enerjileri gözlenerek ve incelenerek atomun yapısı hakkında fikir edinilebilir (Aygün ve Zengin, 1995, Karataş, 2010). Spinlerin hem kendi aralarında ve hem de çevresi ile etkileşimleri göz önünde tutularak ölçülen fiziksel nicelikler üstüne yapılan kuramsal yorumlar ve açıklamalar, spektroskopi ile uğraşanları, incelenen maddenin yapısını çözümlenmeye götürür. Bu nedenle, manyetik rezonans, değişik spektroskopik incelemelerin yapılabileceği yararlı bir araç olarak kabul edilmiş ve gelişimini bu amaç doğrultusunda sürdürmüştür (Apaydın, 1996, Karataş 2010). Bir örnekte bulunan atom, molekül veya iyonların bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri sırasında yayılan elektromanyetik ışımının, ölçülmesi ve yorumlanmasına spektroskopi denir. Atom, molekül veya iyonun elektromanyetik ışımaya ile etkileşimi sonucu dönme, titreşim ve elektronik enerji seviyelerinde değişiklikler spektroskopinin temelini oluşturur. Deneysel olarak yalnızca frekans ölçümünü içerir. Çünkü olası geçişlere karşı gelen iki düzey arasındaki enerji farkı, incelenmekte olan atom ya da çekirdek tarafından soğurulan ya da salınan ışımının frekansı ile orantılıdır. Yani;

$$h\nu = E_1 - E_2 \quad (2.2)$$

dir. Burada, h Planck sabiti, ışımının frekansdır. E_1 ve E_2 ise iki düzeyin enerjileridir.

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J.s} \quad (2.3)$$

değerindedir, $h\nu$ bağıntısı ile belirlenen frekans deneysel olarak ölçülebilirse, elde edilen sonuca uygun olarak, bir hipotez ya da bir kuram kurulabilir. Bu hipotez ya da kuramdan yararlanarak atom, molekül ya da çekirdek hakkında bilgiler elde edilebilir. $h\nu$ bağıntısına göre, iki düzey arasındaki geçişe karşı gelen soğurma enerjisine bir spektral çizgi ya da spektrum denir. Spektroskopide, geçiş frekanslarına karşı gelen spektrumlar gözlenir ve bu spektrumların yerleri frekans olarak belirlenir (Apaydın, 1996, Karataş, 2010).

Elektronların ya da çekirdeklerin farklı elektronik yapılarına göre farklı uyarılmış düzeyleri bulunduğu için bu düzeyler arasındaki geçişlere karşı gelen spektrum çizgileri, elektromanyetik spektrumun oldukça farklı aralıklarına düşerler. Elektronun manyetik alan ile etkileşmesi enerji bakımından çekirdeklere oranla daha büyüktür ve bu elektromanyetik spektrumda mikrodalga bölgesine düşer. Aralığın büyüklüğü, incelenmekte olan sistem içindeki atom, çekirdek ya da iyonlar üzerinde etkin rol oynayan etkileşmelere bağlıdır. Spinlerin hem kendi hem de çevresi ile etkileşmeleri göz önünde tutularak yapılan çalışmalar da spektroskopi için önemlidir (Ingram, 1967, Karataş, 2010).

Spektroskopik yöntemlerde, maddenin elektromanyetik radyasyonu yayması, saçması, saptırması, genel olarak maddenin elektromanyetik radyasyonla etkileşimi ve bu etkileşimin sonuçları analitik amaçlara yönelik ele alınır. Spektroskopik yöntemlerde üzerine uyarıcı tanecik gönderilen (elektron, nötron, proton, atom, molekül, gibi) örneğin uyarıcı taneciğe karşı davranışı ölçülür.

Yaygın olarak kullanılan spektroskopi çeşitleri;

1. Optik Spektroskopi
2. Kızılötesi (infrared) Spektroskopisi
3. Morötesi (görünür, ultraviyole) Işık Spektroskopisi
4. Raman Spektroskopisi
5. Mössbauer Spektroskopisi
6. Manyetik Rezonans (MR) Spektroskopisi
 - Elektron Spin Rezonans Spektroskopisi (ESR),

- Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR) (Karataş, 2010).

2.8.1 Ultraviyole spektroskopisi

Ultraviyole ve görünür alan spektroskopisi, yapı tayininde, kalitatif ve kantitatif analizde çok kullanılan bir metottur. Aslında metot değil, metotlar topluluğudur. Ultraviyole görünür alan spektroskopisine elektronik spektroskopi de denir. Çünkü bu metot veya metotlar topluluğu maddede bulunan elektronlarla ilgilidir. Genellikle görünür bölgeyi içine alırlar. Çalışma alanları 200 nm den 1000 nm ye kadar değişir. Ancak vakum tertibatlı cihazlar 110 nm de bile çalışırlar.

Ultraviyole spektrometreleri yapılarına göre iki kısma ayrılır.

- 1- Tek ışın demetli spektrometreler
- 2- Çift ışın demetli spektrometreler

2.8.1.1 Tek ışın demetli spektrofotometreler

Tek ışın demetli spektrofotometrelerin en yaygın olanı 1945'den beri kullanılmakta olan Beckman DU-2 cihazıdır. Işın kaynağı olarak ultraviyole alan için hidrojen lambası yakın ultraviyole ve görünür alan içinde volfram lambası kullanılır. Bir lambanın aynada yansıtılan ışın demeti bir kerede giriş aynasında yansıtıldıktan sonra giriş aralığından geçerek toplayıcı iç bükey aynaya orada da yansıtıldıktan sonra Litrow prizmasına gelir. Böyle bir prizma üzerine düşen ışın demeti dispersiyona uğrayarak geldiği yüzeyden geri döner. Geri dönen ışın demeti artık dalga boylarına ayrılmış olan ışın demeti halindedir. Litrow prizması ile bir düzenekle döndürüldüğünden tek dalga boylu demetler sırasıyla çıkış aralığından bir filtreye oradan da çözelti kabına veya çözücüye gelirler. Çözelti veya çözücünden geçtikten sonra detektöre ulaşırlar. Detektörde şiddetleriyle orantılı elektrik akımını meydana getirirler. Detektörler kırmızıya ve maviye daha hassas olmak üzere iki türdürler. Maviye hassas olanı 625 nm ye kadar kullanılır (Gunduz, 2004).

UV ve görünür bölge cihazlarında ölçme üç basamakta gerçekleştirilir.

- 1- Işın yolu kapatıcısıyla geçirgenlik önce sıfıra ayarlanır. Böyle bir durumda detektöre hiç ışın girmez.

2- Işın yoluna çözelti yapmak için kullanılan çözücü konur ve geçirgenlik %100 e ayarlanır.

3- Işın demetinin önüne çözelti konur absorpsiyon veya geçirgenlik ölçülür.

Tek ışın yollu cihazlar güç kaynağı sabit olduğu sürece iyi sonuç verirler.

2.8.1.2 Çift ışın demetli spektrofotometreler

Çift ışın demetli cihazlar tek ışın demetli cihazlara göre hem optik hem de elektronik yönden daha karışıktırlar.

Işın kaynağı gene hidrojen ve volfrem (tungsten) lambalarıdır. Cihazda iki tane Litroww prizması bulunur. Çıkış aralığında gelen ışın demeti bölücüsünde ikiye ayrılır. Ayrılan demetlerden birisi çözücüden öteki de çözültiden geçerek ayrı ayrı dedektörlere ulaşırlar. Dedektörler arasındaki akım farkı yazıcıdan absorpsiyon veya geçirgenlik olarak okunur (Gunduz, 2004).

Çift ışın demetli cihazların başlıca üstün yönleri voltaj değişikliklerinden etkilenmemeleridir.

Bir başka çift ışın yollu cihazda diyot serileri üzerine kurulmuştur. Böyle bir cihazın optik sistemi oldukça basittir. Bu cihaz bir ışın kaynağı ve bu ışın kaynağından gelen ışınları dalga boylarına ayıran sabit bir yansıtma greytingi içerir. Greytingin dalga boylarına ayırdığı demetleri diyot serisi üzerine gönderilir. Diyot serisi de bu ışın demetlerini ayrı ayrı elektrik sinyallerine çevirir. Cihazın elektronik sistemi optik sistemi kadar basit değildir. Böyle bir cihazla spektrum 1-2 saniyede alınabilmektedir.

Diyotlu cihazlarda numune, ışın kaynağıyla monokromatör arasına konur. Bunun sonucu, farklı dalga boyundaki ışınlar çok kısa sürede ve aynı zamanda ölçülür. Bilindiği gibi daha önce görülen cihazların dizaynında numune monokromatörle dedektör arasına konulmaktaydı. Bunun temel nedeni; ışın kaynağından gelen demetin doğrudan numuneye girmesini önlemek ve tek dalga boylu ışınları veya çok dar demetleri numuneden geçirmektedir. Böyle yapılmazsa doğrudan kaynaktan gelen şiddetli polikromatik ışın demeti oldukça uzun bir süre numuneden geçeceği için numunedeki maddeyi parçalayabilir. Buna karşılık diyotlu cihazlarda

numunedeki maddenin ışın demetiyle parçalanması söz konusu değildir. Çünkü spektrumu alma zamanı saniyeyle ifade edilecek kadar kısadır (Gunduz, 2004).



Şekil 2.20 : Deneysel çalışmamızda kullanılan UV-Visible Spektrofotometresinin görüntüsü.

2.9 FT-IR

FT-IR Spektrum cihazı organik bileşiklerin tanımlanmasında kullanılır. Optik izomerler dışında bütün bileşiklerin IR spektrumu birbirinden farklıdır. IR bölgesi elektromanyetik spektrumun görünür bölgesi ile mikro dalga bölgesi arasında yer alır. Bu bölge $4000-450 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyu arasındadır. IR spektrumu organik maddenin yapısı ile ilgili direkt bilgiler sağlar. Ancak bir maddenin saf olup olmadığı hakkında bizi bilgilendirmez (Url-3).

Cam infraredi kuvvetli olarak absorpladığından deneyler için KBr, AgCl, NaCl veya CaF_2 'den yapılmış kaplar veya prizmalar kullanılır. Katı maddeler KBr ile toz haline getirilerek ve belli bir ölçüde preslenerek IR spektrumu alınır. Bu amaç

için çözücü olarak sadece CCl_4 veya CS_2 gibi çok az absorpsiyon bandları gösteren çözücüler kullanılır (Url-3).

Kullanım Alanları;

IR spektrumlarının kullanım alanları çok yönlüdür;

- Bir reaksiyonun yürümesi veya bir kromatografi ayırılım gidişi belirli zaman aralıklarında yapılan deneylerle ve IR spektrumu alınmasıyla takip edilebilir.
- Preparatif çalışma yapan kimyacılar için IR spektrumu kullanımı bağların ispatı için önem taşır. Çünkü, bir reaksiyonda istenen maddenin oluşup oluşmadığına, yan ürünlerin çıkıp çıkmadığına ve oluşan ürünlerin neler olduğuna yanıt verir
- Çözücü etkileri ve asosiyasyon dengeleri hakkında yararlı bilgiler verir.

IR Spektrometresi başlıca üç kısımdan oluşmuştur:

- Işın kaynağı
- Monokromatör
- Alıcı

Kaynaktan çıkan ışının yarısı örnekten, diğer yarısı referanstan geçer. Monokromatörden geçen ışın, dalga boylarına ayrılıp dedektör üzerine düşer. Böylece elektrik sinyaline çevrilir. Çözelti hazırlamanın zor olduğu bileşikler için ATR (attenuated total reflectance) tekniği uygulanır. Bu spektrum, örneğin kalınlığından bağımsızdır. Dolayısıyla uygulanması kolay ve soğurganlığı çok fazla maddeler durumunda çok yararlıdır. ATR tekniği, polimer, köpük, dokuma maddesi, boya veya sır gibi kaplama maddesi ve baskı mürekkebi v.b. gibi maddelerin analizinde çok yararlıdır (Url-3).



Şekil 2.21 : Deneysel çalışmamızda kullanılan IR'nin görüntüsü.

2.10 Ağır Metaller

Metaller, doğal olarak yer kabuğunun yapısında bulunan elementlerdir. Periyodik cetvelde hidrojenden uranyuma kadar 90'ın üzerinde element mevcuttur ve bunların 20'si hariç diğerleri metal olarak karakterize edilmektedir. Ancak bu metallerin 59 tanesi “ağır metaller” olarak sınıflandırılmaktadır (Krenkel ve Novotny, 1980). Antik çağlarda bu metallerin cevherleri işlenmeye başlandığından beri metaller insan faaliyetleri sonucu olarak doğal çevrimler dışında atmosfere, hidrosfere ve pedosfere yayılmaya başlamışlardır. Yüzyıllar boyunca insanlar ağır metalleri etkilerini bilmeden takı, silah, su borusu vb çeşitli amaçlar için kullanmışlardır. Sanayileşme ile birlikte ağır metal içeren kömürlerin yakılmaya başlanması ile endüstri bölgelerindeki ağır metal kirliliği aşırı boyutlara ulaşmış ve ağır metal kirliliğinden kaynaklanan ilk tanımlanan zehirlenmeler Japonya'da ortaya çıkmıştır (Atilla, 2009).

Son zamanlarda ağır metal tanımı ile kimyasal maddelerin ekolojik sisteme verdikleri zarar genelleştirilerek gazete haberlerinde sık sık ağır metallerin, çevresel problemlere neden olduklarını yer almaya başlamıştır. Bunun nedeni çevresel problemler söz konusu olduğunda “ağır metal” tanımı sanki çok tanımlı ve kesin bir

grupmuş gibi bu kavramın çok sık “nispeten yüksek yoğunluğa sahip ve düşük konsantrasyonlarda bile toksik veya zehirleyici olan metal” olarak kullanılmasıdır (Alloway ve Ayres, 1997). Bu yaygın kanıya, ağır metallerin belirli bir zaman aralığında canlı organizmada diğer metallere kıyasla akümülyasyonunun fazla olması ve bunun sonucu negatif etkinin giderek artması yol açmaktadır (McEldowney ve ark., 1993).

Gerçekte ağır metal tanımı fiziksel özellik açısından yoğunluğu 5 g/cm^3 ten daha yüksek olan metaller için kullanılır (Martin ve Coughtrey, 1985). Bu gruba kurşun, kadmiyum, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, cıva ve çinko olmak üzere 60 tan fazla metal dâhildir. Bu elementler doğaları gereği yer kürede genellikle karbonat, oksit, silikat ve sülfür halinde stabil bileşik olarak veya silikatlar içinde hapis olarak bulunurlar. Her ne kadar metallerin yoğunluk değeri üzerinden hareketle ekolojik sistem üzerindeki etkileri tanımlanmaya/gruplandırılmaya çalışılıyorsa da gerçekte metallerin yoğunluk değerleri onların biyolojik etkilerini tanımlamaktan çok uzaktır. Örneğin yoğunluğu $3,65 \text{ g/cm}^3$ olan baryumun veya $4,51 \text{ g/cm}^3$ olan titanyumun biyolojik sistemlere kadmiyum ($8,65 \text{ g/cm}^3$), kurşun ($11,34 \text{ g/cm}^3$) veya lantanit grubu metallerden ($5,25 - 9,84 \text{ g/cm}^3$) çok farklı etkide bulunduğu kesindir (Atilla, 2009).

Bir elementin yoğunluğu aslında periyodik sistemdeki (grup ve gruptaki sıra) yerinin, kimyasal özellikleri de elementin ait olduğu grubun fonksiyonudur. Metallerin ekolojik sistem üzerine etkilerinden bahsederken aslında metalin ait olduğu grubun ele alınması ve bu özelliğin vurgulanması biyolojik etki açısından çok daha anlamlıdır (Martin ve Coughtrey, 1985, Atilla, 2009).

Ağır metallerin ekolojik sistemde yayınımları dikkate alındığında doğal çevrimlerden daha çok insanın neden olduğu etkiler nedeniyle çevreye yayınımları söz konusu olduğu görülmektedir. Sürekli ve kullanıma bağlı kirlenmenin yanı sıra kazalar sonucu da ağır metallerin çevreye yayınımları önemli miktarlara ulaşabilmektedir. Yıllık olarak doğal çevrimler sonucu 7600 ton kadmiyum, 18800 ton arsenik, 3600 ton cıva 332000 ton kurşun atmosfere atılmakta iken insan faaliyetleri sonucu deşarj edilen miktarlar dikkate alındığında ise; selenyum 19 kat, kadmiyum 8 kat, cıva, kurşun, kalay 6 kat, arsenik, nikel ve krom 3 kat daha fazladır (Rether, 2002, Atilla, 2009).

2.10.1 Ağır metallerin etkileri

2.10.1.1 Ağır metallerin topraktaki etkileri

Günümüzde ağır metallerin yol açtığı toprak kirliliği tüm dünyanın dikkatini çeken bir konu olmuştur. Topraktaki ağır metal kirliliğiyle ilgili çalışmalarda; ağır metallerin kaynakları ve davranışları, halk sağlığı ve çevre üzerindeki etkileri, kirlenmiş bölgelerin araştırılması ve analizlenmesi, risk değerlendirmesi ve iyileştirme teknikleri üzerinde yoğunlaşmıştır. ‘Ağır metal’ deyimini genelde atom yoğunluğu 6 g/cm^3 ’den daha büyük olan metaller için kullanılır. Topraklardaki ağır metaller, eğer miktarları topraktaki normal başlangıç değerlerinden fazla ise topluca “mikro kirleticiler” olarak tanımlanırlar. Ağır metallerin topraktaki aşırı konsantrasyonları toksik etki yapabilir (Köseoğlu, 2007).

2.10.1.2 Ağır metallerin sudaki etkileri

Su kirliliği altmışlı yıllarda hem okyanus hem de kara sularında endişe verici boyutlara ulaşmıştır. Su kirliliğinin artması endüstri alanındaki büyümeyi çok iyi bir şekilde yansıtmaktadır. 19.yy'ın başlarında Türkiye dahil ve bunun yanında Avrupa'da birçok ülkede lağım suları nehirlere akıtılmaya başlamış ve böylece yalnız büyük ırmaklar kirlenmekle kalmamış aynı zamanda yer altı suları kirlenmiştir. Bu olaylar sonucu bazen sanayi ve tarım ile bazen de evlerde kullanılan sular önemli sayılabilecek ölçüde kirlenmiştir (Köseoğlu, 2007).

2.10.1.3 Ağır metallerin canlılara etkisi

Vücutta doğal olarak bulunan bazı metallerin sağlığınıza yararları vardır. Örneğin Fe kansızlığı önler, Zn ise 100'den fazla enzim reaksiyonunda yer alır. Metallerin normal olarak vücutta bulunma oranı çok düşüktür. Bu oran yükseldiği takdirde, vücutta toksik etki yapmaya başlarlar. Ağır metaller, yoğunlukları suyun yoğunluğunun en az 5 katı daha fazla olan metallerdir. Ağır metallerin hiçbir fonksiyonu yoktur ve vücut için zararlıdır. Eğer ağır metallerin vücudumuza giriş hızı, vücudumuzun onları dışarı atma hızından düşükse, zaman içinde vücudumuzda birikme yaparlar. Endüstriyel ürünlerin üretiminde ağır metallerin yoğun bir biçimde kullanılması nedeniyle insanların ağır metallere maruz kalma oranı son 50 yılda çok ciddi bir biçimde artmıştır. Civalı amalgam dolgular, boyalar ve musluk sularındaki

kurşun, işlenmiş gıdalar kozmetik ürünleri, şampuan, saç ürünleri ve diş macunundaki kimyasal kalıntılar nedeniyle insanlar her an ağır metallere iç içe yaşamaktadır (Köseoğlu, 2007).

2.10.2 Krom (Cr)

Krom, ilk kez Fransız kimyacı Vauquelin tarafından 1798'de Sibirya'daki kırmızı kurşun madenlerinde keşfedilmiştir. Cr: Ar 3d⁵ 4s¹ elektronik konfigürasyon durumuyla periyodik tablonun VI-B grubunda yer alan bir geçiş elementidir. Cr'un stabil olmayan ve biyolojik sistemlerdeki kısa ömre sahip diğer değerlikteki durumlarına rağmen Cr'un stabil formları Cr³⁺ ve Cr⁶⁺ dır. Toprakta Mn bulunması durumunda Cr³⁺, Cr⁶⁺, ya okside ortamda kalır, dolayısıyla da bitki ve hayvan yaşamı için olumsuz etki göstermektedir (Sharma ve ark., 2001). Cr⁶⁺ kromun en toksik formu olup genellikle kromat (CrO₄²⁻) olarak oksijenle ya da dikromat (Cr₂O₇²⁻) olarak oksianyonlarla kompleks yapmış formda bulunmaktadır (Shanker ve ark., 2005). Cr³⁺ ise oksit, hidroksit ve sülfat formlarında bulunup çok daha az hareketli, su ve topraktaki organik materyale güçlü bir şekilde bağlı olarak bulunur. Cr⁶⁺ güçlü bir okside edici iyon olup organik madde varlığında Cr³⁺'e indirgenmektedir. Bu dönüşüm asidik topraklar gibi asidik ortamlarda daha hızlı olmaktadır (McGrath ve Smith, 1990). Bununla birlikte Cr⁶⁺'nın yüksek düzeyleri, ortamın indirgeme kapasitesinin üstünde olup bir kirletici olarak davranmaya başlar. Ayrıca Cr³⁺'de aşırı oksijen varlığında Cr⁶⁺'ya yükseltgenebilir ve çok toksik bir forma tekrardan dönüşmüş olur (Vajpayee ve ark., 1999). Krom dünyada en çok bulunan yedinci elementtir (McGrath ve Smith, 1990, Atilla, 2009).

Yeryüzündeki Cr miktarı 100–300 µg/g aralığında değişmektedir. Cr hava, toprak ve su ekosistemlerinde doğal olarak bulunmaktadır. Topraktaki doğal bulunurluğu 10-50 mg/kg arasındadır. Tatlı sulardaki konsantrasyonu genellikle 0,1–117 µg/L arasındayken denizlerdeki konsantrasyonu 0,2–50 µg/L arasındadır. Atmosferdeki Cr konsantrasyonu ise oldukça farklılık göstermekte olup 5x10⁻⁶–1.2x10⁻³ µg/m³ arasındayken kirli alanlarda 0.015–0.03 µg/m³ arasındadır (Nriagu, 1988). Krom, tabak yapımı, boyama, alaşım, kimyasal maddelerin yapımı (Palmer ve Wittbrodt, 1991), maden sanayi, pigment, tekstil ve elektro kaplamacılıktaki (Vajpayee ve ark., 1999) yaygın kullanımına bağlı olarak çeşitli endüstriyel alanlardan doğal su

ekosistemlerine girmektedir. Dünyadaki kullanımı her yıl yaklaşık 107 ton civarındadır; bunun yaklaşık %60-70'i çelik ve %15'i de tabak yapımı, pigment ve elektro kaplamacılık gibi kimyasal endüstri prosesinde kullanılmaktadır (Stern, 1982). Bu antropojenik aktiviteler kromu, su, toprak ve hava ekosistemlerinde ciddi bir kirletici potansiyeli haline getirmiş ve Cr'un çevredeki biyolojik bulunurluğunu ve biyohareketliliğini artırmıştır. Günümüzde özellikle alaşım elementi olarak kullanılmaktadır. Krom içeren minerallerin endüstriyel oksidasyonu ve fosil yakıtların, ağaç ve kâğıt ürünlerin yanması neticesinde doğada (heksavalent) altı değerlikli krom (Cr^{6+}) oluşmaktadır. Kromun kayalardan ve topraktan suya, ekosisteme, havaya ve tekrar toprağa olmak üzere doğal bir dönüşümü vardır. Ancak yılda yaklaşık olarak 6700 ton krom bu çevrimden ayrılarak denize akar ve okyanus tabanında çöker (Atilla, 2009).

Tablo 2.7 : Krom elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmektedir

(Anonymous, 1996).

Ortalama atomik kütle	51,9961
Kaynama noktası	294 K 2672 C° 4828 F°
Boyca genişleme katsayısı	62x10 ⁻⁷ cm/cm/ C° (0 C°)
Yoğunluğu	7.19 g/cc
Elektrik iletkenliği	0.0744x106/cm
Isı iletkenliği	0.937 W/cmK
Niteliği	Sert kırılğan gri renkli geçiş metali
Yanabilirlik Sınırlığı	Yanıcı olmayan katı
Erime Noktası	2130K 1857 C° 3375 F°
Molar hacmi	7.78 cm ³ /mol
Fiziki Hali	Katı (20 C° 1 atm)
Isınma Isısı	0.45 J/gK
Nötron/proton/elektron sayısı	28/ 24/ 24
Atomik yarıçapı	1.85 A°
Atomik Hacim	7.23 cm ³ /mol
İyonik yarıçapı	0.52 A°
Kovalent yarıçapı	1.18 A°
Kristal yapısı	Kübik merkezli
Elektron konfigürasyonu	1s ² 2s ² p ⁶ 3s ² p ⁶ d ⁵ 4s ¹
Her enerji seviyesindeki elektron sayısı	2, 8, 13, 1
Elektronegatiflik	1.66 Pauling ölçeği

3. MATERYAL VE METOT

3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmada kullanılan CTA ($M_A = 72.000-74.000$) (selüloztriasetat), 2-NPOE, diklormetan ve 1,5-difenil karbazit gibi organik kimyasal maddeler Fluka'dan, potasyum dikromat, hidroklorik asit, sülfirik asit, nitrik asit, amonyum asetat ve asetik asit gibi inorganik kimyasal maddeler ise Merck'den temin edilmiştir. Taşıyıcı olarak kullanılan 5,11,17,23-Tetrakis[4-karboetoksi-N-piperidin]-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren türevi kullanıldı.

Tablo 3.1 : PIM deneylerinde kullanılan kimyasal maddeler ve formülleri.

Kimyasal Madde	Formülü
Hidroklorik asit	HCl
Potasyum dikromat	$K_2Cr_2O_7$
Amonyum asetat	NH_4COO
Asetik asit	CH_3COOH
Nitrik sit	HNO_3
Sülfirik asit	H_2SO_4
1,5-difenilkarbazit	$C_{13}H_{14}N_4O$
Selüloz triasetat	CTA
Diklormetan	CH_2Cl_2
Ethanol	C_2H_5OH
2-Nitrofenil Oktil Eter	$C_{14}H_{21}NO_3$
2-Nitrofenil Pentil Eter	$C_{11}H_{15}NO_3$
Bis (2-etil hekzil) Adipate Eter	$C_{22}H_{42}O_4$

3.2 1,5-Difenil Karbazitin Hazırlanması

Polimer içerikli membran deneylerimizde alınan numunelerin UV-Vis. Spektrofotometresinde okunabilmesi için 0.25 g 1,5-difenil karbazit tartılarak 1:1 oranında etil alkol-su karışımında çözülür ve cam tüplerde saklanan numunelerin üzerine ilave edilir.

3.3 Asetik Asit / Amonyum Asetat Çözeltisinin Hazırlanması

Standart halde bulunan derişik CH_3COOH çözeltisinden 1 L'lik çözelti hazırlanması için gereken miktar (5 mL) hesaplanıp aynı şekilde $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ çözeltisinden 1 L için gerekli olan katı miktar (116 g) bulunarak aynı balon jøjeye eklenip iyice çalkalanarak litreye tamamlandı. Bu şekilde hazırlanan çözeltinin pH'ı 6 olarak ayarlandı.

3.4 Polimer İçerikli Membranın Hazırlanması

Polimer destek maddesi olarak kullanılan CTA 0.0200 g tartılıp üzerine 2.5 mL diklormetan ilave edilir, 6 saat boyunca karıştırıcıda karıştırılır. Diğer bir tarafta, elde edilen optimum koşuldaki 0.0198 g taşıyıcı tartılıp üzerine 1.5 mL diklormetan ve plastikleştirici olarak kullanılan 0.035 mL 2-NPOE ilave edilerek 3 saat boyunca karıştırıcıda karıştırılır. Belirlenen sürenin sonunda her iki karışım (taşıyıcılı ve CTA ilaveli) birbirine karıştırılarak tekrar 3 saat boyunca karıştırılır. Karıştırma süresinin sonunda hazırlanan karışım 60 mm'lik petri kabına dökülüp 1 gece bekletilerek çözücü buharlaştırılır. Oluşan membran üzerine distile su ilave edilerek membran petri kabından bir pens yardımı ile ayrılır.

3.5. Kullanılan Cihazlar

AFM Veeco di Caliber (Selçuk Üniversitesi AR-GE merkezinde bulunmaktadır)

Contact Angle KSV CAM 200 temas açısı ölçüm cihazı (Selçuk Üniversitesi AR-GE merkezinde bulunmaktadır)

IR- Perkin Elmer Spectrum BX FT-IR system (Pamukkale Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunmaktadır)

UV-Visible Spektrofotometresi (Shimadzu UV-1201 V)

Isıtcılı manyetik karıştırıcı Yellow Line MST basic

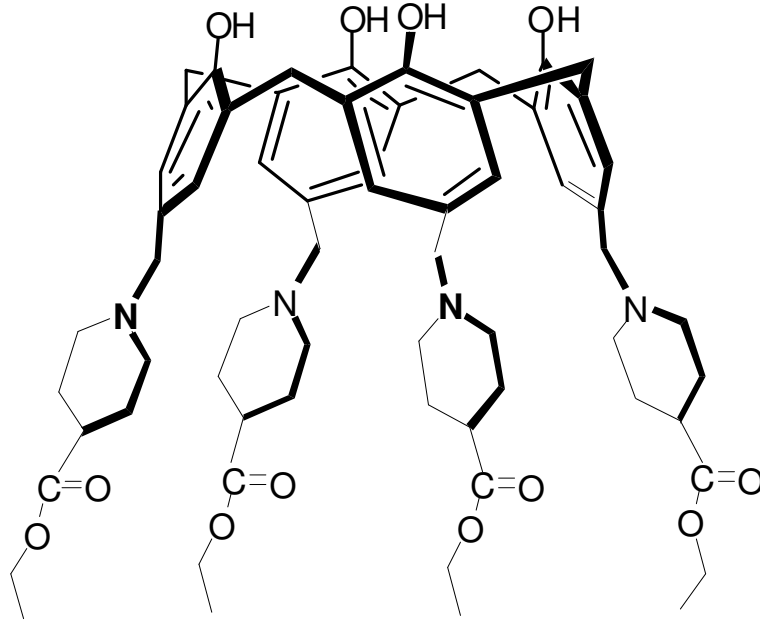
Hassas Terazi RADWAG AS 220/C/2

pH Metre Hanna HI 221

Pamukkale Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Araştırma laboratuvarında bulunan bu cihazlar kullanılmıştır.

3.6 Kullanılan Ligand

Polimer içerikli membran transport çalışmalarımızda taşıyıcı olarak literatürde mevcut bulunan 5,11,17,23-Tetrakis[4-karboetoksi-N-piperidin]-25,26,27,28-tetrahidroksi kalix[4]aren türevidir kullanılmış olup yapısı aşağıda verilmiştir (Akceylan ve ark., 2006).

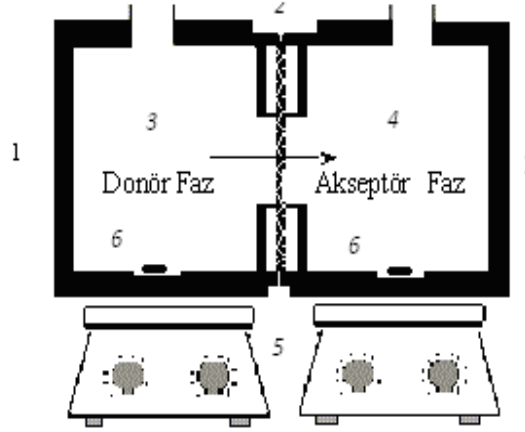


Şekil 3.1 : Taşıyıcı olarak kullanılan kaliks[4]aren türevinin yapısı.

3.7 Deney Düzenegi

Deney düzenegi, teflondan özel olarak tasarılan iki bölmeli bir düzenektir. Her bölüm 45 mL'lik bir kapasiteye sahiptir. Polimer içerikli membran, halkalar arasında

yerleştirilmiştir. Sızıntıyı önlemek amacıyla bölmeler arasında lastik yerleştirilmiş ve contalarla sıkıştırılmıştır. Şekil 3.2’de deney düzeneği görülmektedir.



Şekil 3.2 : PIM deneyleri için kullanılan deney düzeneği şeması (1.Teflon hücre, 2. Membran faz, 3. Donör faz, 4. Akseptör faz, 5. Magnetik karıştırıcı, 6. Magnetik balık).



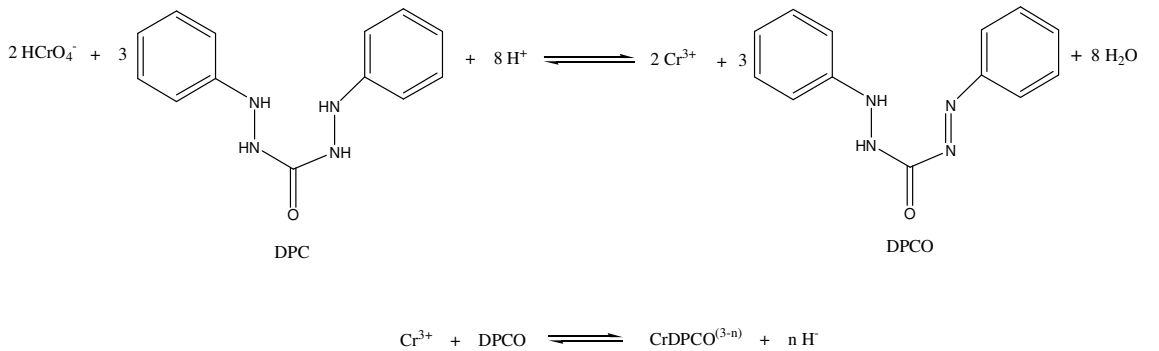
Şekil 3.3 : PIM deneyleri için kullanılan deney düzeneği.

3.8 Polimer İçerikli Membran Transport Deneyleri

Hazırladığımız membran, transport çalışmalarında kullanılmak üzere dikkatli bir şekilde yukarıda Şekil 3.2’de verilen deney düzeneğine (2 nolu kısım) yerleştirilir. Membranın kaymasını önlemek amacıyla difüzyon hücresinin arasına bir conta ile sabitlenir. Silindirik difüzyon hücresinin sol haznesine (donör faz) 0.1 M HCl de çözülmüş 1×10^{-4} M $K_2Cr_2O_4$ çözeltisi konulur. Difüzyon hücresinin sağ haznesine (akseptör) ise pH 6’ya ayarlanmış asetik asit/amonyum asetat çözeltisi konur ve her iki hazneye manyetik balıklar yerleştirilerek difüzyon hücresi manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılır. Belirli zaman aralıklarında her iki fazdan numune alınarak (1’er mL) kapaklı cam tüplerde saklanır.

3.9 Alınan Numunelerin Analizi

Transport deneylerinde donör ve akseptör fazlarında zamanla değişim gösteren Cr(VI) metal katyonunun tayini kompleksometrik yöntemle spektrofotometrik olarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.4’de Cr(VI) ile DPC arasındaki reaksiyon şeması verilmiştir (Scindia ve ark., 2004, Pflaum ve Howick, 1956, Willems ve ark., 1977). Aşağıdaki reaksiyona göre 1,5 difenil karbazit ile Cr(VI)’nın asidik ortamda oluşturduğu renkli kompleksin 540 nm dalga boyunda yapmış olduğu absorpsiyona dayanarak UV-Vis. spektrofotometresi ile donör ve akseptör fazların derişimleri tayin edilmiştir. Bu sebeple her iki fazdan alınmış ve cam tüplerde saklanan numunelerden 0.5 mL alınarak üzerine 4 mL H_2SO_4 ve 0.5 mL 1,5 difenil karbazit ilave edilerek oluşan renkli kompleks UV-Vis spektrofotometresinde okundu.

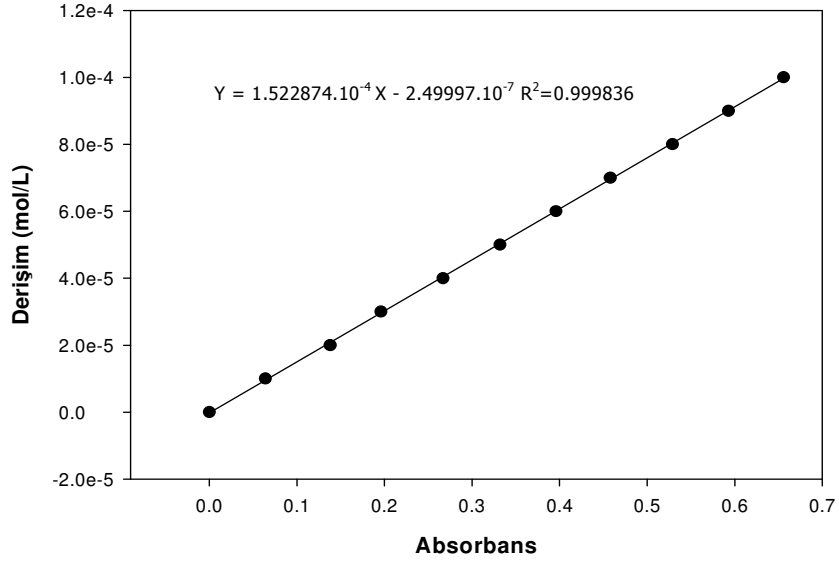


Şekil 3.4 : Cr(VI) ile DPC arasındaki reaksiyon şeması.

Yaptığımız polimer içerikli membran transport çalışmalarında, donör ve akseptör faz numunelerinin asidik ortamda 1,5 difenil karbazitle yaptığı kompleksin absorbands değerlerine geçmeden önce bu renkli komplekse ait kalibrasyon grafiğini oluşturmak için asidik ortamda farklı dikromat konsantrasyonlarında 1,5 difenil karbazit ile oluşturulan kompleksin maksimum dalga boyu olan 540 nm’de absorbandsları okundu. Hazırlanan farklı dikromat konsantrasyonları ile ölçülen absorbands değerleri Tablo 3.2’de verilmiştir.

Tablo 3.2 : Farklı konsantrasyonlardaki potasyum dikromat çözeltilerinin absorbands değerleri.

Konsantrasyon	Absorbans
1×10^{-5}	0.064
2×10^{-5}	0.138
3×10^{-5}	0.196
4×10^{-5}	0.267
5×10^{-5}	0.332
6×10^{-5}	0.396
7×10^{-5}	0.458
8×10^{-5}	0.529
9×10^{-5}	0.593
10×10^{-5}	0.656



Şekil 3.5 : Farklı konsantrasyonlardaki potasyum dikromat çözeltisinin Absorbans-Derişim grafiği.

Dikromat iyonunun taşınımı için gerçekleştirilen transport deneylerinde belirli zaman aralıklarında donör ve akseptör fazlardan alınan numunelerin absorbans değerleri, kalibrasyon grafiğinden bulunan $y = 1,522874 \cdot 10^{-4} x - 2,49997 \cdot 10^{-7}$ denkleminde x yerine yazılarak donör ve akseptör fazların çeşitli zaman aralıklarında konsantrasyon değerleri hesaplanmıştır. Örneğin belirli şartlarda gerçekleştirilen transport çalışmamızda çeşitli zaman periyotlarında ölçülen donör ve akseptör fazı absorbans değerleri kalibrasyon grafiğinden bulunan denkleminde x yerine yazılarak donör ve akseptör faz için konsantrasyon değerleri hesaplanarak Tablo 3.3'de gösterilmiştir.

Tablo 3.3 : Farklı zamanlardaki donör ve akseptör faz konsantrasyonları.

Zaman (dk)	A _d	A _a	C _d x 10 ⁻⁵	C _a x 10 ⁻⁵
0	0.650	0	9.87	0
60	0.485	0.160	7.36	2.41
120	0.335	0.249	5.07	3.76
180	0.212	0.344	3.20	5.21
240	0.142	0.417	2.13	6.32
300	0.089	0.482	1.33	7.31
360	0.057	0.501	0.84	7.60
420	0.033	0.519	0.47	7.87
480	0.021	0.531	0.29	8.06
540	0.012	0.549	0.16	8.33
600	0.009	0.570	0.11	8.65

Donör faz: 1x10⁻⁴ M K₂Cr₂O₇ 0.1 M HCl'de, membran bileşimi 1.75 mL 2-NPOE/1 g CTA, 0.6 M kaliks[4]aren taşıyıcısı, akseptör faz: pH 6'ya ayarlanmış 1 M asetik asit/amonyum asetat çözeltisi.

Cr(VI) transportunun gerçekleştirildiği, PIM transport prosesinin kinetiği, 1. mertebeden reaksiyon kinetiği ile tanımlanmaktadır (Kozłowski ve Walkowiak, 2002, Danesi, 1984, Ruhela ve ark. 2012).

$$\ln\left(\frac{C}{C_i}\right) = -kt \quad (3.1)$$

C, t anında donör fazdaki Cr(VI) konsantrasyonu, C_i donör fazdaki başlangıç derişimi, k hız sabiti (s⁻¹) ve t ise transport süresidir.

ln (C/C_i) ye karşı t grafiğinin eğiminden k hız sabiti değerleri hesaplanır. Aşağıda optimum şartlarda gerçekleştirilen deneysel çalışmalardan elde edilen veriler için örnek bir hesaplama verilmektedir. ln (C/C_i) ye karşı t grafiğinin eğimi lineer olup bulunan hız sabiti değeri k; aşağıdaki bağıntı uyarınca P geçirgenlik katsayısı değerinin bulunmasında kullanılmıştır.

$$P = -\frac{V}{A}k \quad (3.2)$$

Burada V donör fazın hacmi, A ise membranın yüzey alanıdır.

Başlangıç akış hızı (J_i) aşağıdaki bağıntı kullanılarak bulunmuştur.

$$J_i = P.C_i \quad (3.3)$$

Fick'in 1. kanununa göre Eşitlik (3.4) kullanılarak difüzyon katsayısı değerlerine geçilmiştir.

$$J = D \frac{\Delta C}{\Delta X} \quad (3.4)$$

Aşağıdaki denklemde etkin transport uzaklığı d olup, eşitlik 4 te $\Delta x = d$ kabulü yapılarak Eşitlik (3.5)'e ulaşılır.

$$J = D \frac{\Delta C}{d} \quad (3.5)$$

Donör fazdan taşınan Cr(VI) nın verimliliğini hesaplamak için geri dönüşüm faktörü olan (RF) Eşitlik (3.6)'dan hesaplanır (Konczyk ve ark., 2010, Huang ve ark., 1988, Danesi ve ark., 1982).

$$RF = \frac{C_i - C}{C_i} . 100\% \quad (3.6)$$

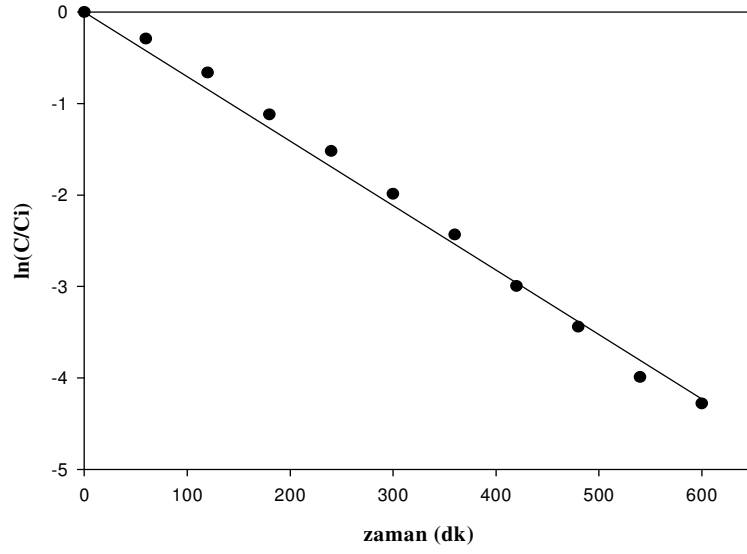
Aşağıda optimum şartlar için (donör faz: 1×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$ 0.1 M HCl'de, membran 2-NPOE/CTA, 0.6 M taşıyıcı, akseptör faz: 1 M pH 6'ya ayarlanmış asetik asit/amonyum asetat çözeltisi) örnek bir hesaplama sunulmuştur. Bu hesaplamalar her bir deneysel parametre için tekrarlanmıştır. Deneysel olarak elde edilen verilerin değerlendirilmesi için Sigma-Plot Software bilgisayar programı kullanılmıştır. Çalışma sonucunda tüm polimer içerikli membranlar (PIM) deney sonuçları birbirleriyle kıyaslanıp ve ayrıntılı olarak yorumlanmıştır.

Tablo 3.4 : $\ln(C/C_i) - t$ grafiği.

t (dk)	C / C _i	ln C / C _i
0	0	0
60	0.746	-0.292
120	0.515	-0.663
180	0.326	-1.120
240	0.218	-1.521
300	0.136	-1.988
360	0.087	-2.434
420	0.050	-2.995
480	0.032	-3.442
540	0.018	-3.992
600	0.013	-4.280

Donör faz: 1×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$ 0.1 M HCl'de, membran bileşimi 1.75 mL 2-NPOE/1 g CTA, 0.6 M kaliks[4]aren taşıyıcısı, akseptör faz: pH 6'ya ayarlanmış 1 M asetik asit/amonyum asetat çözeltisi.

Tablo 3.4'te verilen verilere bağlı olarak, yukarıda verilen Eşitlik (3.1) kullanılarak çizilen $\ln(C/C_i) - t$ grafiği Şekil 3.6'da verilmiştir.



Şekil 3.6 : $\ln(C/C_i) - t$ grafiği

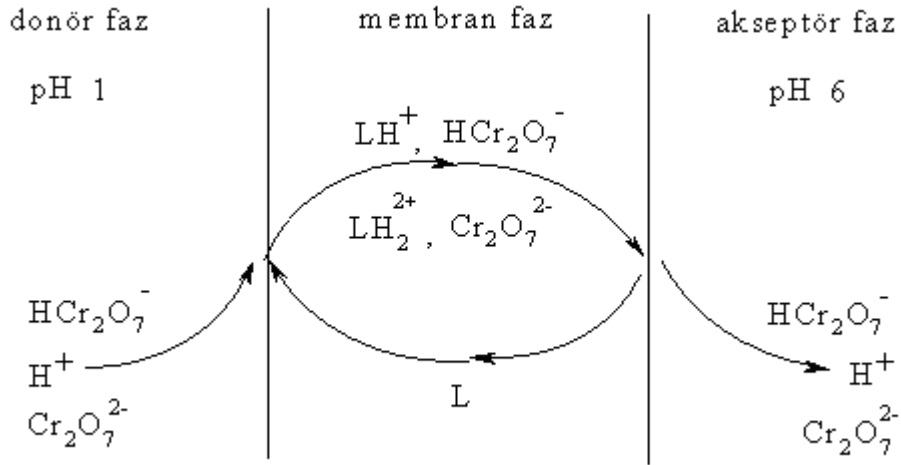
Yukarıdaki grafiğin eğiminden bulunan k hız sabitinden yararlanarak Eşitlikler (3.2), (3.3), (3.4), (3.5) ve (3.6)'nın kullanılmasıyla kinetik parametreler hesaplanmıştır.

Tablo 3.5 : Optimum (0.6 M) taşıyıcı konsantrasyonunda kinetik veriler.

Taşıyıcı Konsantrasyonu	$k \cdot 10^5$ (s^{-1})	$P \cdot 10^6$ (m/s)	$J \cdot 10^6$ (mol/m ² .s)	Geri Faktörü (RF) (%)	Kazanım
0.6 M	11.75	5.82	0.58	98.61	

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

Gerçekleştirilen çalışmada; Cr(VI) metal katyonunun taşınımı çeşitli parametrelere (farklı taşıyıcı konsantrasyonu, karıştırma hızı, akseptör faz pH'ı, plastikleştirici miktarı, donör fazın asit etkisi, membran kalınlığı) bağlı olarak incelenmiştir. Cr(VI) metal katyonunun transportuna ait taşınım mekanizması Şekil 4.1'de tanımlanmıştır.



Şekil 4.1 : PIM'de ortak transporta ait transport mekanizması.

Şekil 4.1'de tanımlandığı gibi dikromat halindeki Cr(VI) iyonu, asidik ortamda membran fazdaki *p-tert*-bütül kaliks[4]aren amin türevi içerisine difüze olur ve daha sonra zayıf asidik çözelti içeren akseptör faz tarafından sökülerek transport tamamlanır. Dikromat iyonları düşük pH değerlerinde amin türevlerine bağlanmakta ve daha yüksek pH değerlerinde ise sökülmektedir. Bu yüzden dikromat iyonlarının verimli ve etkili transportunun gerçekleşebilmesi için akseptör fazın pH'sının donör fazın pH'sından daha yüksek tutulması gerekmektedir (Tabakci ve ark., 2003, Ediz ve ark., 2004, Memon ve ark., 2004, Yılmaz ve ark., 2008, Kaya, 2008).

Daha öncede belirtildiği gibi dikromat iyonları sulu faz içerisinde farklı iyonik formlarda (HCrO_4^- , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) bulunmaktadır. Çok düşük konsantrasyonlarda Cr^{6+} iyonları içeren asidik sulu çözeltilerde $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ protonlanarak HCrO_4^- haline dönüşürken, zayıf asidik ortamlarda Cr^{6+} iyonları CrO_4^{2-} halinde bulunur. Bu yüzden gerçekleştirdiğimiz çalışmada $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ iyonları, asidik sulu çözeltiler içerisinde düşük konsantrasyonlarda $\text{HCrO}_4^- / \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ olarak mevcut bulunmaktadır (Kaya, 2008).

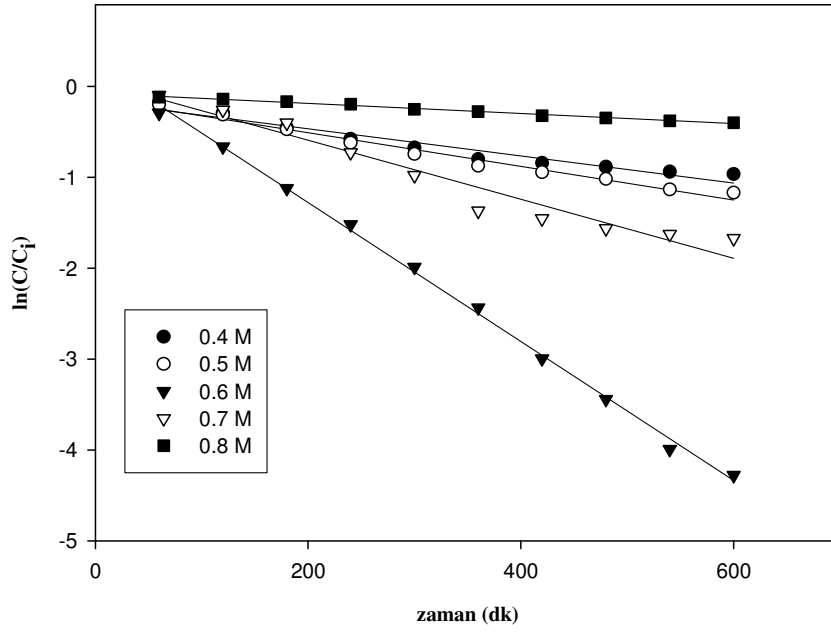
Gerçekleşen polimer içerikli membran çalışmalarında,

- Taşıyıcı ligand derişiminin etkisi
- Akseptör fazın pH etkisi
- Donör fazın asit etkisi
- Plastikleştirici miktarının etkisi
- Membran kalınlılığı
- Membranın kararlılığı
- Yüzey morfolojisi

parametrelerinde incelemeler yapılmıştır.

4.1 Taşıyıcı Ligand Derişiminin Etkisi

Polimer içerikli membran transport çalışmalarında, membran fazda bulunan taşıyıcı konsantrasyonunun transport hızına etkisi oldukça önemlidir. Bu nedenle Cr(VI) metal katyonu için farklı taşıyıcı derişimlerinde (0.4, 0.5, 0.6, 0.7 ve 0.8 M) gerçekleştirilen transport deneyleri sonucunda Eşitlik (3.1) yardımıyla çizilen $\ln(C/C_i)$ -t grafiğinden (Şekil 4.2) hesaplanan k değerlerinden yararlanarak Eşitlikler (3.2), (3.3), (3.4), (3.5), (3.6)'dan bulunan P, J ve RF değerleri Tablo 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.2 : Farklı taşıyıcı konsantrasyonlardaki $\ln(C/C_i)$ -t grafiği.

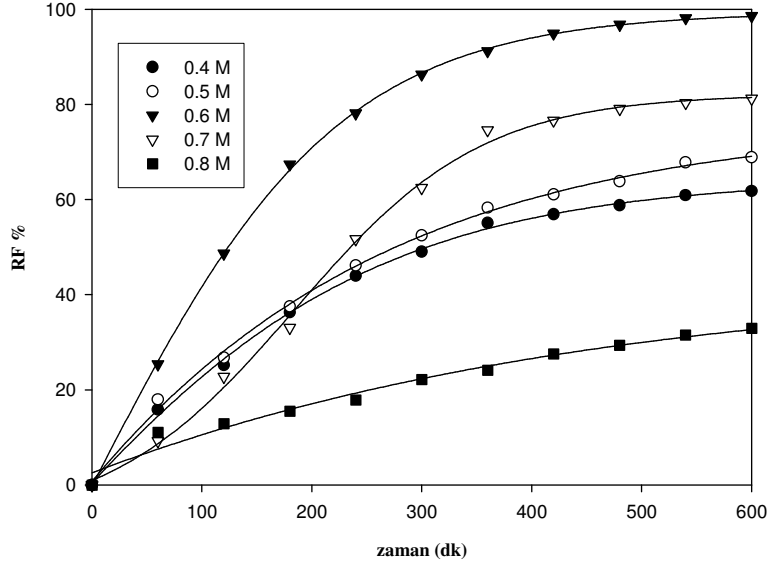
Tablo 4.1 : Farklı taşıyıcı konsantrasyonlardaki kinetik veriler.

Taşıyıcı Derişimi	$k \cdot 10^5$ (s^{-1})	$P \cdot 10^6$ (m/s)	$J \cdot 10^6$ ($mol/m^2 \cdot s$)	RF (%)
0.4 M	2.69	1.33	0.13	61.84
0.5 M	3.25	1.61	0.16	68.92
0.6 M	11.75	5,82	0.58	98.61
0.7 M	5.33	2,64	0.26	81.23
0.8 M	1.02	0,50	0.05	32.92

Donör faz: 1×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$ 0.1 M HCl'de, membran bileşimi 1.75 mL 2-NPOE/1 g CTA, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7 ve 0.8 M kaliks[4]aren taşıyıcısı, akseptör faz: pH 6'ya ayarlanmış 1 M asetik asit/amonyum asetat çözeltisi.

Tablo 4.2'deki değerlerden görüleceği üzere gerçekleştirilen polimer içerikli membran çalışmalarında taşıyıcı konsantrasyonu 0.4 M'dan 0.6 M'a doğru arttıkça kinetik veriler de (k, P, J ve RF) artmaktadır. Bu durum taşıyıcı konsantrasyonu 0.6 M olduğu zaman transport verimliliğinin en yüksek değere ulaştığını ortaya

koymaktadır. Fakat taşıyıcı derişimi 0.6 M dan sonra kinetik verilerin azalması Cr(VI) metal katyonunun PIM yoluyla taşınımının azaldığını göstermektedir. Bu durum, transport süresine karşı geri kazanım faktörü (RF) grafiğinde de net bir şekilde görülmektedir (Şekil 4.3).



Şekil 4.3 : Farklı taşıyıcı konsantrasyonlardaki RF-t grafiği.

Yukarıda da belirtildiği gibi PIM yoluyla gerçekleştirilen Cr(VI) metal katyonunun taşınımı için kullanılan kaliks[4]aren amin türevi taşıyıcısının transport verimliliği 0.6 M'a kadar artarken, 0.6 M'dan sonra azalmaktadır. Bu durum taşıyıcı konsantrasyonu arttıkça membran faz viskozitesinin artmasıyla açıklanabilir. İlk önce taşıyıcı derişimi arttıkça Cr(VI) metal katyonunun membran faza ekstraksiyonu oldukça hızlı gerçekleşir. Daha sonra membran fazdaki yüksek viskozite membran fazda meydana gelen Cr(VI)-taşıyıcı kompleksinin difüzyonunu sınırlar. Bu nedenle belli bir limit değerinden sonra membran fazdaki taşınım azalır. Sonuç olarak taşıyıcı derişimi 0.6 M'dan sonra transportun azalması sonucu ilerleyen çalışmalarımızda optimum taşıyıcı derişimi 0.6 M olarak alınmıştır.

4.2 Akseptör Fazın pH Etkisi

Krom bileşikleri değişik oksidasyon sahip olmasına rağmen krom türlerinden yalnızca Cr(III) ve Cr(VI) çevrede bulunabilecek kararlılığa sahiptir. Cr(VI) iyonu farklı iyon formatlarında (HCrO_4^- , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) bulunmakta ve asidik şartlarda Cr_2O_7 iyonları ortamda daha fazla bulunmaktadır. Bu nedenle donör fazda dikromat iyonları halinde bulunan Cr(VI) metal katyonunun akseptör faza taşınmasında akseptör fazın pH'ının araştırılması oldukça önemlidir. Çünkü sıvı membranlarda donör fazdan akseptör faza metal katyonlarının taşınmasında yürütücü kuvvet konsantrasyon gradyentidir. Bu nedenle kaliks[4]aren amin türevi taşıyıcısı kullanılarak PIM yoluyla gerçekleştirilen Cr(VI) metal katyonunun transport deneyleri, akseptör fazın 4 farklı pH değerlerinde gerçekleştirilmiştir.

Çalışmamızda donör fazdaki dikromat halinde bulunan Cr(VI) metal katyonu çözeltisinin pH'ı 1 de sabit tutulurken, akseptör fazdaki $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{NH}_4\text{COO}^-$ çözeltisinin pH'ı sırası ile 5, 5.5, 6 ve 6.5 olarak ayarlanmıştır. Gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen kinetik veriler Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.2 : Akseptör fazın farklı pH'lardaki kinetik verileri.

Akseptör faz pH'ı	$k \cdot 10^5$ (s^{-1})	$P \cdot 10^6$ (m/s)	$J \cdot 10^6$ ($\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$)	RF (%)
5	0.12	0.60	0.06	44.30
5.5	0.22	1.11	0.11	62.46
6	11.75	5.82	0.58	98.61
6.5	0.64	0.32	0.03	25.84

Donör faz: 1×10^{-4} M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.1 M HCl'de, membran bileşimi 1.75 mL 2-NPOE/1 g CTA, 0.6 M kaliks[4]aren taşıyıcısı, akseptör faz: pH 5, 5.5, 6 ve 6.5'a ayarlanmış 1 M asetik asit/amonyum asetat çözeltisi.

Tablo 4.2'den de görüldüğü gibi kinetik veriler (k, P, J ve RF) akseptör fazın pH'ı 5-6 aralığında artarken 6.5 değerinde azalmıştır. Elde edilen sonuçlar literatürde daha önce gerçekleşmiş olan çalışmalar ile uyum içindedir (Yılmaz ve ark., 2008, Kaya, 2008, Saf ve ark., 2006).

Dikromat iyonları düşük pH değerlerinde kaliks[4]aren amin türevi taşıyıcısına bağlanmakta ve daha yüksek pH değerlerinde ise sökülmemektedir. Bu yüzden dikromat iyonlarının verimli ve etkili transportunun gerçekleşebilmesi için akseptör fazın pH değerinin donör fazın pH değerinden daha yüksek tutulması gerekmektedir (Tabakçı ve ark., 2003, Ediz ve ark., 2004, Memon ve ark., 2004, Yılmaz ve ark., 2008). Bu sonuçlara dayanarak Cr(VI) metal katyonunun polimer içerikli membranlar yoluyla taşınım çalışmalarında diğer parametrelerde (taşıyıcı ligand derişiminin etkisi, donör fazın asit etkisi, plastikleştirici türünün etkisi, plastikleştirici miktarının etkisi, membran kalınlılığı, membranın kararlılığı) akseptör fazın optimum pH'ı 6 olarak seçilmiştir.

4.3 Donör Fazın Asit Etkisi

Donör fazda dikromat iyonları halinde bulunan Cr(VI) metal katyonunun çözeltilerdeki asitliğini sağlamak için asit türünün etkisini belirlemek son derece önemlidir. Bu nedenle gerçekleştirdiğimiz çalışmada donör fazdaki sulu çözeltilerin asitliğinin sağlanmasında 3 farklı asit türü kullanılmıştır. Donör fazda HCl, HNO₃ ve H₂SO₄ asitlerinin derişimi 0.1 M alınırken diğer deneysel şartlarda hiçbir değişiklik yapılmamıştır. Elde edilen kinetik veriler Tablo 4.3'te verilmiştir.

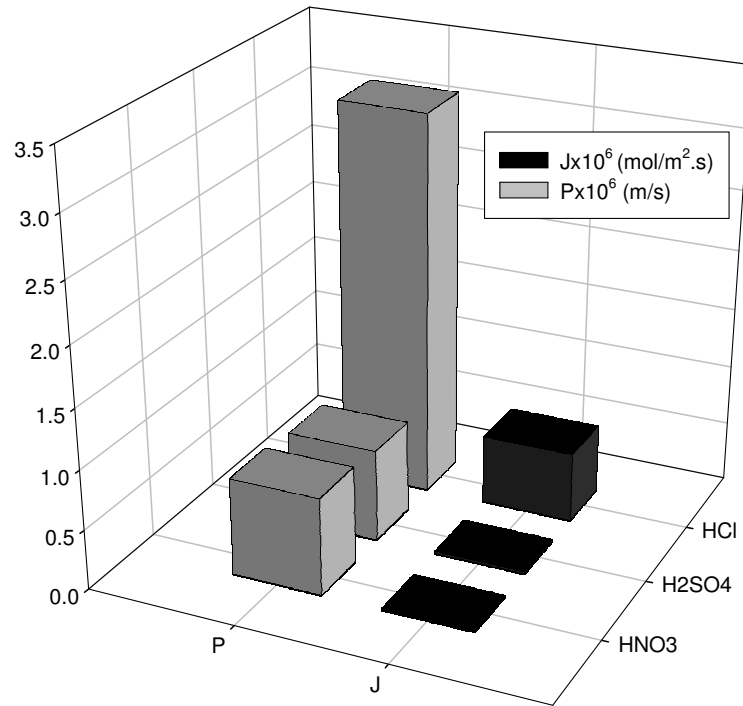
Tablo 4.3 : Donör fazdaki farklı asit türlerinin kinetik verileri.

Donör Fazın Asit Türü	$k \cdot 10^5$ (s ⁻¹)	$P \cdot 10^6$ (m/s)	$J \cdot 10^6$ (mol/m ² .s)	RF (%)
H ₂ SO ₄	0.310	0.153	0.015	10.761
HNO ₃	0.149	0.074	0.007	4.923
HCl	11.751	5.823	0.582	98.613

Donör faz: 1×10^{-4} M K₂Cr₂O₇ 0.1 M HCl, HNO₃ ve H₂SO₄'de, membran bileşimi 1.75 mL 2-NPOE/1 g CTA, 0.6 M kaliks[4]aren taşıyıcısı, akseptör faz: pH 6'ya ayarlanmış 1 M asetik asit/amonyum asetat çözeltilisi.

Tablo 4.3'den de görüleceği üzere PIM yoluyla Cr(VI) metal katyonunun taşınımı için en yüksek transport verimliliğine HCl kullanıldığında ulaşılmıştır. Donör fazda

HNO₃ ve H₂SO₄ asitleri kullanıldığında hesaplanan kinetik veriler oldukça düşük olduğundan transport veriminin daha az olması aşıkardır. Çünkü Cr(VI)-taşıyıcı kompleksi asit türünün değişmesi ile farklı formlarda bulunmakta ve sonuçta bu farklılık transport verimini etkilemektedir. Bu durum P, J kinetik verilerinin asit türüyle üç boyutlu değişim grafiğinde oldukça net bir şekilde görülmektedir. Sonuç olarak PIM yoluyla gerçekleştirilen Cr(VI) transport deneylerinde donör faz çözeltisinin asit türü HCl olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.4 : Donör fazdaki farklı asit türleri için P-J grafiği.

4.4 Plastikleştirici Miktarının Etkisi

Polimer içerikli membran proseslerinde transport hızı üzerine etkin olan faktörlerden birisi de plastikleştirici ve miktarının etkisidir. Polimer içerikli membran transport çalışmalarında daha önce de belirtildiği gibi plastikleştirici olarak polar ve hidrofobik yapıya sahip olan çözücüler kullanılmaktadır. Özellikle son yıllarda, gerçekleştirilen PIM çalışmalarında bir nitrofenil alkil eter türevi olan 2-nitrofeniloktiletler (2-NPOE) oldukça fazla kullanılmaktadır.

Polimer içerikli membranlar sentezlenirken plastikleştirici miktarının etkisini araştırmak için destek maddesi miktarı, taşıyıcı konsantrasyonu ve diğer optimum parametreler sabit tutularak deneyler gerçekleştirilmiştir. Bunun için membran hazırlarken her 1 gram CTA için kullanılacak eter miktarları belirlenmiştir. Elde edilen kinetik veriler Tablo 4.4’de verilmiştir.

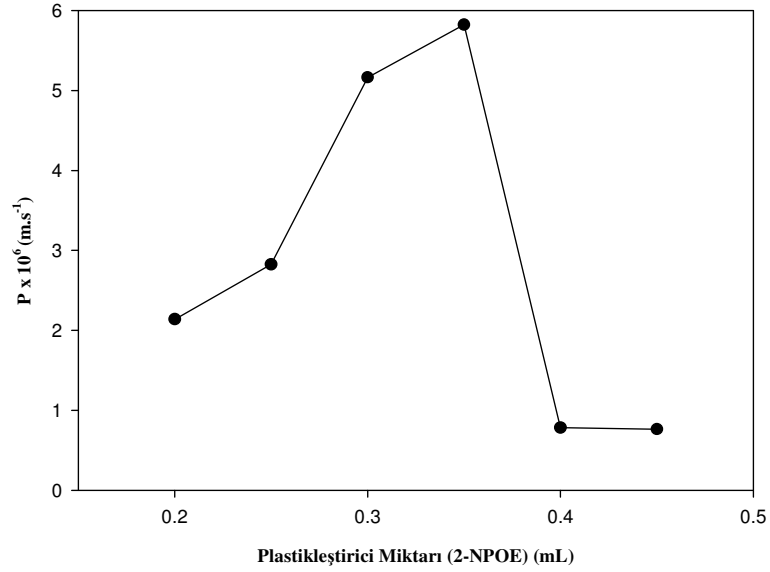
Tablo 4.4 : Farklı plastikleştirici (2-NPOE) miktarlarındaki kinetik veriler.

2-NPOE miktarı (mL) / 1 g CTA	$k \times 10^5$ (s^{-1})	$P \times 10^6$ (m/s)	$J \times 10^6$ (mol/m ² .s)	RF (%)
1.00	4.31	2.13	0.21	77.23
1.25	5.70	2.82	0.28	86.92
1.50	10.42	5.16	0.51	96.76
1.75	11.75	5.82	0.58	98.61
2.00	1.57	0.78	0.07	49.23
2.25	1.53	0.76	0.07	46.00

Donör faz: 1×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$ 0.1 M HCl’de, membran bileşimi 1.00-2.25 mL 2-NPOE/1 g CTA, 0.6 M kaliks[4]aren taşıyıcısı, akseptör faz: pH 6’ya ayarlanmış 1 M asetik asit/amonyum asetat çözeltisi.

Altı farklı 2-NPOE miktarı ile gerçekleştirilen PIM çalışmalarında tablodan da görüldüğü gibi, 2-NPOE miktarı 1-1.75 mL aralığında kinetik veriler düzenli bir şekilde artış göstermektedir. PIM çalışmalarında düşük plastikleştirici konsantrasyonu, hazırlanan membranın sert ve kırılğan olmasına neden olduğu için bu olay istenmeyen bir durumdur. Bu yüzden 2-NPOE miktarının artmasıyla kinetik verilerin de artması beklenen bir durumdur. Fakat optimum seviyeye ulaşıldıktan sonra (2-NPOE miktarı 1.75 mL/1 g CTA) kinetik verilerde azalma olmuştur. Optimum seviyeden sonra 2-NPOE miktarının artması membran kalınlılığını ve dolayısıyla membran viskozitesini arttıracığından transport verimliliğinde azalma gözlenmiştir. Bu durum aşağıdaki Şekil 4.5’te tanımlandığı gibi P- 2-NPOE miktarı grafiğinde net olarak görülmektedir. Sonuç olarak taşıyıcı olarak kaliks[4]aren amin türevi kullanılarak PIM yoluyla Cr(VI) metal katyonu için gerçekleştirilen transport çalışmalarında plastikleştirici olarak kullanılan maddelerin miktarları çok önemlidir.

Plastikleştirici miktarının belirlenmesinde membran kalınlığı ve viskozitesi etkin bir rol oynamaktadır. Bu sonuçlara dayanarak Cr(VI) metal katyonunun polimer içerikli membranlar yoluyla taşınım çalışmalarında diğer parametrelerde (taşıyıcı ligand derişiminin etkisi, donör fazın asit etkisi, akseptör fazın pH etkisi, membran kalınlığı, membranın kararlılığı) optimum plastikleştirici miktarı 1.75 mL olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.5 : Plastikleştirici miktarı (2-NPOE)-P grafiği.

4.5 Karıştırma Hızının Etkisi

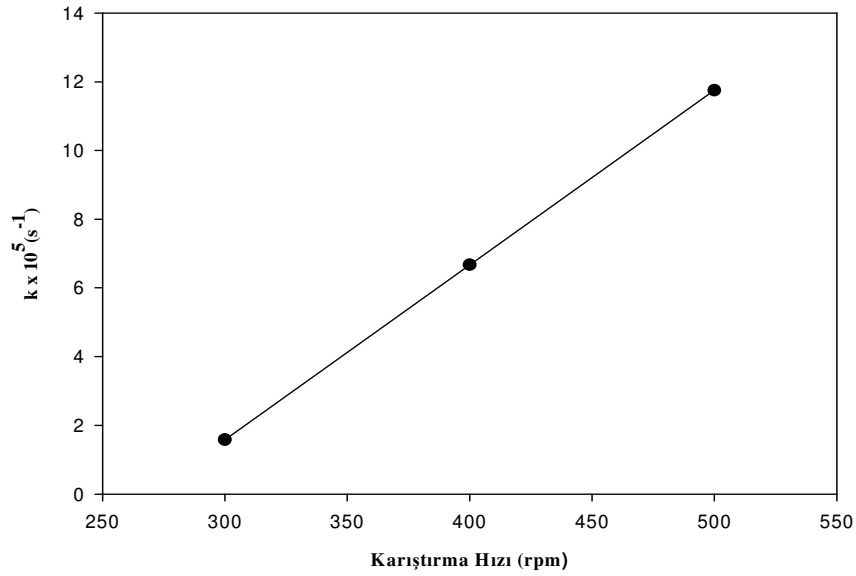
Polimer içerikli membran transport proseslerinde karıştırma hızının etkisi önemlidir. Gerçekleştirilen çalışmalarda kaliks[4]aren amin türevi taşıyıcısı üç farklı karıştırma hızında (300, 400, 500 rpm) Cr(VI) metal katyonları ile transport deneyleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kinetik veriler Tablo 4.5’de verilmiştir. Tabloda görüldüğü gibi membran hız sabiti (k), akı hızı (J) ve membran geçirgenlik katsayısı (P) hesaplanmıştır. Tablo 4.5’deki k, P ve J değerlerine bağlı olarak en yüksek transport verimine 500 rpm hızında, en düşük transport verimine ise 300 rpm hızında ulaşılmıştır. Bu durum yüksek karıştırma hızlarında dikromat anyonu ile taşıyıcı ligand arasında gerçekleşen difüzyon kontrollü reaksiyonun daha kısa sürede oluştuğunu göstermektedir.

Deneyleerde karıştırma hızının artmasıyla membran hız sabiti, akı hızı, geçirgenlik ve difüzyon katsayıları artmaktadır. Tablo 4.5'deki bu sonuçlar polimer içerikli membranlarda karıştırma hızının önemli bir faktör olduğunu göstermektedir. Çünkü Cr(VI) metal katyonu ile taşıyıcı ligand arasındaki donör/membran (d/m) ve membran/akseptör (m/a) ara yüzeylerindeki sınır tabakasının kalınlığı azalmakta ve dolayısıyla transport hızı artmaktadır.

Tablo 4.5 : Farklı karıştırma hızlarındaki kinetik veriler.

Karıştırıcı Hızı	$k \cdot 10^5$ (s^{-1})	$P \cdot 10^6$ (m/s)	$J \cdot 10^6$ ($mol/m^2 \cdot s$)	RF (%)
300	1.58	0.78	0.07	50.30
400	6.67	3.30	0.33	89.53
500	11.75	5.82	0.58	98.61

Donör faz: 1×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$ 0.1 M HCl'de, membran bileşimi 1.75 mL 2-NPOE/1 g CTA, 0.6 M kaliks[4]aren taşıyıcısı, akseptör faz: pH 6'ya ayarlanmış 1 M asetik asit/amonyum asetat çözeltisi.



Şekil 4.6 : Karıştırma hızı-k grafiği.

4.6 Membran Kalınlığı

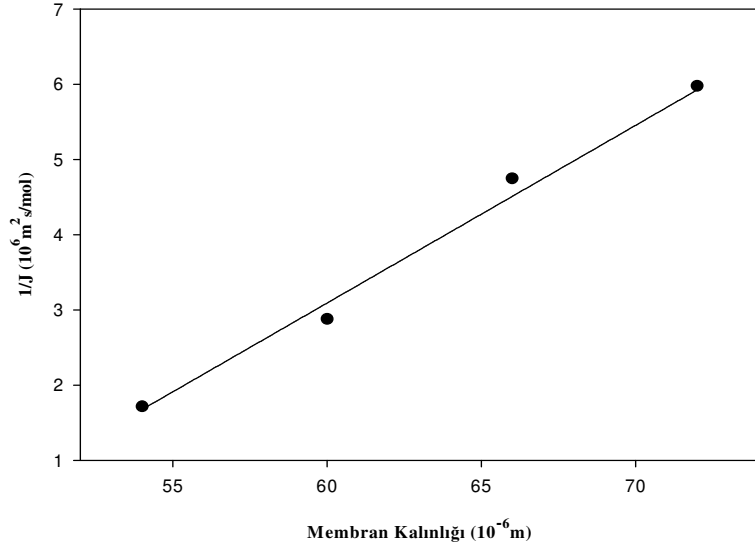
Plastikleştirici miktarının etkisi bölümünde de belirtildiği gibi PIM yoluyla gerçekleşen Cr(VI) metal katyonunun taşınım çalışmalarında membran kalınlığının

transport verimliliği üzerine etkisi oldukça önemlidir. Bu amaçla gerçekleştirdiğimiz çalışmada polimerik destek maddesi olan CTA'nın 4 farklı miktarı (0.0200 g, 0.0225 g, 0.0250 g, 0.0275 g) alınmış ve diğer bütün şartlar sabit tutulmuştur. Elde edilen kinetik veriler Tablo 4.6'da verilmiştir. Membran fazdaki polimer destek maddesi olan CTA'nın miktarının artırılması membran kalınlığını artıracığından dolayı Cr(VI) metal katyonlarının difüzyon yoluyla taşınımını zorlaştıracaktır. Eşitlik (6)'da, madde akısı (J) ile Cr(VI) metal katyonunun PIM yoluyla katettiği etkin transport mesafesi (d) ile ters orantılı olarak değiştiği belirtilmişti. Bu nedenle gerçekleştirilen deneyler sonucunda 1/J-d değişimi Şekil 4.7'de verilmiştir. Grafiktenden de görüldüğü gibi 1/J-d doğrusu lineerdir ($r^2=0.9915$) ve bu doğrunun eğiminden difüzyon katsayısı (D) değeri $9.1429 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ olarak bulunmuştur.

Tablo 4.6 : Farklı CTA miktarlarındaki kinetik veriler.

Membran kalınlığı μm	CTA miktarı	$k \times 10^5$ (s^{-1})	$P \times 10^6$ (m/s)	$J \times 10^6$ ($\text{mol/m}^2.\text{s}$)	RF (%)
54	0.0200	11.7521	5.8231	0.5823	98.61
60	0.0225	7.0051	3.4722	0.3472	79.69
66	0.0250	4.2483	2.1053	0.2105	77.23
72	0.0275	3.3731	1.6721	0.1672	74.77

Donör faz: $1 \times 10^{-4} \text{ M K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.1 M HCl'de, membran bileşimi 1.75 mL 2-NPOE/1 g CTA, 0.6 M kaliks[4]aren taşıyıcısı, akseptör faz: pH 6'ya ayarlanmış 1 M asetik asit/amonyum asetat çözeltisi.



Şekil 4.7 : Membran kalınlığı-1/J grafiği.

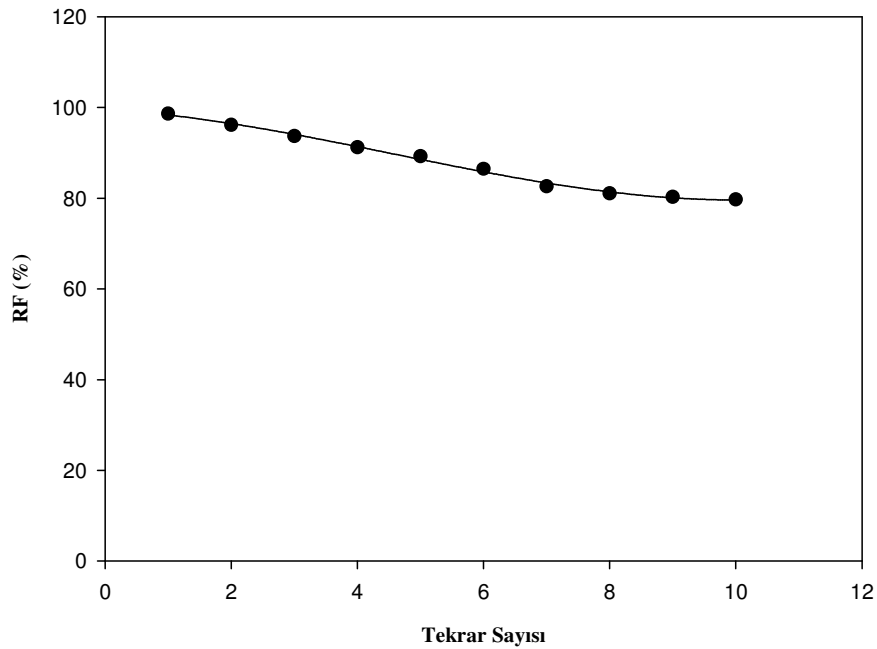
4.7 Membranın Kararlılığı

Polimer içerikli membranlar yoluyla gerçekleştirilen transport çalışmalarında sentezlenen membranın dayanıklılığı çok önemlidir. Daha önce de belirtildiği gibi destekli sıvı membranların (SLM) en büyük dezavantajlardan biri membranın uzun ömürlü olmamasıdır. Bu durum hem çalışmaları zorlaştırmakta hem de maliyeti oldukça fazla artırmaktadır. Bu nedenle kaliks[4]aren amin türevi taşıyıcısı kullanarak PIM yoluyla Cr(VI) metal katyonunun transport çalışmalarında sentezlediğimiz polimerik membranın dayanıklılığını araştırdık. Optimum şartların hiç biri değiştirilmeksizin sentezlediğimiz membran ile Cr(VI) metal katyonu transport deneylerini 10 defa tekrarladık. Elde edilen bulgular Tablo 4.7’de verilmiştir. Tablo 4.7’den de anlaşılacağı üzere aynı membran tekrar tekrar kullanıldığında bile oldukça yüksek geri kazanım faktörü (RF) değerlerinin elde edildiği görülmektedir. Membranın 5. kez tekrar kullanılması durumunda bile RF değerinin %90’lar seviyesinde olması sentezlediğimiz membranın çok dayanıklı ve uzun ömürlü olduğunu göstermektedir. Bu durum Şekil 4.8’de verilen deney tekrar sayısı-RF grafiğinde açık bir şekilde görülmektedir. Deney sonuçları göstermiştir ki; polimer içerikli membran yöntemi ile hazırlanan membranlar, destekli sıvı membranlarda kullanılan polimerik membranlara göre çok daha dayanıklı ve aynı zamanda ayırma yöntemlerinde uzun süre kullanımı sebebiyle oldukça ekonomiktir.

Tablo 4.7 : Membranın tekrar kullanımlarındaki kinetik veriler.

Deney Tekrar Sayısı	$k \times 10^5$ (s^{-1})	$P \times 10^6$ (m/s)	$J \times 10^6$ ($mol/m^2 \cdot s$)	RF (%)
1	11.75	5.82	0.58	98.61
2	10.73	5.32	0.53	96.15
3	9.15	4.54	0.45	93.69
4	8.36	4.14	0.41	91.23
5	6.44	3.55	0.35	89.23
6	5.62	2.79	0.27	86.46
7	5.11	2.53	0.25	82.61
8	5.07	2.51	0.25	81.07
9	4.82	2.39	0.23	80.30
10	4.51	2.23	0.22	79.69

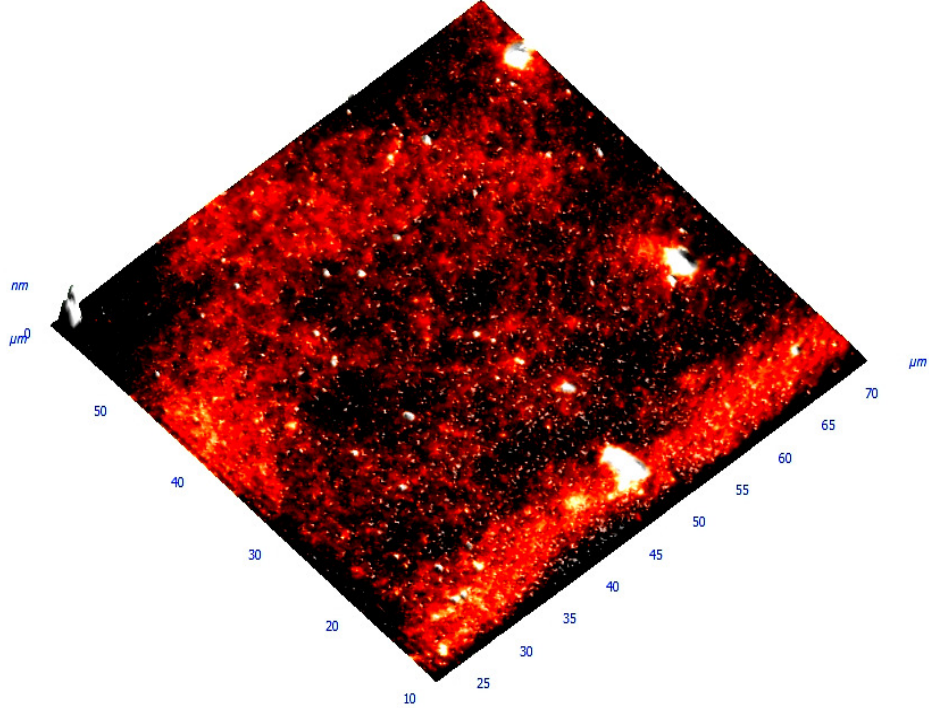
Donör faz: 1×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$ 0.1 M HCl'de, membran bileşimi 1.00-2.25 mL 2-NPOE/1 g CTA, 0.6 M kaliks[4]aren taşıyıcısı, akseptör faz: pH 6'ya ayarlanmış 1 M asetik asit/amonyum asetat çözeltisi.



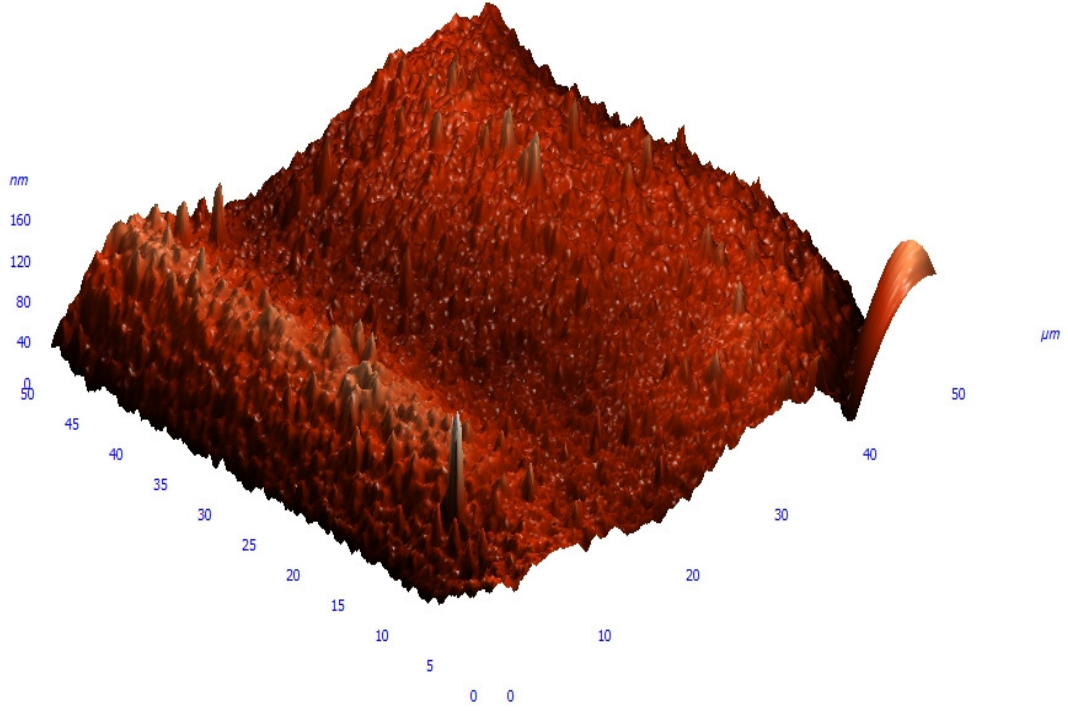
Şekil 4.8 : Deney tekrar sayısı-RF grafiği.

4.8 Yüzey Morfolojisi

Polimer içerikli membran yapısını aydınlatmak amacıyla Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM), Infrared Spektroskopisi (FT-IR) ve temas açısı (contact angle) ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Yüzey karakterizasyon çalışmalarında membran yüzeyinin fotoğrafının çekildiği AFM en çok kullanılan ve net sonuçların elde edildiği bir yöntemdir. Bu sebeple optimum şartlarda altında hazırlanan membran kompozitinin yüzeysel fotoğrafı çekilmiştir. Polimer içerikli membran boyunca taşıma işini yapan kaliks[4]aren türevinin membran yüzeyinde meydana getirdiği farklılaşmayı görebilmek için öncelikli olarak taşıyıcı eklemekten optimum şartlarda membran oluşturulmuştur. Şekil 4.9'de kaliks[4]aren türevi bağlanmadan önceki CTA+2-NPOE polimerik membranın AFM görüntüsü verilmiştir. Şekil 4.10'da ise kaliks[4]aren türevi taşıyıcısı ilave edilerek oluşturulan CTA+2-NPOE+ kaliks[4]aren türevi polimerik membranın AFM görüntüsü görülmektedir. Her iki şekilde de verilen AFM görüntüleri üç boyutlu 50 μm x 50 μm boyutundadır.



Şekil 4.9 : CTA+2-NPOE membranına ait AFM görüntüsü.



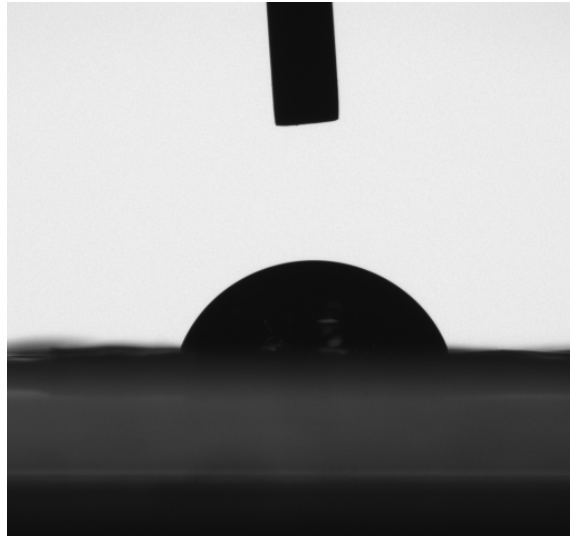
Şekil 4.10 : CTA+2-NPOE+ kaliks[4]aren membranına ait AFM görüntüsü.

Şekil 4.9’de verilen CTA+2-NPOE polimerik membranının AFM görüntülerinden anlaşılacağı üzere, dikey profildeki gölge yoğunluklarında parlak bölgeler en yüksek noktaları, koyu renkli bölgeler ise gözenekleri göstermektedir. Taşıyıcı bulunmayan CTA+2-NPOE membranı gözeneksizdir ve çözücü buharlaşma hızının farklı olmasından dolayı yüzeydeki pürüzlülük yok denecek kadar azdır (Tor ve ark., 2009, Cotton ve Wilkonson, 1988, Kozłowski ve Walkowiak, 2005). Kaliks[4]aren türevi taşıyıcısının ilave edilmesiyle Şekil 4.9 ve 4.10’daki polimerik membranlar arasındaki farklılık oldukça belirgindir. Şekil 4.10’daki taşıyıcı bulunan AFM görüntülerinde gözenekler ve dolayısıyla pürüzlülük artmakta, bu durum ise CTA polimerik destek tabakasına kaliks[4]aren türevi taşıyıcısının bağlanmasından kaynaklanmaktadır. Bu olayı AFM cihazının vermiş olduğu pürüzlülük (Ra) sayısal değerlerini de doğrulamaktadır. Taşıyıcı bağlanmadan önceki CTA+2-NPOE membranının Ra değeri 2.722 nm iken kaliks[4]aren türevi taşıyıcısı bağlandıktan sonra oluşturulan CTA+2-NPOE+taşıyıcı membranının Ra değeri 13.65 nm’dir. Bu farklılık yukarıda da belirtildiği gibi CTA+2-NPOE membranına kaliks[4]aren türevi taşıyıcısının bağlanmasından kaynaklanmaktadır.

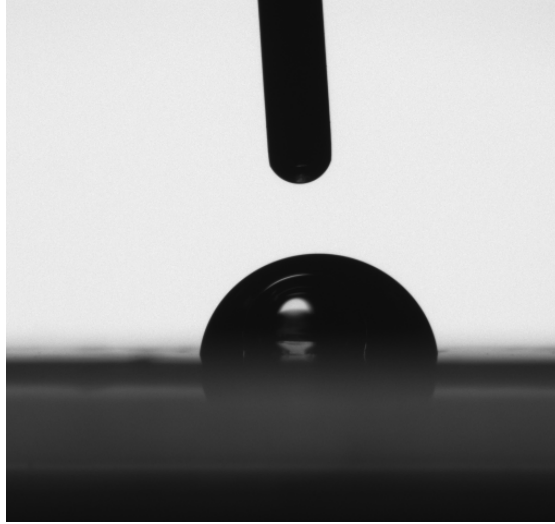
Ayrıca, membran yüzeyinin hidrofilik olup olmadığını incelemek amacıyla temas açısı ölçüm deneyleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.11’de CTA+2-NPOE kör membranının Şekil 4.12’de CTA+2-NPOE+kaliks[4]aren türevi taşıyıcısı içeren polimerik membranların temas açısı görüntüleri verilmiştir.

CTA+2-NPOE ve CTA+2-NPOE+kaliks[4]aren türevi taşıyıcılı her bir membranının üzerine 3,5 μ L ultra saf su eklenerek temas yüzey açıları derece ($^{\circ}$) olarak ölçülmüştür. CTA+2-NPOE membranı için (57 ± 2) $^{\circ}$ ve CTA+2-NPOE+kaliks[4]aren türevi taşıyıcılı membran için ise (96.35 ± 3) $^{\circ}$ ’dir. Eğer katı yüzey hidrofobik ise temas açısı 90° den daha büyüktür (Förch ve ark., 2009).

Taşıyıcı bağlanmasıyla oluşturulan polimer içerikli membranın bu değeri (96.35 ± 3) $^{\circ}$ membran bileşiminin hidrofobik yapıda olduğunu göstermektedir. Sentezlediğimiz polimer içerikli membranın hidrofobik yapıda olması membranı kararlılığını oldukça artırmaktadır. Bu sonuç bir önceki bölümde (4.7) verilen PIM’lerin kararlılık deneyleri sonuçlarını doğrulamaktadır.

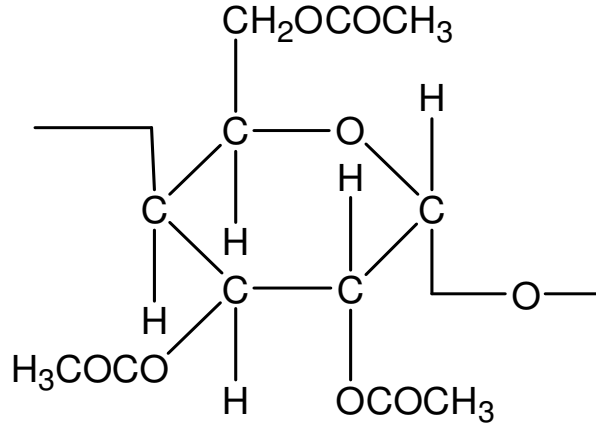


Şekil 4.11 : CTA+2-NPOE membranına ait temas açısı görüntüsü.



Şekil 4.12: CTA+2-NPOE+ kaliks[4]aren membranına ait temas açısı görüntüsü.

Ayrıca membran yapısının aydınlatılması için FT-IR ölçümleri yapılmıştır. Kararlı bir membranda herhangi bir moleküler arası kovalent bağ olmayıp, membranın yapısını moleküller arası kuvvetler belirlemektedir. Polimerik destek maddesi olarak kullanılan selüloz triasetatın (CTA) yapısı Şekil 4.13’de verilmiştir. Şekil 4.14’de sırası ile kaliks[4]aren türevi taşıyıcısı (a), CTA+2-NPOE (b) ve CTA+2-NPOE+kaliks[4]aren türevi’nin (c) FT-IR spektrumları yer almaktadır.

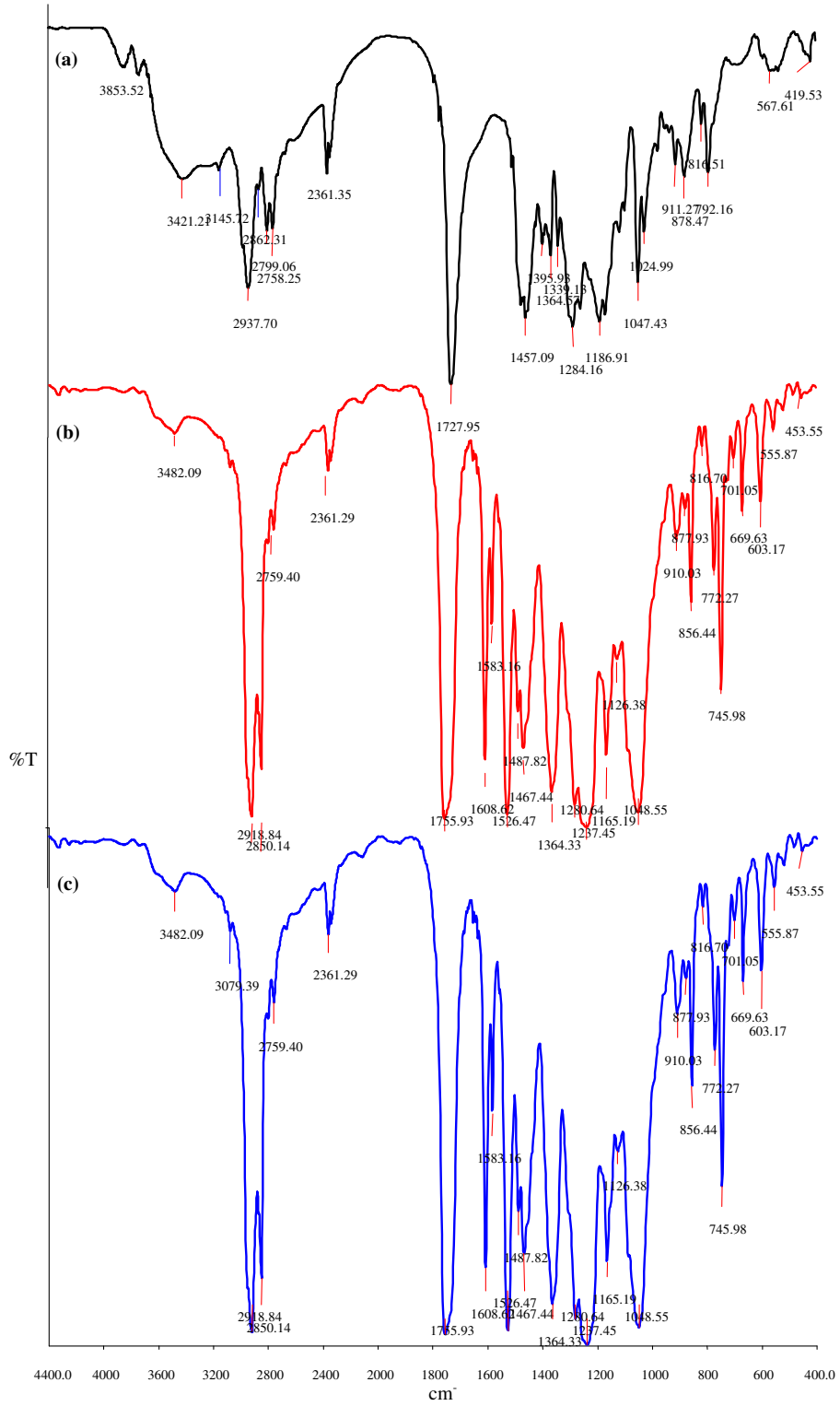


Selüloz triasetat (CTA)

Şekil 4.13 : CTA’nın molekül yapısı.

Şekil 4.14 (a)’da 3145 cm^{-1} ’de yer alan pikler yapıda O-H gruplarının varlığını, 1727 cm^{-1} ’de yer alan pikler ise alifatik C-H gruplarının ve aynı zamanda C=O bağının varlığını göstermektedir. Şekil 4.14 (c)’ye bakıldığında (a)’da yer alan, O-H

grubuna atfedilen bağın deforme olduğunu görebiliriz. Bu kaliks[4]aren türevi taşıyıcısının CTA+2-NPOE'ye O-H grupları üzerinden bağlandığını göstermektedir. Şekil 4.14 (c)'ye bakıldığında hem kaliks[4]aren türevi taşıyıcısı için hem de CTA+2-NPOE için spesifik olan 1755 cm^{-1} 'de yer alan pik C=O gruplarının varlığını doğrulamaktadır. Şekil 4.14 (c)'de görülen keskin ve belirgin pikler alifatik C-H gruplarının (2918 ve 2850 cm^{-1}) varlığını belirtmekte olup kaliks[4]aren türevi taşıyıcısı ile CTA+2-NPOE arasında iyi bir bağlanmanın olduğunu kanıtlamaktadır.



Şekil 4.14 : (a) kaliks[4]aren türevi taşıyıcısı, (b) CTA+2-NPOE, (c) CTA+2-NPOE+kaliks[4]aren türevinin FT-IR spektrumları

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapmış olduğumuz bu çalışmada, taşıyıcı olarak p-tert-bütil kaliks[4]aren amin türevi kullanılarak polimer içerikli membran transport çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Polimer içerikli membran transport çalışmaları, Cr(VI)'nin farklı taşıyıcı konsantrasyonları (0.4, 0.5, 0.6, 0.7 ve 0.8 M), farklı akseptör faz pH'ı (5, 5.5, 6, 6.5), farklı donör faz asiti (HNO₃, H₂SO₄ ve HCl), farklı plastikleştirici miktarları (1, 1.25, 1.50, 1.75, 2.0, 2.25 mL), farklı karıştırma hızları (300, 400, 500 rpm), membran destek maddesi olan CTA'nın farklı miktarları (0.0200, 0.0225, 0.0250 ve 0.0275 g), membranın kararlılığı gibi değişik parametrelerin ışığı altında gerçekleştirilmiştir.

İlk aşamada, Cr(VI) metal katyonu için optimum taşıyıcı konsantrasyonu 0.6 M olarak belirlenmiştir. Ayrıca deneysel çalışmalarımızda optimum şartlar; akseptör fazın pH'ı 6, plastikleştirici miktarı 0.35 mL, karıştırma hızı 500 rpm, membran kalınlığı 54 µm olarak belirlenmiştir.

Farklı parametrelerde yapılan çalışmalar sonucunda hız sabiti (k), madde akışı (J), geçirgenlik katsayısı (P), geri kazanım faktörü (RF) değerleri ve difüzyon katsayısı olan (D) değeri hesaplanmıştır. Çalışmalar sonucunda, Cr(VI) metal katyonunun transport verimliliğinde akseptör fazın pH'ı, donör fazın asit etkisi, plastikleştirici miktarı, karıştırma hızı ve membranın kalınlığının çok etkili olduğu gözlemlenmiştir. Polimer içerikli membranın yüzey morfolojisindeki değişimler FT-IR ve AFM ile karakterize edilmiştir. Bu karakterizasyon işlemleri sonucunda kör membran ve kaliks[4]aren türevi taşıyıcılı membranın yüzey morfolojisinin birbirinden oldukça farklı olduğu görülmüştür. Ayrıca, membran bileşiminin temas açısı ölçümü Contact Angle cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Kaliks[4]aren türevi taşıyıcısı bağlanmış polimer içerikli membranın (PIM) temas açısı 96,35° olarak bulunmuş ve bu değer

membranın hidrofobik olduğunu göstermiştir. Membranın hidrofobikliği membranın kararlı yapmakta olup bu da polimer içerikli membranların uzun süreli kullanımı için oldukça istenen bir durumdur.

Toksik metallerin çevreye ve insan sağlığına vermiş olduğu zararlar nedeniyle seçimli olarak ayrılması ve uzaklaştırılması günümüzde çok fazla önem kazanmıştır. Bu nedenle gerçekleştirmiş polimer içerikli membran transport çalışmalarımızda, özellikle bir toksik metal olan Cr(VI) metal katyonunun transportu üzerinde çalıştık. Çalışma sayesinde Cr(VI) metal katyonunun etkili ve verimli bir şekilde ayrılmasının polimer içerikli membran transport çalışmalarıyla ilgili literatüre büyük katkı yapacağı düşüncesindeyiz.

Son yıllarda destekli sıvı membranlarda kullanılan ticari destek tabakalarının maliyetinin yüksek olması sebebiyle çalışmalar daha çok polimer içerikli membranlar (PIM) üzerine yoğunlaşmıştır. Bu yöntemde membran istenilen özelliklerde araştırmacılar tarafından sentezlenmekte ve transport deneylerinde kullanılmaktadır. Böylelikle transport deneylerinin maliyeti azaltılmakta aynı zamanda transport verimliliği artırılmaktadır (Kutlu, 2012). Bu sonuçlar polimer içerikli membranlara geniş uygulama alanları yaratmaktadır.

KAYNAKLAR

- Aguilar, J. C., Miguel, E. R. D. S., Gyves, J. D., Bartsch, R. A. and Kim, M.,** 2001: Design, synthesis and evaluation of diazadibenzocrown ethers as Pb^{2+} extractants and carriers in plasticized cellulose triacetate membranes, *Talanta*, **54(6)**, 1195–1204.
- Aguilar, J. C., Sanchez-Castellanos, M., Rodriguez de San Miguel, E. and Gyves, J.,** 2001: Cd(II) and Pb(II) extraction and transport modeling in SLM and PIM systems using Kelex 100 as carrier, *J. Membr. Sci.*, **190(1)**, 107–118.
- Aharoni, S.M.,** 1983. On entanglements of flexible and rodlike polymers, *Macromolecules* **16 (11)** 1722–1728.
- Akceylan, E., Yilmaz, M. and Bartsch, R.A.,** 2006. Immobilization of cyclic alkylamine calix[4]arene derivatives on Merrifield resin: evaluation of extraction ability toward dichromate. *J Macromol Sci-Pure And Appl Chem* **43** : 477-486.
- Alloway, B. J. and Ayres, D. C.,** 1997. Chemical Principles of Environmental Pollution, *Chapman and Hall*, 2nd edition, 395.
- Alpoguz, H.K., Memon, S., Ersöz, M. and Yılmaz, M.,** 2002. Transport of metals through a liquid membrane containing calix[4]arene derivatives as carrier, *Separation Science and Technology*, **37(9)**, 2201-2213.
- Alpoguz, H. K.,** 2002. Sıvı membranlarda makrosiklik bileşikler kullanılarak bazı kationların transport özelliklerinin incelenmesi, *Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 91s.
- Anonymous,**1996.http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/chromium.pdf
- Apaydın F.,** 1996. Magnetik Rezonans, Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, 2. Baskı.
- Arena, G., Contino, A., Magri, A., Sciotto, D. and Lamb, J. D.,** 1999. Selective transport of cesium and strontium ions through polymer inclusion membranes containing calixarenes as carriers, *Supramol. Chem.*, **10(1)**, 5–15.
- Argiropoulos, G., Cattrall, R. W., Hamilton, I. C., Kolev, S. D. and Paimin, R.,** 1998. The study of a membrane for extracting gold(III) from hydrochloric acid solutions, *J. Membr. Sci.*, **138(2)**, 279–285.

- Arous, O., Kerdjoudj, H. and Seta, P.,** 2004. Comparison of carrier-facilitated silver (I) and copper (II) ions transport mechanisms in a supported liquid membrane and in a plasticized cellulose triacetate membrane, *J.Membr. Sci.* **241** (2), 177–185.
- Atilla, P.,** 2009. Mısır'ın Cr(VI) biriktirme kapasitesinin araştırılması, *Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, 64 s.
- Aygün E. and Zengin M.,** 1995. *Atom ve Molekül Fiziği, Bilim Yayınları*, 3. Baskı.
- Baker, R.W.,** 2004. “Membrane Technology and Applications”, Second Edition, *John Wiley Sons, Ltd.,* England.
- Balasubramanian, S.,Pugalenthi, V.,** 1999. Determination of total chromium in tannery waste water by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, flame atomic absorption spectrometry and UV–visible spectrophotometric methods, *Talanta*, **50**, 457-467.
- Ballinas, M. D., De San Miguel, E. R., Rodriguez, M. T. D., Silva, O., Munoz, M. and Gyves, J.,** 2004. Arsenic(V) removal with polymer inclusion membranes from sulfuric acid media using DBBP as carrier, *Environ. Sci. Technol.*, **38**(3), 886–891.
- Bandyopadhyaya, R., Bhowal, A. and Datta, S.** 1998. “A New Model of Batch Extraction in Emulsion Liquid Membrane: Simulation Of Globule-Globule Interaction And Leakage”, *Chemical Engineering Science*, **53**, 2799-2807.
- Baysal, B.,** 1981. “*Polimer Kimyası*”, ODTÜ, Ankara.
- Benosmane, N., Hamdi, S. M., Hamdi, M. and Boutemur, B.,** 1999. Selective transport of metal ions across polymer inclusion membranes (PIMs) containing calix[4]resorcinarenes, *Separation and Purification Technology*, **65**, 211-219.
- Bessbousse, H., Rhlalou,T., Verchere, J.F. and Lebrun, L.,** 2010. Mercury removal from wastewater using a poly(vinylalcohol)/poly(vinylimidazole) complexing membrane, *Chemical Engineering Journal*, **164**, 37-48.
- Bhowal, A., Datta, S.** 2001. “Studies on Transport Mechanism of Cr (VI) Extraction from an Acidic Solution Using Liquid Surfactant Membranes”, *Journal of Membrane Science*, **188**, 1-8.
- Billmeyer, F.W.** 1984. *Textbook of Polymer Science*, 3rd ed., Wiley, New York.
- Binning, G., Quate, C.F. and Gerber, Ch.,** 1986. Atomic force microscope, *Physics Review Letters*, 56: 930.
- Bloch, R., Finkelstein, A., Kedem, O. and Vofsi, D.,** 1967. Metal-ion separation by dialysis through solvent membranes, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **6**(2), 231–237.
- Bloch, R.,** 1970. Hydrometallurgical separations by solvent membranes, in: J.E. Flinn (Ed.), *Membrane Science and Technology*, Plenum Press, New York, pp. 171–187.

- Borchardt, J.K.**, 2003. "Nanotechnology Providing New Composites", *Reinforced Plastics*, 36-39.
- Boyadzhiev, L.**, 1990. Liquid pertraction or liquid membranes-state of the art, *Sep. Sci. Technol.*, **25**, 87.
- Bromberg, L., Levin, G. and Kedem, O.**, 1992. Transport of metals through gelled supported liquid membranes containing carrier, *J. Membr. Sci.*, **71(1/2)**, 41-50
- Casnati, A., Minari, P., Pochini, A., Ungaro, R., Nijenhuis, W., F., Jong, F. and Reinhoudt, D., N.**, 1992. Selective Complexation and Membrane Transport of guanidium Salts by Calix[6]arene Amides, *Israel Journal of Chemistry*, **32**, 79.
- Casnati, A., Pochini, A., Ungaro, R., Ugozzoli, F., Arnaud, F., Fanni, S., Schwing, M., J., Egbering, R., J., M., Jong, F. and Reinhoudt, D., N.**, 1995. Synthesis, complexation, and membran transport studies of 1,3-alternate calix[4]arene-crown-6 conformers: A new class of cesium selective ionopheres, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 27-67.
- Cassano, A., Figoli, A., Tagarelli, A., Sindona, G., and Drioli, E.**, 2006. "Integrated Membrane Proces for the Production of Highly Nutritional Kiwifruit Juice", *Desalination*, **189**, 21-30.
- Chakraborty, M., Bhattacharya, C. and Datta, S.** 2003. "Studies on the Applicability of Artificial Neural Network (ANN) in Emulsion Liquid Membranes", *Journal of Membrane Science*, **220**, 155-164.
- Chan, W., H., Cai, X., P. and Gu, X., H.**, 1994. Aldehyde-selective Polymeric Membrane Electrodes Based on a Calix[4]arene Ionophore, *Analyst*, **119**, 1853.
- Chaudry, M., A., Amin, Sh. and Malik, M. T.**, 1996. Tri-n-octylamine-xylene-based supported liquid membranes and transport of Ce (IV) ions. *Sep. Sci. Technol.*, **31**:1309-1326.
- Chen, L., He, X., Zhao, B. and Liu, Y.**, 2000. Calixarene derivative as the neutral carrier in silver ion-selective electrode and liquid membrane transport, *Anal. Chim. Acta*, 417, 51.
- Cheremisinoff, N.P.** 2002. "Handbook of Water and Waste Water Treatment Technologies", *Butterworth-Heinemann*, USA.
- Chrisstoffels, L.A.J., Jong F. and Reinhoudt, D.N.** 1995. "Mechanistic Studies of Carrier Mediated Transport through Supported Liquid Membranes", *209th National Meeting of the American Chemical Society*, California, USA, 18-55.
- Cinar, M. O., Ülgen, S. D., Çubukçu, E. and Koçum, İ. C.**, 2005. Molekül algılama amaçlı atomik kuvvet mikroskobu tasarımı ve üretilmesi, *Biyomedikal Mühendisliği Ulusal Toplantısı*, BİYOMUT, İstanbul, 230-234.
- Cotton AF and Wilkonson G**, 1988. *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th ed., Wiley, New York, , p.680.

- Cox, M.**, 2004. Solvent extraction in hydrometallurgy, in: J. Rydberg, et al.(Eds.), Solvent Extraction Principles and Practice, *Mercel Dekker, Inc.*, New York.
- Cussler, E.L. and Baker, R.W.**, 1991. Facilitated transport, Membrane Separation Systems: Recent Developments and Future Directions, *Noyes Data Corporation*, New Jersey, pp. 242–275.
- Danesi, P.R.**, 1984. Separation of metal species by supported liquid membrane, *Sep. Sci. Technol.*, **19**, 857.
- Degreve, J., Everaert, K. and Baeyens, J.**, 2001. “The Use of Gas Membranes for VOC -air, Separations”, *Filtration & Separation*, 38,4,48-54.
- Deniz, S.**, 2002. Poli(üretan-b-akrilat) yapısında kopolimerlerin sentezi ve membran olarak kullanılabilme olanaklarının incelenmesi, *Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, 99 s.
- Devulapalli, R. and Jones, F.** 1999. “Separation of Aniline from Aqueous Solutions Using Emulsion Liquid Membranes”, *Journal of Hazardous Materials*, B70,157-170
- Draxler, J., Fürst W. and Marr, R.** 1988. “Separation of Metal Species by Emulsion Liquid Membranes”, *Journal of Membrane Science*, **38**, 281-293.
- Duffey, M.E. Evans, D.F. and Cussler, E.L.**, 1978. Simultaneous diffusion of ions and ion pairs across liquid membranes, *J. Membr. Sci.* **3 (1)** 1–14.
- Ediz, O., Tabakci, M., Memon, S., Yilmaz, M. and Roundhill, D.M.**, 2004. A convenient approach towards the synthesis of a “proton switchable” chromium (VI) extractant based on calix[4]arene. *Supramol. Chem.*, **16**: 199–204.
- Elshani, S., Chun, S., Amiri-Eliasi, B. and Bartsch, R. A.**, 2005. Highly selective Ba²⁺ separations with acyclic, lipophilic di-[N-(X)sulfonyl carbamoyl] polyethers, *Chem. Commun.*, **2**, 279–281.
- Ergün G, and Yenisey M.**, 2006. Fiberle güçlendirilmiş kompozit (FGK) sabit protezlerin taramalı elektron mikroskop (SEM) ile değerlendirilmesi ve içeriklerinin element analizlerinin (EDS) yapılması, *OMÜ Diş Hek Fak Derg*, **7**:73-81
- Eyüpoğlu, V.**, 2007. Seyreltik sulu çözeltilerden destekli sıvı membran prosesi ile kromun ekstraksiyonu, *Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, 131 s.
- Feng, X. and Huang, R.Y.M.** 1997. “Liquid Separation by Membrane Pervaporation: A Review” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36, 1048-1066,.
- Flory, P.J.**, 1953. Principles of Polymer Chemistry, *Cornell University Press*, Ithaca.
- Fontas, C., Tayeb, R., Tingry, S., Hidalgo, M. and Seta, P.**, 2005. Transport of platinum(IV) through supported liquid membrane (SLM) and

polymeric plasticized membrane (PPM), *J. Membr. Sci.*, **263** (1–2), 96–102.

- Förch R, Schönherr H, Tobias A and Jenkins A**, 2009. Surface Design: Applications in Bioscience and Nanotechnology, Wiley-VCH, p.471.
- Fried, J.R.** 2003. “Polymer Science and Technology”, *Prentice-Hall PTR*, Second Edition, , 485-525.
- Gardner, J.S. Walker, J.O. and Lamb, J.D.**, 2004. Permeability and durability effects of cellulose polymer variation in polymer inclusion membranes, *J. Membr. Sci.* **229** (1/2) 87–93.
- Gastinger, E., Z.**, 1953. *Anal. Chem.*, **140**, 244.
- Gefvert, D.L.**, 1989. Dioxime kinetic enhancer for solvent extraction of gallium from basic aqueous solutions There of, *US Patent No. 4*, **855**, 114 August 8,
- Gherrou, A., Kerdjoudj, H., Molinari, R. and Seta, P.**, 2005. 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.
- Gherrou, A., Kerdjoudj, H., Molinari, R., Seta, P. and Drioli, E.**, 2004. Fixed sites plasticized cellulose triacetate membranes containing crown ethers for silver(I), copper(II) and gold(III) ions transport, *J. Membr. Sci.* **228**(2), 149–157.
- Gherasim CV, Bourceanu G, Olariu RI and Arsene C**, 2011. A novel polymer inclusion membrane applied in chromium (VI) separation from aqueous solutions. *J Hazardous Mat* **197**, 244-253.
- Greenwood, N.N.**, 1963. The Chemistry of Gallium in Advanced in Inorganic Chemistry and Radiochemistry (Ed. Emeleus, H.J. and Sharpe, A.G.), **Vol. 5**, 91-134, *Academic Press*, New York.
- Gunduz, T.**, 2004. *İnstrümental Analiz*, 7. Baskı.
- Guo L, Liu Y, Zhang C and Chen J**, 2011. Preparation of PVDF-based polymer inclusion membrane using ionic liquid plasticizer and Cyphos IL carrier for Cr(VI) transport. *J Membr Sci* **372**, 314-321.
- Gutsche, C., D. and Mukhukrishnan, R.**, 1978. Calixarenes 1. Analysis of The Product Mixtures Produced by The Base-Catalyzed Condensation of Formaldehyde with para-Substituted Phenols, *J. Org. Chem.*,**43**(25), 4905.
- Gutsche, C.D.**,1989. Calixarenes, *Royal Society of Chemistry*, Chambridge.
- Gyves, J. and Miguel, E. R. D. S**, 1999. Metal ion separations by supported liquid membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.* **38** (6) 2182–2202.
- Gyves, J., Hernandez-Andaluz, A. M. and Miguel, E. R. D. S.**, 2006. 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.

- Hayashita, T.**, 1996. Heavy metal ion separation by functional polymeric membranes, in: A. Bartsch Richard, J.D. Way (Eds.), *Chemical Separations with Liquid Membranes*, American Chemical Society, Washington, DC
- Hildebrand, W.F., Landell, G.E.F., Bright, H.A. and Hoffman, J.I.**, 1953. Gallium in Applied Inorganic Analysis, 2nd ed., Chap. 28, Wiley, New York.
- Hilmioğlu, D.N.**, 2004. *Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü*.
- Hiratani, K., Takahashi, T., Sugihara, H., Kasuga, K., Fujiwara, K., Hayashita, T. And Bartsch, R. A.**, 1997. Selective liquid membrane transport of lead (II) by an acyclic polyether dicarboxylic acid. *Anal. Chem.*, **69**: 3002-3007
- Ho, W.S.W. and Sirkar, K.K.** 1992. “Membrane Handbook”, Van Nostrand Reinhold, New York, 976.
- Ho, W.S.W. and Poddar, T.K.** 2001. “New Membrane Technology for Removal and Recovery of Chromium from Wastewaters”, *Environmental Progress*, **20**, 44-52.
- Huang TC and Juang RS**, 1988. Rate and mechanism of divalent metal transport through supported liquid membrane containing di(2-ethylhexyl) phosphoric acid as a mobile carrier. *J Chem Technol Biotechnol* **42**:3-17.
- Humphris, A. D. L., Miles, M. J. and Hobbs, J. K.**, 2005. A mechanical microscope: High-speed atomic force microscopy, *Applied Physics Letters*, **86**: 34106-34106.3.
- Ingram, D. J. E.**, 1967. Spectroscopy at Radio and Microwave Frequencies, *Butter Worths Publication.*, London.
- Izatt, R.M., LindH, G.C., Bruening, R.L., Bradshaw, J.S., Lamb, J.D. and Christensen, J.J.**, 1986. Design of Cation Selectivity into Liquid Membrane Systems Using Macrocyclic Carriers, *Pure&Appl. Chem.*, **58**, No.11, 1453-1460.
- Izatt, R., M., Clark, G., A. and Christensen, J., J.**, 1987. Transport of AgBr₂⁻, PdBr₄²⁻, and AuBr₄⁻ in an emulsion membrane system using K⁺-dicyclohexano-18-crown-6 as carrier, *Sep. Sci. Technol.*, **22**, 691.
- Jonsson, J. A., Mathiasson, L.**, 1992. Supported liquid membrane techniques for sample preparation and enrichment in environmental and biological analysis, *Trac*, **11**: 106-114.
- Karataş, Ö.**, 2010. Gama ve UV ışınlarına tutulan etan 1,2-disülfonik asit disodyum tuzu ve thriphenylphoranylidene etenol maddelerinden oluşturulan serbest radikallerin elektron spin rezonans (ESR)

spektrometresi ile incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Niğde Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 82 s.

- Kaya, A.**, 2007. Ağır metallerin sulu çözeltilerden polimer membranlar ve polimer adsorplayıcılar kullanılarak ayrılması, Yüksek Lisans Tezi, Afyonkarahisar Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 71 s.
- Kaya, A.**, 2008. Sıvı membran teknolojisi kullanılarak bazı metal katyonlarının transport özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, 67s.
- Kebiche-Seedji O, Tingry S, Patrick S and Benamor M**, 2010. Selective extraction of Cr(VI) over metallic species by polymer inclusion membrane (PIM) using anion (Aliquat 336) as carrier. *Desalination* **258**:59-65.
- Kemperman, A.J.B., Bargeman, D., Boomgaard, T.V., Strathmann, H.**, 1996. Stability of supported liquid membranes: state of the art, *Sep. Sci. Technol.* **31 (20)**, 2733–2762.
- Kim, J. S., Kim, K. S., Ko, J. W. Kim, E. T., Yu, S. H., Cho, M. H., Kwon, S. G. and Lee, E. H.**, 2000. Selective transport of cesium ion in polymeric CTA membrane containing calixcrown ethers, *Talanta*, **52(6)**, 1143–1148.
- Kim, J. S., Kim, K. S., Cho, S. H., Lee, E. H., Kim, J. Y., Kwon, S. G., and Lee, E. H.**, 2001. Permeation of silver ion through polymeric CTA membrane containing acyclic polyether bearing amide and amine end-group, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **22(10)**, 1076–1080
- Kim, J. S., Yu, S. H., Cho, M. H., Shon, O. J., Rim, J. A., Yang, S. H., Lee, J. K. and Lee, S. J.**, 2001. Calix[4]azacrown ethers in polymeric CTA membrane, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **22 (5)**, 519–522.
- Kim, J. S., Lee, S. H., Yu, S. H., Yu, M. H., Cho, M. H., Kim, D. W., Kwon, S. G. and Lee, E. H.**, 2002. Calix[6]arene bearing carboxylic acid and amide groups in polymeric CTA membrane, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **23(8)**, 1085–1088.
- Klein, D.H.**, 1975. Pathways of Thirty-Seven Trace Elements Through Coal-Fired Alumina Power-Plants *Environ. Sci. Technol.* **9(10)**, 973-979,
- Kolev, S. D., Cattrall, R. W., Paimin, R., Potter, I. D. and Sakai, Y.**, 2000. Theoretical and experimental study of palladium(II) extraction into Aliquat 336/PVC membranes, *Anal. Chim. Acta*, **413**, 241–246
- Kolthoff, I.M. and Elwing, P.J.**, 1961. Treatise on Analytical Chemistry, Part II, 13-17 Interscience Publishers, New York-London.
- Konczyk J, Kozłowski C and Walkowiak W**, 2010. Removal of chromium(III) from acidic aqueous solution by polymer inclusion membranes with D2EHPA and Aliquat 336. *Desalination* **263**:211-216.
- Koseoglu, C.**, 2007. Atık çamurun iyileştirilebilmesi için bitkisel arıtımın (fitoremediyasyon) kullanım olanaklarının araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 77 s.

- Kozłowski, C. A. and Walkowiak, W.**, 2004. Transport of Cr(VI), Zn(II), and Cd(II) ions across polymer inclusion membranes with tridecyl(pyridine) oxide and tri-*n*-octylamine, *Sep. Sci. Technol.*, **39(13)**, 3127–3141.
- Kozłowski, C. A. and Walkowiak, W.**, 2005. Applicability of liquid membranes in chromium(VI) transport with amines as ion carriers, *J. Membr. Sci.*, **226(1/2)**, 143–150
- Kozłowski, C. A., and Walkowiak, W.**, 2002. Removal of chromium(VI) from aqueous solutions by polymer inclusion membranes, *Water Res.*, **36(19)**, 4870–4876.
- Kozłowski, C. A., Ulewicz, M. and Walkowiak, W.**, 2000. Separation of zinc and cadmium ions from aqueous chloride solutions by ion flotation and liquid membranes, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, **34**, 141–151.
- Kozłowski, C. A., Girek, T., Walkowiak, W. and Koziol, J. J.**, 2005. Application of hydrophobic [beta]-cyclodextrin polymer in separation of metal ions by plasticized membranes, *Sep. Purif. Technol.*, **46(3)**, 136–144.
- Kozłowski CA and Walkowiak W**, 2005. Applicability of liquid membranes in chromium(VI) transport with amines as ion carriers. *J Membr Sci* **266**:143-150.
- Kozłowski CA, Walkowiak W and Pellowski W**, 2009. Sorption and transport of Cs-137, Sr-90 and Co-60 radionuclides by polymer inclusion membranes, *Desalination*, **242**, 29-37.
- Kutlu, T**, 2012. Polimerik membranlar kullanılarak bazı metallerin sulu çözeltilerden destekli sıvı membran tekniği ile ayrılması, Yüksek Lisans Tezi, *Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, 80 s.
- Koyuncu**, 2001. “Nanofiltrasyon Membranları ile Tuz Gideriminde Organikyon Etkisi” Doktora Tezi, *İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Koyuncu, H.**, 2005. Civa katyonunun, sıvı membranlarda makrosiklik bileşikler kullanarak bazı transport özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 58 s.
- Krenkel, P. A. and Novonthy, V.**, 1980. Water Quality Management, *Academic Press*, New York, Ny.
- Kusumocahyo, S. P., Kanamori, T., Sumaru, K., Aomatsu, S., Matsuyama, H., Teramoto, M. and Shinbo, T.**, 2004. Development of polymer inclusion membranes based on cellulose triacetate: carrier-mediated transport of cerium(III), *J. Membr. Sci.*, **244(1/2)**, 251–257.
- Lacan, P., Guizard, C., Gall, P., Wettling, D. and Cot, L.**, 1995. Facilitated transport of ions through fixed-site carrier membranes derived from hybrid organic–inorganic materials, *J. Membr. Sci.*, **100(2)**, 99–109.
- Lamb, J. D. and Nazarenko, A. Y.**, 1997. Lead(II) ion sorption and transport using polymer inclusion membranes containing tri-octylphosphine oxide, *J. Membr. Sci.*, **134(2)**, 255–259.

- Lamb, J. D., Nazarenko, A. Y., Uenishi, J. C. and Tsukube, H.,** 1998. Silver(I) ionselective transport across polymer inclusion membranes containing new pyridino- and bipyridino-podands, *Anal. Chim. Acta*, **373(2/3)**, 167–173.
- Lee, S. C., Lamb, J. D., Cho, M. H., Rhee, C. H. and Kim, J. S.,** 2000. A lipophilic acyclic polyether dicarboxylic acid as Pb^{2+} carrier in polymer inclusion and bulk liquid membranes, *Sep. Sci. Technol.*, **35(5)**, 767–778.
- Leverd, P. C., Bonnamour, I. D., Lamartine, R., and Nierlich, M.,** 2000. Using a large calixarene as a pol alkoxide ligand: [tert-butylcalix[12]arene and its complex with the uranyl cation, *Chem. Commun.*, 493-494.
- Levitskaia, T. G., Lamb, J. D., Fox, K. L. and Moyer, B. A.,** 2002. Selective carrier-mediated cesium transport through polymer inclusion membranes by calix[4]arene-crown-6 carriers from complex aqueous mixtures, *Radiochim. Acta*, **90(1)**, 43–52.
- Levitskaia, T. G., Macdonald, D. M., Lamb, J. D. and Moyer B. A.,** 2000. Prediction of the carrier-mediated cation flux through polymer inclusion membranes via fundamental thermodynamic quantities: complexation study of bis(dodecyloxy)calix[4]arene-crown-6 with alkali metal cations, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2(7)**, 1481–1491.
- Lin, C.C. and Long, R.L.** 1997. “Removal of Nitric Acid by Emulsion Liquid Membrane: Experimental Results and Model Prediction”, *Journal of Membrane Science*, **134**, 33-45
- LI, N. N.,** 1968. US Patent No. 3416194, Nov. 12.
- Lizon, T.G. and Ortiz, E.S.P.** 2000. “Drop Sizes in Liquid Membrane Dispersions”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **39**, 5020-5028,.
- Martin, M. H. and Coughtrey, P. J.,** 1985. Biological Monitoring of Heavy Metal Pollution, *Land and Air Applied Science Publishers*, England.
- Matsuoka, H., Aizawa, M. and Suzuki, S.,** 1980. Uphill transport of uranium across a liquid membrane, *J. Membr. Sci.*, **7(1)**, 11–19.
- Matsumoto, M., Takagi, T. and Kondo, K.,** 1998. Separation of lactic acid using polymeric membrane containing a mobile carrier, *J. Ferment. Bioeng.*, **85(5)**, 483–487.
- Mceldowney, S., Hardman, D. J. and Waite, S.,** 1993. Pollution: Ecology and Biotreatment, *Addison Wesley Longman*, Malaysia.
- Mcgrath, S. P. and Smith, S.,** 1990. Chromium and Nickel. In: Heavy Metals in Soils (Alloway, B.J., Ed). *Wiley*, New York. 125- 150.
- Memon, S., Roundhill, D. M. and Yilmaz, M.,** 2004. Remediation and liquid–liquid phase transfer extraction of chromium (VI). A review, *Collect. Czech. Chem. C* **69**: 1231-1250.

- Mohapatra, P. K., Pathak, P. N., Kelkar, A. and Manchanda, V. K.,** 2004. Novel polymer inclusion membrane containing a macrocyclic ionophore for selective removal of strontium from nuclear waste solution, *New J. Chem.*, **28(8)**, 1004–1009.
- Munro, T. A. and Smith, B. D.,** 1997. Facilitated transport of amino acids by fixedsite jumping, *Chem. Commun.*, **22**, 2167–2168.
- Nazarenko, A. Y. and Lamb, J. D.,** 1997. Selective transport of lead(II) and strontium(II) through a crown ether-based polymer inclusion membrane containing dialkyl naphthalenesulfonic acid, *J. Inclusion Phenom.*, **29(3/4)**, 247–258.
- Neplenbroek, A., M., Bargeman, D. and Smolders C., A.,** 1992. Nitrate removal using supported liquid membranes: Transport mechanism, *J. Membrane Sci.*, **67**, 107
- Nghiem, L.D., Mornane, P., Potter, I.D., Perera, J, M, Cattrall, R.W. and Kolev, S.D.,** 2006. Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes(PIMs), *J. Membr. Sci.*, **281**, 7-41.
- Nijenhuis, W., F., Buitenhuis, E., G., Jong, F., D., Sudhölter, E., J., R. and Reinhout, D., N.,** 1991. Calixcrowns as selective potassium cation carriers in supported liquid membranes, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 7963.
- Nriagu, JO.,** 1988. Production and Uses of Chromium. In Natural and Human Environment. New York, USA: *John Wiley and Sons.*, 81- 105.
- Osa, T. and Atwood J.,** 1991. Inclusion Aspects of Membrane Chemistry, *Kluwer Academic Publishers*, Netherland, p: 1-110.
- Oshimo T., Inove K., Furusaki S. and Goto M.,** 2004. Dominant factors affecting extraction behavior of amino compounds by a calix(6) arene carboxylic acid derivative, *Anal. Chem. Act.* **509**, 137.
- Oshimo T., Inove K., Furusaki S. and Goto M.,** 2003. Liquid membrane transport of amino acids by a calix(6) arene carboxylic acid derivative, *J. Membrane Sci.*, **217**, 87-97.
- Palmer, C. D. and Wittbrodt, P. R.,** 1991. Processes Affecting the Remediation of Chromium- Contaminated Sites. *Environ. Health Presp.*, **92**: 25- 40.
- Pandey, P. and Chauhan, R.S.,** 2001. “Membranes for Gas Separation”, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 853-893.
- Paul, D. and Sikdar, S.K.,** 1998. “Clean Production with Membrane Technology”, *Clean Products and Processes, 1*, 39–48.
- Paugam, M. F. and Buffle, J.,** 1998. Comparison of carrier-facilitated copper(II) ion transport mechanisms in a supported liquid membrane and in a plasticized cellulose triacetate membrane, *J. Membr. Sci.*, **147(2)**, 207–215.
- Patterson, J., W.,** 1985. Industrial Wastewater Treatment Technology, *Second Ed.*, *Butterworth Publ.*, London, p. 261-270

- Peterson, R.T. and Lamb, J.D.**, 1995. Rational design of liquid membrane separation systems. *209th National Meeting of the American Chemical Society*, California, USA, 57-74.
- Pflaum RT and Howick LC**, 1956. The chromium diphenylcarbazide reaction. *J Am Chem Soc* **78**:4842-4866.
- Piskin, E.**, 1987. "Polimer Teknolojisiine Giriş", İstanbul.
- Puvvada, G.V.K.**, 1999. Liquid-liquid extraction of gallium from bayer process liquor using Kelex 100 in the presence of surfactants, *Hydrometallurgy*, **52**, 9-19.
- Rabek, J.F.**, 1980. "Experimental Methods in Polymer Chemistry", *Wiley-Interscience*, New York.
- Rais, J., Mason, C. V. and Abney, K. D.**, 1997. Use of PVC plasticized membranes for uptake of radioactive cesium and strontium, *Sep. Sci. Technol.*, **32(5)**, 951–969.
- Rether, A.**, 2002. Entwicklung und charakterisierung wasserlöslicher Benzoylthioharnstofffunktionalisierter polymere zur selektiven abtrennung von schwermetallionen aus abwässern und prozesslösungen, Doktora Tezi, *Münih Teknik Üniveristesi*.
- Riggs, J. A. and Smith, B. D.**, 1997. Facilitated transport of small carbohydrates through plasticized cellulose triacetate membranes. Evidence for fixed-site jumping transport mechanism, *J. Am. Chem. Soc.*, **119(11)**, 2765–2766.
- Resina, M., Macanas, J., Gyves, J. and Munoz, M.**, 2006. Zn(II), Cd(II) and Cu(II) separation through organic–inorganic hybrid membranes containing di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid or di-(2-ethylhexyl) dithiophosphoric acid as a carrier, *J. Membr. Sci.*, **268 (1)**, 57–64.
- Richardson, J.F., Harker, J.H. and Backhurst, J.R.**, 2002. "Coulson and Richardson's Chemical Engineering", Volume 2, *Fifth edition*, *Butterworth-Heinemann*, Oxford, 437- 474.
- Ruhela R, Panja S, Sharma JN, Tomar BS, Tripathi SC, Hubli RC and Suri A.K.**, 2012. Facilitated transport of Pd(II) through a supported liquid membrane (SLM) containing *N,N,N', N'*-tetra-(2-ethylhexyl)thiodiglycolamide T(2EH)TDGA: A novel carrier. *J Hazard Mater* **66**:229-230 .
- Safavi, A., Shams, E.**, 1999. Selective and efficient liquid membrane transport of gold as gold cyanide using an anion carrier. *J. Membrane Sci.*, **157**: 171-176.
- Safavi, A., Restegarzadeh, S.**, 1995. Selective and efficient uphill transport of Cu (II) through liquid membrane, *Talanta*, **42**: 2039-2042.
- Saito, T.**, 1993. Selective transport of alkali and alkaline earth metallic ions through a supported liquid membrane containing triphenyl phosphate as a carrier. *Sep. Sci. Technol.*, **28**: 1629-1640.

- Sakai, Y., Kadota, K., Hayashita, T., Cattrall, R. W. and Kolev, S. P.**, 2010. The effect of the counter anion on the transport of thiourea in a PVC-based polymer inclusion membrane using Capriquat as carrier, *Journal of Membrane Science*, **346**, 250-255.
- Salazar-Alvarez, G., Bautista-Flores, A. N., San Miguel, E. R., Muhammed, M. and Gyves, J.**, 2005. Transport characterisation of a PIM system used for the extraction of Pb(II) using D₂EHPA as carrier, *J. Membr. Sci.*, **250(1/2)**, 247–257.
- Salt, Y., Hasanoglu, A., Salt, İ., Keleşer, S., Özkan S. and Dinçer, S.**, 2005. “Pervaporation Separation of Ethylacetate-Water Mixtures Through a Crosslinked Poly(vinylalcohol) Membrane”, *Vacuum*, **79**, 215-220.
- Salt, Y. and Dinçer, S.**, 2006. “An Option For Special Separation Operations: Membrane Processes, Journal of Engineering and Natural Sciences”, *Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi, Derleme Makalesi*, İstanbul.
- Sastre, A., Kumar, A., Shukla, J.P and Singh, R.K.**, 1998. Improved techniques in liquid membrane separations: an overview, *Sep. Purif. Meth.* **27 (2)** 213-298.
- Schow, A.J. Peterson, R.T. and Lamb, J.D.**, 1996. Polymer inclusion membranes containing macrocyclic carriers for use in cation separations, *J. Membr. Sci.* **111 (2)** 291–295.
- Scindia YM, Pandey AK, Reddy AVR and Manohar SB**, 2004. Chemically selective membrane optode for Cr(VI) determination in aqueous samples. *Anal Chim Acta* **515**:311-321.
- Scindia, Y. M., Pandey, A. K. and Reddy, A. V. R.**, 2005. Coupled-diffusion transport of Cr(VI) across anion-exchange membranes prepared by physical and chemical immobilization methods, *J. Membr. Sci.*, **249(1/2)**, 143–152.
- Sears, J.K. Darby, J.R.**, 1982. Technology of Plasticizers, John Wiley & Sons, New York,p. 1174.
- Sener, İ.**, 2004. Kaliks[4]aren ve heterohalkalı aminlerden azo boyar maddelerin sentezi ve elektronik spektrumlarının incelenmesi. Doktora Tezi, **Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 166s.
- Shanker K., Cervantes, C., Loza- Tavera, H. and Avudainayagam,S.**, 2005. Chromium Toxicity in Plants. *Environmental International.*, **31**:739-753.
- Sharma, D.C., Sharma, C.P. and Tripathi, R.D.**, 2001. Phytotoxic Lesions of Chromium in Maize Department of Botany, Lucknow University, Lucknow- 226007, India Ecotoxicology and Bioremediation Group, *National Botanical Research Institute*, Rana Pratap Marg, Lucknow-226001, India.
- Singh, R.**, 1998. “Industrial Membrane Separation Processes”, *Chemtech*, **4**, 33-44.

- Stern, R. M.**, 1982. Chromium compounds: Production and occupational exposure. In: Biological and environmental aspects of Chromium (*Langard, S., Ed.*), 5- 47.
- Stevens, G.W., Perera, J.M., F. Grieser**, 2001. Interfacial aspects of metal ion extraction in liquid-liquid systems, *Rev. Chem. Eng.* **17 (2)** 87–110.
- Stevens, G.W., Perera, J.M. and F. Grieser**, 1997. Metal ion extraction, *Curr. Opin. Colloid Interf. Sci.* **2 (6)** 629–634.
- Sugiura, M.**, 1981. Coupled-ion transport through a solvent polymeric membrane, *J. Colloid Interf. Sci.* **81(2)**, 385–389.
- Sugiura, M.**, 1992. Effect of polyoxyethylene *n*-alkyl ethers on carrier-mediated transport of lanthanide ions through cellulose triacetate membranes, *Sep. Sci. Technol.*, **27(2)**, 269–276.
- Sugiura, M.**, 1990. Transport of lanthanide ions through cellulose triacetate membranes containing hinokitiol and flavonol as carriers, *Sep. Sci. Technol.*, **25(11/12)**, 1189–1199.
- Sugiura, M., Kikkawa, M. and Urita, S.**, 1989. Carrier-mediated transport of rare earth ions through cellulose triacetate membranes, *J. Membr. Sci.*, **42(1/2)**, 47–55.
- Sugiura, M.**, 1993. Effect of quaternary ammonium salts on carrier-mediated transport of lanthanide ions through cellulose triacetate membranes, *Sep. Sci. Technol.*, **28(7)**, 1453–1463.
- Sugiura, M. and Yamaguchi, T.**, 1983. Coupled transport of picrate anion through liquid membranes supported by a microporous polymer film, *J. Colloid Interf. Sci.*, **96(2)**, 454–459.
- Szpakowska, M.**, 1996. Coupled transport of copper through different types of liquid membranes containing Acorga P-50 as carrier, *J. Membrane Sci.*, **109**, 77.
- Tabakci, M., Memon, S., Yilmaz, M. and Roundhill, D. M.**, 2003. Synthesis and extraction studied of a versatile calix[4]arene-based “proton switchable extractant” for toxic metal and dichromate anions. *J. Includ. Phenom. Macro. Chem.* **45**, 265-270
- Tayeb, R., Fontas, C., Dhahbi, M., Tingry, S. and Seta, P.**, 2005. Cd(II) transport across supported liquid membranes (SLM) and polymeric plasticized membranes (PPM) mediated by Lasalocid A, *Sep. Purif. Technol.*, **42 (2)**, 189–193.
- Thunhorst, K.L. Noble, R.D. and Bowman, C.N.**, 1999. Properties of the transport of alkali metal salts through polymeric membranes containing benzo-18-crown-6 crown ether functional groups, *J. Membr. Sci.* **156 (2)**, 293–302.
- Tian, Y., Wu, M., Liu, R., Li, Y., Wang, D., Tan, J., Wu, R. and Huang, Y.**, 2011. Electrospun membrane of cellulose acetate for heavy metal ion adsorption in water treatment, *Carbohydrate Polymers*, **83**, 743-748.

- Tor A, Arslan G, Muslu H, Celiktas A, Cengelolu Y and Ersoz M**, 2009. Facilitated transport of Cr(III) through polymer inclusion membrane with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid (DEHPA). *J Membr Sci* **329**: 169-174.
- Tripathi, R., Pandey, A.K., Sodaye, S., Tomar, B.S., Manohar, S.B., Santra, S., Mahata, K. P. and Singh, Kailas, S.**, 2003. Backscattering spectrometry studies on metal ion distribution in polymer inclusion membranes, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res., Sect.* **211 (1)** 138–144.
- Ulewicz, M., Walkowiak, W., Gega, J. and Pospiech, B.**, 2003. Zinc(II) selective removal from other transition metal ions by solvent extraction and transport through polymer inclusion membranes with D2EHPA, *ARS Sep. Acta*, **2**, 47–55.
- Ulewicz, M., Kozlowski, C. A. and Walkowiak, W.**, 2004. Removal of Zn(II), Cd(II) and Cu(II) ions by polymer inclusion membrane with side-armed diphosphaza-16-crown-6 ethers, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, **38**, 131–138.
- Ulewicz M, Lesinska U, Bochenska M and Walkowiak W**, 2007. Facilitated transport of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) ions through polymer inclusion membranes with calix[4]-crown-6-derivatives. *Sep Purif Technol* **54**: 299-305.
- Ulewicz M, Szczygelska-Tao and Biernat JF**, 2009. Selectivity of Pb(II) transport across polymer inclusion membranes doped with imidazole azothiacrown ethers. *J Membr Sci* **344**:32-38.
- Usanmaz E.**, 2007. p-tert-bütül kaliks[4]aren türevi ile sıvı membranda bazı metal iyonların transport kinetiğinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, 69 s.
- Url-1** <http://www.ceyka.com.tr/trk/sut.aspx>, 20.06.2006.
- Url-2** www.istanbul.edu.tr/fen/mbg/ders_notlari/Ercan_a/MBKY_2006-2007/pdf, 22.06.2007.
- Url-3** www.istanbul.edu.tr/merkezler/itl/cihazlarFtir.html.
- Vajpayee, P., Sharma, S. C., Tripathi, R. D., Rai, U. N., Yunus, M.**, 1999. Bioaccumulation of Chromium and Toxicity to Photosynthetic Pigments, Nitrate Reductase Activity and Protein Content of *Nelumbonucifera* Gaertn. *Chemosphere*, **39**: 2159- 2169.
- Visser, H., C., Reinhoudt, D., N. and de Jong, F.**, 1994. Carrier-mediated transport through liquid Membranes, *Chemical Society Reviews*, 75.
- Vural, U., S. and Ersöz, M.**, 1996. Transport Studies of Iodine through Liquid Membran System, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1273.
- Wan, Y. and Zhang, X.** 2002. “Swelling Determination of W/O/W Emulsion Liquid Membranes”, *Journal of Membrane Science*, **196**, 185-201.

- Wang, L., Paimin, R., Cattrall, R. W., Wei, S. and Kolev, S. D.,** 2000. The extraction of cadmium(II) and copper(II) from hydrochloric acid solutions using an Aliquat 336/PVC membranes, *J. Membr. Sci.*, **176(1)**, 105–111.
- Walkowiak, W., Bartsch, R. A., Kozłowski, C., Gega, J., Charewicz, W. A. and Amiri-Eliasi, B.,** 2000. Separation and removal of metal ionic species by polymer inclusion membranes, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **246(3)**, 643–650.
- Wehiua, P.,** 2003. “Study on The Effect of Multiple Factors on RO and NF Membranes’ Performance and Rejection Efficiency”, *Thesis of Doctorate*.
- White, K. M., Smith, B. D., Duggan, P. J., Sheahan, S. L. and Tyndall, E. M.,** 2001. Mechanism of facilitated saccharide transport through plasticized cellulose triacetate membranes, *J. Membr. Sci.*, **194(2)**, 165–175.
- Wiencek, J.M., Hu, S-Y. and April,** 1995. Raghuraman B., “Use of Emulsions, Microemulsions, and Hollow Fiber Contactors as Liquid Membranes”, *209th National Meeting of the American Chemical Society*, California, USA, 319-328.
- Willems GJ, Blaton NM., Peeters OM and Ranter CJde,** 1977. The interaction of chromium (VI), chromium (III) and chromium (II) with diphenylcarbazine, diphenylcarbazone and diphenylcarbadiazone. *Anal Chim Acta* **88**:345-352.
- Wionczyk, B., Apostoluk, W., Prochaska, K. and Kozłowski, C.A.,** 2001. Properties of 4-(1-*n*-tridecyl)pyridine *N*-oxide in the extraction and polymer inclusion membrane transport of Cr(VI), *Anal. Chim. Acta*, **428(1)**, 89–101.
- Wright, J.H. and Roffman, H.K.,** 1976. Coal Ash- A Potential Mineral Source, *Proceedings of the Institute of Environmental Sciences 22nd Annual Meeting*, Philadelphia, April 26-28, pp 163-173.
- Xu, J. Y., Wang, L. J., Shen, W., Paimin, P. and Wang, X. G.,** 2004. The influence of the interior structure of Aliquat 336/PVC membranes to their extraction behavior, *Sep. Sci. Technol.*, **39(15)**, 3527–3539.
- Xuan-cai, D. and Fu-quan, X.,** 1991. Study of the swelling phenomena of liquid surfactant membranes, *J. Membrane Sci.*, **59**, 183.
- Yalçın, B.,** 2008. Membran prosesleri kullanılarak sulardan bor uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, 73 s.
- Yanez, M. and Barbosa, S.E.,** 2003. Changes in particle area measurements due to SEM accelerating voltage and magnification, *Microsc Res Tech.* **61(5)**: 463–468.
- Yilmaz, A., Kaya, A., Alpoguz, H. K., Ersoz, E. and Yilmaz, M.,** 2008. Kinetic analysis of chromium (VI) ions transport through a bulk liquid

membrane containing *p*-*tert*-butylcalix[4]arene dioxaocetylamine derivative, *Sep. Purif. Technol.*, **59**: 1-8.

Zhang, S., Drioli, E. 1995. "Pervaporation Membranes", *Separation Science and Technology*, **30**, 1-31.

ÖZGEÇMİŞ

**VESİKALIK
FOTO**

Ad Soyad: Canan Onaç

Doğum Yeri ve Tarihi: İzmir - 1981

Adres: Denizli

Lisans Üniversitesi: Pamukkale Üniversitesi