

**PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**EMÜLSİYON SIVI MEMBRAN TEKNİĞİ İLE  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Cd}^{2+}$  İYONLARININ  
EKSTRAKSİYONUNUN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS  
Melike İlknur EYİCE**

**Anabilim Dalı : Kimya**

**Programı : Fizikokimya**

**Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Ramazan DONAT**

**EKİM 2013**

## YÜKSEK LİSANS TEZ ONAY FORMU

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü 101429001 nolu öğrencisi Melike İlknur EYİCE tarafından hazırlanan “EMÜLSİYON SIVI MEMBRAN TEKNİĞİ İLE  $Cu^{2+}$  ve  $Cd^{2+}$  İYONLARININ EKSTRAKSİYONUNUN İNCELENMESİ” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Ramazan DONAT (PAÜ)

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Halil CETİŞLİ (PAÜ)  
(Jüri Başkanı)

Jüri Üyesi : Yrd. Doç. Dr. Gülbanu KOYUNDERELİ ÇILGI (PAÜ)

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 23/10/2013 tarih ve 33/13 sayılı kararıyla onaylanmıştır.

  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü  
Prof. Dr. Nuri KOLSUZ

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 : Melike İlknur EYİCE

## ÖNSÖZ

Tez çalışmamın her aşamasında değerli bilgi birikiminden ve önerilerinden yararlandığım, yüksek lisans eğitimim süresince desteğini esirgemeyen ve rehberliği ile bana yol gösteren değerli tez hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Ramazan DONAT'a, çalışmamın başlangıcından itibaren değerli bilgi ve önerileri ile çalışmama büyük katkılarda bulunan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Halil CETİŞLİ'ye en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırmaları proje kapsamında desteklenmiş olduğundan; Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne ayrıca teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım ve neredeyse hayatım boyunca, beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan, maddi ve manevi hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan eşim Ramazan EYİCE'ye, her zaman beni destekleyen ve yanımda olan aileme özellikle anneme ve tezimin çoğaltılmasında büyük emeği olan kardeşime bütün içtenliğimle teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim hayatım boyunca bana emeği geçen burada adını saymadığım herkese teşekkür ederim.

Ekim 2013

Melike İlknur EYİCE

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET</b> .....	<b>xi</b>
<b>SUMMARY</b> .....	<b>xii</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1 Tezin Amacı .....	6
1.2 Literatür Özeti .....	7
<b>2. TEORİK BÖLÜM</b> .....	<b>15</b>
2.1 Bakır.....	15
2.1.1 Bakırın özellikleri ve tarihçesi .....	15
2.1.2 Bakır ve alaşımlarının özellikleri .....	17
2.1.3 Elektrik iletkenliği.....	18
2.1.4 Bakır bileşikleri .....	20
2.2 Kadmiyum.....	21
2.2.1 Doğada bulunuşu.....	21
2.2.2 Fiziksel özellikleri.....	23
2.2.3 Kimyasal özellikleri .....	23
2.2.4 Kadmiyum üretimi .....	25
2.2.5 Analizi .....	27
2.2.6 Zehirlilik.....	28
2.2.7 Kadmiyumun bileşikleri.....	28
2.2.8 Kullanım alanları.....	29
2.2.9 Zehirlilik ve çevre sorunları .....	30
2.2.10 Kadmiyumun atık sulardan uzaklaştırılması.....	30
2.2.11 Kadmiyum mineralleri ve özellikleri .....	31
2.3 Sıvı Membran Tekniği .....	32
2.3.1 Sıvı membranlar .....	32
2.3.2 Sıvı membranların kullanım alanları.....	34
2.3.3 Sıvı membran sistemlerinde kullanılan organik çözücünün seçimi.....	40
2.3.4 Sıvı membran proseslerinde kullanılan taşıyıcının seçimi.....	41
2.3.5 Sıvı membran sistemlerinde transport mekanizmaları.....	41
2.3.6 Sıvı membran sistemlerinde taşıyıcı transport .....	44
2.4 Reaksiyon Türleri ve Teorileri .....	52
2.4.1 Uni-moleküler reaksiyonlar (Lindemann Teorisi) .....	52
2.4.2 Kompleks reaksiyonlar .....	54
2.5 UV Spektrofotometreleri.....	56
2.5.1 Tek ışın demetli spektrofotometreler .....	56
2.5.2 Çift ışın demetli spektrofotometreler .....	57
2.5.3 Fotometrenin kuralları (Lambert-Beer Yasası).....	58
2.5.4 Spektrofotometre cihazının kısımları.....	62
<b>3. MATERYAL VE METOT</b> .....	<b>66</b>
3.1 Materyal ve Çözeltiler.....	66
3.2 Kullanılan Cihazlar .....	67

3.3 Deneysel Yöntemler.....	69
3.3.1 Cu(II) iyonunun spektrofotometrik tayini.....	69
3.3.2 Cd(II) iyonunun spektrofotometrik tayini.....	70
3.3.3 Kullanılan sistem.....	71
3.4 Kinetik Hesaplamalar.....	72
<b>4. DENEYSEL KISIM BULGULAR.....</b>	<b>74</b>
4.1 Donör Fazdaki Cd(II) ve Cu(II) İyonlarının Organik Faza Taşınmasında Kullanılacak Taşıyıcı Ligandların Seçimi.....	74
4.2 Cu(II) İyonları İçin Sürekli Ekstraksiyon Bulguları.....	76
4.2.1 TBP+D2EHPA ile yapılan sürekli ekstraksiyon çalışmaları.....	76
4.2.1.1 Ortam sıcaklığının etkisi.....	77
4.2.2 Taşıyıcı ligant D2EHPA ile yapılan sürekli ekstraksiyon çalışmaları.....	81
4.2.2.1 Ortam sıcaklığının etkisi.....	81
4.2.2.2 Akseptör faz derişiminin etkisi.....	85
4.2.2.3 Organik fazın sulu fazlar içinden aktarım hızının etkisi.....	92
4.2.2.4 Cu(II) iyonlarının D2EHPA ligandı ile taşınım mekanizması.....	96
4.2.3 Cu(II) iyonlarının TBP ligandı ile taşınım mekanizması.....	97
4.3 Cd(II) İyonları İçin Sürekli Ekstraksiyon Bulguları.....	97
4.3.1 Tri oktil amin(TOA) ile yapılan sürekli ekstraksiyon çalışmaları.....	98
4.3.1.1 Donör fazdaki tuz derişiminin etkisi.....	98
4.3.1.2 Ortam sıcaklığının etkisi.....	103
<b>5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>108</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>113</b>

## **KISALTMALAR**

<b>ELM</b>	: Emülsiyon Sıvı Membran
<b>TOA</b>	: Tri-n-oktil amin
<b>D2EHPA</b>	: di (2-etil hekzil) fosfat
<b>TBP</b>	: Tri bütıl fosfat
<b>TOPO</b>	: tri-n-oktil fosfinoksit
<b>BLM</b>	: Kütle Sıvı Membran

## TABLO LİSTESİ

### Tablolar

1.1 : Temel endüstrilerden atılan metal türleri.....	1
2.1 : Bakırın fiziksel ve kimyasal özellikleri. ....	15
2.2 : Önemli bakır mineralleri ve içeriğinin elementel yüzdeleri. ....	17
2.3 : Önemli bakır alaşımlarının %bileşimleri.....	18
2.4 : Bazı bakır bileşikleri ve başlıca kullanım alanları.....	22
2.5 : Kadmiyumun izotopları. ....	22
2.6 : Kadmiyumun fiziksel ve kimyasal özellikleri. ....	23
2.7 : Kadmiyumun önemli bileşiklerinin isimlendirilmesi. ....	29
2.8 : Sıvı membranları oluşturan kimyasal maddeler.....	34
4.1 : Bazı organik ligandların fiziksel ve kimyasal özellikleri. ....	74
4.2 : Aliquat 336 ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, kadmiyum iyonunun taşınımına ilişkin veriler.....	76
4.3 : D2EHPA ve TBP ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, fazlardaki bakır derişiminin farklı sıcaklıklarda zamanla değişim değerleri. ....	78
4.4 : D2EHPA ve TBP ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler için kinetik hesaplama bulguları.....	80
4.5 : D2EHPA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, fazlardaki bakır derişiminin farklı sıcaklıklarda zamanla değişim değerleri. ....	82
4.6 : D2EHPA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler için kinetik hesaplama bulguları.....	84
4.7 : D2EHPA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, farklı derişimlerde hazırlanan akseptör fazın (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) zamanla değişim değerleri.....	86
4.8 : D2EHPA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı derişimlerdeki akseptör fazlar ile yapılan deneyler için kinetik hesaplama bulguları.....	91
4.9 : D2EHPA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, farklı peristaltik pompa hızlarında gerçekleştirilen deneyler için fazlardaki bakır derişiminin zamanla değişim değerleri.....	93
4.10 : D2EHPA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı peristaltik pompa hızlarında gerçekleştirilen deneyler için kinetik hesaplama bulguları.....	96
4.11 : TOA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, farklı derişimde tuz çözeltileri ile gerçekleştirilen deneyler için fazlardaki kadmiyum derişiminin zamanla değişim değerleri.....	99
4.12 : TOA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı derişimde hazırlanan tuz çözeltileri ile gerçekleştirilen deneyler için kinetik hesaplama bulguları.....	101
4.13 : TOA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, fazlardaki kadmiyum derişiminin farklı sıcaklıklarda zamanla değişim değerleri. ....	104
4.14 : TOA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler için kinetik hesaplama bulguları.....	107



## ŞEKİL LİSTESİ

### Şekiller

2.1 : Elementlerin bakırın elektrik iletkenliğine etkisi.....	19
2.2 : Kadmiyum tetra amin ve kadmiyum siyanür kompleks iyonu. ....	29
2.3 : İnce destekli sıvı membran. ....	36
2.4 : Delikli lif destekli sıvı membranlar. ....	37
2.5 : İki delikli lif destekli sıvı membranlar.....	38
2.6 : Bulk tipi sıvı membran. ....	39
2.7 : Laboratuvar ölçekli emülsiyon sıvı membran sistemi. ....	40
2.8 : Aktif transport sistemleri a) 1. tip aktif transport sistemi b) 2. tip aktif transport sistemi. ....	43
2.9 : Bir L taşıyıcısı ile tek bir A maddesinin şematik transportu. ....	45
2.10 : Kararlı halde, bir A maddesinin transport işlemine ait konsantrasyon profili. ....	46
2.11 : Ortak transport işleminin şematik mekanizması.....	48
2.12 : Karşılıklı transport olayının şematik mekanizması.....	48
2.13 : Çözelti-membran fazı ve ara yüzeylerde meydana gelen olaylar.....	49
2.14 : A→B→C türünde ard arda reaksiyonlarda A, B ve C derişimlerinin zamanla değişimi. ....	55
2.15 : Tek ışık yollu spektrofotometrenin şematik yapısı.....	57
2.16 : Çift ışık yollu spektrofotometrenin şematik gösterimi. ....	57
2.17 : Çift dalga boylu absorpsiyon spektrofotometresi. ....	58
2.18 : Beer-Lambert yasasında doğru (-) ve doğrusallıktan sapma (---).....	59
2.19 : Ultraviyole ve görünür bölgedeki absorpsiyondan sorumlu elektronların basit bir molekül üzerinde gösterimi. ....	61
2.20 : Bağ oluşumunda kullanılan atomik orbitallerin uç uca örtüşmeleri ile oluşan $\sigma$ bağı ve bağ oluşumunda kullanılan atomik p orbitallerinin yan yana örtüşmeleri sonucu oluşan $\pi$ bağı. ....	61
2.21 : Ultraviyole ve görünür bölgedeki absorpsiyon türleri. ....	62
2.22 : Bir spektrofotometrenin temel bileşenleri.....	63
2.23 : D <sub>2</sub> , W, H <sub>2</sub> ve Xe lambalarının yaydıkları ışımının spektrumları. ....	63
2.24 : Prizmalı bir monokromatör ( $\lambda_2 < \lambda_1$ ), A giriş aralığı, BB <sup>1</sup> , C prizma, D çıkış aralığı.....	65
2.25 : Bir silitin kesiti. ....	65
3.1 : Donör fazdaki Cu(II) iyonlarının belirlenmesinde kullanılan konsantrasyona karşı absorbans değerlerinin değişim grafiği. ....	69
3.2 : Akseptör fazdaki Cu(II) iyonlarının belirlenmesinde kullanılan konsantrasyona karşı absorbans değerlerinin değişim grafiği. ....	70
3.3 : Donör ve akseptör fazdaki Cd(II) iyonlarının belirlenmesinde kullanılan konsantrasyona karşı absorbans değerlerinin değişim grafiği. ....	71
3.4 : Deneysel çalışmalarda kullanılan sıvı membran düzeneği.....	72
4.1 : Taşıyıcı ligant olarak kullanılan bazı organik bileşiklerin yapıları. ....	75

<b>4.2</b> : Aliquat 336 ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, kadmiyum iyonunun taşınımına ilişkin değişim grafiği (T:25°C, 125 rpm, $V_{aks}=V_{donör}$ : 100mL, $V_{org}$ : 90 mL, donör faz derişimi: 1,0M NaCl+100 ppm Cd(II), akseptör faz derişimi: 0,5M $CH_3COONa$ ve 0,25M $NH_4Cl$ ). .....	76
<b>4.3</b> : D2EHPA ve TBP ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, fazlardaki bakır derişiminin farklı sıcaklıklarda zamanla değişim grafikleri (a: 293,15K, b: 298,15K, c: 303,15K, d: 308,15K ). .....	79
<b>4.4</b> : D2EHPA+TBP ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler için oluşturulan zamana karşı $\ln(A_o/A)$ grafikleri(a: 293,15K, b: 298,15K, c: 303,15K, d: 308,15K). .....	80
<b>4.5</b> : D2EHPA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, fazlardaki bakır derişiminin farklı sıcaklıklarda zamanla değişim grafikleri (a: 293,15K, b: 298,15K, c: 303,15K, d: 308,15K ). .....	83
<b>4.6</b> : D2EHPA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler için oluşturulan zamana karşı $\ln(A_o/A)$ grafikleri (a: 293,15K, b: 298,15K, c: 303,15K, d: 308,15K). .....	84
<b>4.7</b> : D2EHPA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, farklı derişimlerdeki akseptör fazlar ile gerçekleştirilen deneyler için fazlardaki bakır derişiminin zamanla değişim grafikleri [a] $[H_2SO_4]$ : 0,5M, b) $[H_2SO_4]$ : 0,75M, c) $[H_2SO_4]$ : 1,0M, d) $[H_2SO_4]$ : 1,25M, e) $[H_2SO_4]$ : 1,5M, f) $[H_2SO_4]$ : 1,75M, g) $[H_2SO_4]$ : 2,0M]. .....	89
<b>4.8</b> : D2EHPA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, farklı derişimlerdeki akseptör fazlar ile gerçekleştirilen deneyler için zamana karşı $\ln(A_o/A)$ grafikleri [a] $[H_2SO_4]$ : 0,5M, b) $[H_2SO_4]$ : 0,75M, c) $[H_2SO_4]$ : 1,0M, d) $[H_2SO_4]$ : 1,25M, e) $[H_2SO_4]$ : 1,5M, f) $[H_2SO_4]$ : 1,75M, g) $[H_2SO_4]$ : 2,0M]. .....	91
<b>4.9</b> : D2EHPA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, farklı peristaltik pompa hızlarında gerçekleştirilen deneyler için fazlardaki bakır derişiminin zamanla değişim grafikleri (a: 100mL/dk, b:125mL/dk, c: 150mL/dk ). .....	94
<b>4.10</b> : D2EHPA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, farklı peristaltik pompa hızlarında gerçekleştirilen deneyler için zamana karşı $\ln(A_o/A)$ grafikleri (a: 100mL/dk, b:125mL/dk, c: 150mL/dk ). .....	95
<b>4.11</b> : Bakır(II) iyonlarının ve D2EHPA'nın membran transport mekanizması.....	96
<b>4.12</b> : Bakırın TBP ile ekstraksiyonuna ait transport mekanizması.....	97
<b>4.13</b> :TOA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, farklı derişimde hazırlanan tuz çözeltileri ile gerçekleştirilen deneyler için fazlardaki kadmiyum derişiminin zamanla değişim grafikleri [a] $[NaCl]$ : 0,0M, b) $[NaCl]$ : 0,20M, c) $[NaCl]$ : 0,40M, d) $[NaCl]$ : 0,60M, e) $[NaCl]$ : 0,80M, f) $[NaCl]$ : 1,0M]. .....	100
<b>4.14</b> : TOA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, farklı derişimde hazırlanan tuz çözeltileri ile gerçekleştirilen deneyler için zamana karşı $\ln(A_o/A)$ grafikleri [a] $[NaCl]$ : 0,0M, b) $[NaCl]$ : 0,20M, c) $[NaCl]$ : 0,40M, d) $[NaCl]$ : 0,60M, e) $[NaCl]$ : 0,80M, f) $[NaCl]$ : 1,0M]. .....	102
<b>4.15</b> :TOA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler için fazlardaki kadmiyum derişiminin zamanla değişim grafikleri (a:288,15K , b: 293,15K , c: 298,15K, d: 303,15K, e: 308,15K). .....	105
<b>4.16</b> :TOA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler için zamana karşı $\ln(A_o/A)$ grafikleri (a: 288,15K, b: 293,15K, c: 298,15K, d: 303,15K, e: 308,15K). .....	106

## RESİM LİSTESİ

### Resimler

2.1 : Alaşım elementlerinin etkilerinin şematik gösterimi.....	18
2.2 : Kadmiyum. ....	25
3.1 : Kreostat cihazı.....	67
3.2 : Uv spektrofotometri cihazı. ....	68
3.3 : pH metre cihazı.....	68
3.4: Peristaltik pompa cihazı.....	68
3.5 : Sürekli ekstraksiyon sistemi. ....	72

## ÖZET

### EMÜLSİYON SIVI MEMBRAN TEKNİĞİ İLE $Cu^{2+}$ ve $Cd^{2+}$ İYONLARININ EKSTRAKSİYONUNUN İNCELENMESİ

Ayırma ve saflaştırma tekniklerinden olan solvent ekstraksiyon prosesi, sulu çözeltilerden metal iyonlarının geri kazanılması ve ayrılmasında çok yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Günümüzde popüler bir uygulama alanı 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 geri kazanılması proseslerinden meydana geldiği için ekstraktant ve çözücü ihtiyacını azaltmakta ve daha ekonomik olarak gerçekleşmektedir.

Bu yüksek lisans tez çalışmasında sıvı membran tekniği ile sulu çözeltilerden bakır ve kadmiyum iyonlarının farklı taşıyıcı ligandlarla ekstraksiyonunun incelenmesi ve geri kazanılması amaçlanmıştır. Bu amaçla imalatı yaptırılan sistem sürekli süreçte çalıştırılarak, Cd(II) iyonları için TOA; Cu(II) iyonları için ise TBP ve D2EHPA ligandları kullanılarak sıcaklık, konsantrasyon gibi prosesi etkileyen parametreler incelenmiştir. Fazlardaki bakır ve kadmiyum iyonlarının zamanla değişim grafikleri, ekstraksiyon kinetiği grafikleri oluşturulmuş, ard arda gerçekleşen reaksiyonlar için ekstraksiyon kinetiği hesaplamaları yapılmıştır.

Sürekli sistemde TBP+D2EHPA ve D2EHPA ligantları ile çalışıldığında akseptör faz olarak 1,5M'lık  $H_2SO_4$ , TOA ligandı ile çalışıldığında ise akseptör faz olarak 0,5M'lık  $CH_3COONH_4$  kullanılmıştır. Optimum organik faz konsantrasyonları TBP+D2EHPA, D2EHPA ve TOA için sırasıyla  $3,61 \cdot 10^{-3}M$ ,  $2,90 \cdot 10^{-3}M$ ,  $2,32 \cdot 10^{-3}M$  ve  $7,00 \cdot 10^{-3}M$  olarak, organik fazın sulu fazlar arasından aktarım hızı her üç ligant için de 125mL/dk. olarak belirlenmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre, ayırma ve saflaştırma tekniklerinden biri olan sıvı membran tekniği ile sulu çözeltilerden bakır ve kadmiyum iyonlarının geri kazanılması, hızlı ve basit proses, ekonomik avantaj, çeşitli kimyasallardan çevrenin korunması vb. özellikler yönünden diğer konvansiyonel ekstraksiyon proseslerine göre iyi bir seçenek oluşturabilecektir. Bakır ve kadmiyum madenciliğinden kaynaklanan ağır metalleri içeren atıkların çevremize olan olumsuz etkileri göz önüne alındığında; gerçekleştirilen yüksek lisans tez çalışması sıvı membran tekniği ile sulu çözeltilerden bakır ve kadmiyum iyonlarının ayrılmasına ve geri kazanılmasına yönelik hızlı ve yüksek verimli bir çalışma olması açısından önem taşımaktadır.

**Anahtar Kelimeler:** Bakır, kadmiyum, ekstraksiyon, ekstraktant, sıvı membran, TBP, D2EHPA, TOA.

## SUMMARY

### INVESTIGATION OF EXTRACTION OF CUPPER AND CADMIUM IONS BY EMULSION LIQUID MEMBRANE TECHNIQUE

Solvent extraction process that is one of the techniques for separation and purification is very widely in recovery and separation of metal ions from aqueous solutions. Nowadays, liquid membrane technique is one of the alternative method of membrane technology that became popular applications has got much more attention. Liquid membrane process reduces the necessity for extractant and solvent used in the system and occurs more economically due to have single step extraction and recovery of extracted metal ions in extraction process.

The aim of this Master's thesis is investigation of extraction and recovery of copper and cadmium ions from aqueous solutions with different carrier ligands by liquid membrane technique. For this purpose, Cd(II) ions extraction in continuous process were investigated using TOA, and for Cu(II) ions TBP and D2EHPA ligands as a function of temperature, concentration in the manufactured system. The graphs of copper and cadmium ions in phases by the time and extraction kinetics graphics were created and then calculations of the extraction kinetics were realized.

The concentrations of the acceptor phases in continuous system for TBP+D2EHPA, D2EHPA were used as 1,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and for TOA ligands and 0,5M CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>, respectively. The optimum concentrations of the organic phases were determined as 3,61.10<sup>-3</sup>M, 2,9.10<sup>-3</sup>M, 2,32.10<sup>-3</sup>M ve 7,00.10<sup>-3</sup>M respectively and the organic phase transfer rate from the aqueous phases was determined as 125mL/min for each of the ligands.

It can be concluded that liquid membran technique which is one of the separation and purification technique has some advantages as quick and simple process with the economic advantages, environmental protection from various chemicals and therefore it can be an alternative technique against to the conventional extraction process for recovery of copper and cadmium ions from aqueous solutions. If it is considered the adverse effects of waste containing heavy metals sourced from copper and cadmium mining to the environment, the carried out master's thesis is important because of being a fast and highly efficient work for recovery of copper and cadmium ions from aqueous solutions with liquid membrane technology.

**Key Words:** Copper, cadmium, extraction, extractant, liquid membranes, TBP, D2EHPA, TOA.

## 1. GİRİŞ

Hızlı kentleşme, sanayileşme ve endüstrileşmeye bağlı olarak kirlenme sorunu sürekli olarak artmaktadır. Çevre kirliliğine ve özellikle su kirliliğine neden olan toksik metaller, ne kadar düşük derişimde olurlarsa olsunlar canlılara oldukça zarar verebilirler. Eser miktarlarda bile zararlı olabilen bu maddeler arasında ağır metal grubu olarak adlandırılan Sb, Ag, As, Be, Cd, Cu, Cr, Pb, Mn, Hg, Ni, Zn, Se gibi elementler bulunur.

Ağır metallerin çevreye yayınımda etken olan en önemli endüstriyel faaliyetler; çimento üretimi, demir çelik sanayi, termik santraller, cam üretimi, çöp ve atık çamur yakma tesisleridir. Tablo 1.1’de temel endüstrilerden atılan metal türleri genel olarak gösterilmiştir. [1].

Tablo 1.1 : Temel endüstrilerden atılan metal türleri. [1].

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

Başta demir-çelik endüstrisi olmak üzere; bakır, çinko, krom endüstrileri, metal kaplama, metal işleme gibi endüstrilerin çeşitli fiziksel ve kimyasal proseslerinde fazla miktarda su kullanılmakta ve bu endüstrilerin atık suları da bu metal iyonlarını içermektedir. Metal kirliliği içeren atık su kaynakları birkaç grupta incelenebilir. Maden ocakları ve işletmeleri bunlardan biridir. Maden drenaj suları çok çeşitli karakterlerde olup cevherin özelliğine göre değişir. Örneğin; bir bakır madeninden çıkan sular fazlaca demir ve bakır içerir. Metal kirliliğine sebep olan diğer bir grup, kirlilik ve zehirlilik potansiyeline sahip olan çeşitli kimyasal endüstrilerin atık sularıdır. Metal kaplama sanayi, otomotiv fabrikaları, elektrik, elektronik, mutfak ve

ev eşyaları üreten sanayi tesisleri, boru, kapsül, makina ve boya endüstrileri ağır metal içeren atık suları oluşturan diğer endüstriyel kuruluşlardır. Bu tür suların ve diğer zehirli maddelerden bir veya birkaçını ihtiva eden kullanılmış suların alıcı sulara verilmesi, bu su ortamındaki organizmalar için zehirleyici tesir yapar ve ortamdaki canlı hayatını tehlikeye sokar. Bu nedenle metallerin sularda bulunmasına müsaade edilen miktarları sınırlandırılmaktadır. Bazı pestisitlerin, ağır metallerin ve radyoaktif metallerin su ortamındaki canlılarda biriktiği ve organizmadan organizmaya artan konsantrasyonlar halinde geçtiği bilinmektedir. [2].

Su kirliliği, çevre kirliliğinin önemli bir parçasını oluşturmaktadır. Su kaynaklarından yararlanılmayı sınırlayacak olan organik, inorganik, biyolojik ve radyoaktif herhangi bir maddenin suya karışarak, suyun nitelik ve kalitesinde değişikliklere neden olması “su kirliliği” olarak tanımlanmaktadır. Kirlenmenin su açısından önemi; suyun fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini olumsuz yönde etkilemesi ve böylece kullanım alanlarının kısıtlanması, biyolojik yaşantıyı bozması ile bünyesinde bulundurabileceği, salgın hastalıklara yol açan mikroorganizmalardan ve kimyasal kirleticilerden kaynaklanmaktadır. [3].

Ağır metallerin canlılar üzerindeki etkisi metal türüne, metal konsantrasyonuna, etki süresine, canlı türüne ve canlı organlarına göre değişiklik gösterir. Ağır metaller eşik konsantrasyonunu aştıklarında toksik etki gösterirler ve metalin çözünürlüğü, kimyasal yapısı, redoks potansiyeli, kompleks oluşturma yeteneği, vücuda alınış şekli ve pH değerine bağlı olarak zararlı etkiler ortaya çıkar. Bu nedenle içme sularının ve yiyeceklerin içerebileceği metal konsantrasyonları sınırlandırılmıştır ve yasal kuruluşlar tarafından düzenli olarak kontrol edilmesi zorunludur. [4].

Ağır metaller, biyolojik olarak bozundurulamazlar ve canlı organizmasında birikmeye meyillidirler. Ağır metallerin bir kısmı yaşamsal faaliyetler için belirli konsantrasyonlarda gerekli olmalarına rağmen, yüksek konsantrasyonlarda çeşitli toksik etkiler gösterirler. Ağır metallerin zehirleyici özelliklerinden dolayı ekosistemi kirlenme etkileri insan sağlığını da tehlikeye sokmaktadır. Buna rağmen bu elementler endüstride kullanılmakta ve endüstriyel atıklardan belli bir miktar besin zincirine girmektedir. Bu nedenle kirlilik kaynaklarından oluşan atık suların ağır metal içeriklerinin, çevreye verilmeden önce arıtılarak çeşitli su standartlarına göre izin verilen değerlerin altına düşürülmesi gerekmektedir. [5,6].

Endüstriyel işlemler sonucunda açığa çıkan atıklar ve atık suların birçoğu ağır metalleri içermektedir. Ağır metaller, yerüstü ve yeraltı sularına karışmaları ve canlılar üzerinde oluşturdukları potansiyel riskler nedeniyle son yıllarda önemli bir araştırma konusu haline gelmiştir.

Endüstriyel atık sulardan ağır metallerin giderimi için değişik metotlar uygulanmakta ve bu konuda araştırmalar da devam etmektedir. Atık sulardan ağır metallerin gideriminde klasik kimyasal ve fiziksel yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin, ağır metalleri tamamen giderememe, geniş hacimlerde atık çamur açığa çıkarma, maliyeti yüksek aksam ve donanım gerekliliği, toksik çamurların veya diğer atıkların bertarafı için yüksek enerji gereksinimi vb. gibi dezavantajları vardır. Çevre kirliliğine ve özellikle su kirliliğine yol açan ve endüstriyel uygulamalar açısından önemli bazı metallerin ve bileşiklerin uzaklaştırılması için çeşitli teknikler kullanılmaktadır.

### **Ağır metallerin arıtım yöntemleri**

Ağır metal içeren atık suların arıtımındaki en genel yöntemler aşağıdaki gibidir:

#### **İyon değiştirme**

Çözünmeyen bir değiştirme materyaline bağlanmış bir iyon türünün, çözeltideki aynı yükte farklı iyonla yer değiştirmesine dayanan bir prosestir. [7].

Bu metot özellikle atık sulardaki metal konsantrasyonunun az olduğu durumlarda kullanılır. İyon değiştirme işleminde iyon değiştirici reçineler kullanılır. İşlem, reçine ile doldurulmuş bir kolondan atık suyun geçirilmesi ile yapılır. [8].

#### **Elektrodializ**

Yarı geçirgen iyon seçici membran kullanarak çözeltinin iyonik komponentlerinin ayrılmasına dayanan bir prosestir. [7].

#### **Ultrafiltrasyon**

Çözünmüş ve kolloidal maddelerin uzaklaştırılmasında gözenekli membranların kullanıldığı basınç sürüklemeli membran prosestir. [7].

#### **Kimyasal çöktürme**

Bazı ağır metallerin, çeşitli inorganik iyonların ve fosforun çöktürülmesi genellikle alüminyum veya demir tuzları gibi koagülantların ilavesiyle yapılır. [7].



## **Hiperfiltrasyon (Ters osmoz)**

Çözeltideki çözülmüş tuzları yüksek basınçta yarı geçirgen bir zar kullanarak filtre eden bir prosestir. [7].

Bu tekniklere ek olarak sıvı membran tekniği de mevcuttur ve en önemlilerindedir. Membranların belirli maddeler için seçicilik göstermesi, diğerlerini reddetmesi yüzyıllardır bilim adamlarının ilgisini çekmiş ve yapay membranların kullanılabilirliği konusu farklı araştırmalara konu olmuştur. Son yıllarda, verimlerinin ve ekonomik avantajlarının yüksek olması, oda sıcaklığında bile işletilebilmeleri, modüler bir yapıya sahip olmaları, değerli metallerin kazanımını sağlamaları, zehirli son ürünlerin (metaller ve organik moleküller gibi) ayrılması gibi bilim ve teknolojiye önemli olan alanlarda getirdikleri avantajlar membran sistemlerinin kullanımını artırmıştır. [9].

Bu tekniklerin kullanıldığı ayırma ve saflaştırma proseslerinde, toksik metallerin seçimli olarak ayrılması ve uzaklaştırılması çok önemlidir.

Son yıllarda atık suların arıtılmasının yanında, kaynakta atık maddeleri geri kazanma işlemleri üzerinde önemle durulmaya başlanmıştır. Özellikle batılı ülkelerde çevre koruma tedbirleri yoğunlaştırılarak ağır metaller gibi tehlikeli maddelerin geri kazanımında yarı geçirgen membranların kullanılmasında önemli gelişmeler olmuştur. Kullanılan membran prosesleri, çevre, su arıtımı, kimya, tekstil, petrokimya, petrol, gıda, kağıt, ilaç, tıp ve elektronik endüstrilerinde halen kullanılmaktadır. Membran sektörü yeni ortaya çıkan geniş bir endüstriyel uygulama alanına sahiptir: Bunlardan insanların kanının temizlenmesinde diyaliz (suni böbrek); deniz suyundan içme suyu elde edilebilmesi için ters osmoz; süt ürünlerinin işlenmesinde büyük protein moleküllerinin konsantrasyonlarının artırılmasında kullanılan ultrafiltasyon; ilaç, tıbbi ürünler ve meşrubatların sterilizasyonunda kullanılan mikrofiltrasyon; acı veya tuzlu sulardan içme suyu elde edilmesinde kullanılan elektrodializ ilk olarak akla gelenlerdir. Membran prosesleri genellikle düşük sermaye yatırımı, düşük enerji tüketimi ve ucuz işletme maliyetine sahip olduğundan, yukarıdaki membran proseslerine ek olarak yeni ortaya çıkan bazı uygulamalar da bulunmaktadır. Doğal gazdan asit gazlarının giderilmesinde gaz geçirgenliği, organik karışımların ayrılması, atık su arıtımı ve nükleer atık çözeltilerinin işlenmesinde sıvı membranlar, alkol-su ve organik-su karışımlarından

suyun giderilmesinde pervaporasyon, hidrometalurji, gaz absorpsiyonu/sıyırma işlemlerinde de kullanılan önemli yöntemlerdir. [10].

Endüstriyel ve analitik kimyada, farklı türlerden meydana gelen bir kompleks karışımından bir türün ayrılması da çok önemlidir. Ayırma ve saflaştırma tekniklerinden olan solvent ekstraksiyon (SX) prosesi, sulu çözeltilerden metal iyonlarının geri kazanılması ve ayrılmasında çok yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Günümüzde popüler bir uygulama alanı 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 geri kazanılması (sıyırılması) proseslerinden meydana geldiği için ekstraktant ve sistemde kullanılacak çözücü ihtiyacını azaltmakta ve daha ekonomik olarak gerçekleşmektedir.

Sıvı membran proseslerin potansiyel avantajları arasında; yüksek ayırma faktörleri, katı membranlara göre daha yüksek kütle transferi, yüksek seçicilik, düşük konsantrasyondan yüksek konsantrasyona ayırma ve zenginleştirme, pahalı ekstraktant maddelerin kullanılabilmesi, yüksek besleme/çözücü hacim oranları, askıda katı madde içeren çözeltilerin işlenebilmesi, ölçeklendirme kolaylığı, düşük yatırım ve işletme maliyeti sayılabilir. [11].

Membran ayırma prosesleri konvansiyonel ayırma prosesleri ile karşılaştırıldıklarında enerji ihtiyacı ve maliyet açısından daha verimlidirler. Membran sistemleri daima az yer kaplarlar ve modülerdirler. Sıvı membran prosesleri, atık su arıtımında, kimya mühendisliğinde, hidrometalurjide, biyoteknolojik ve biyomedikal uygulamalarda kullanım alanı bulmaktadırlar. Literatürde çeşitli iyonik kirleticilerin sıvı membranlarla %99,9 gibi yüksek oranlarda giderildiği belirtilmektedir. [12].

Sıvı membran tekniği, tek bir adımda iki procesten meydana gelmektedir. Bu teknikte ilk olarak; sulu donör çözeltiden, taşıyıcı molekülleri içeren organik faza metal iyonunun ekstraksiyonu ve daha sonra da membran fazdaki metal iyonunun akseptör faza ekstraksiyonu proseslerinden oluşmaktadır. Sıvı membranlar çeşitlerine göre yüzey aktif, organik çözücü ve taşıyıcı (ekstrakte edici) maddelerin her üçünü içerebildikleri gibi bunların farklı kombinasyonlarına da sahip olabilmektedirler.

Sıvı membranlar, seyreltik çözeltilerden farklı özelliklerdeki maddelerin ayrılması için etkili sistemler olması nedeniyle, ayırma teknolojisi ve saflaştırma proseslerinde çok önemlidir. [13-15].

Sıvı membranların verimli ve ekonomik oldukları; değerli metallerin geri kazanılmasında, ağır metallerin ve organik moleküllerin uzaklaştırılmasında, anyonlar, zayıf asitler ve bazların ayrılmasında ve atık sulardan gaz karışımlarının uzaklaştırılmasında kullanımlarının son derece uygun olduğu da ifade edilmektedir. [10,16,17].

Sıvı membranların endüstriyel alanda kullanımı üzerine araştırmalar yoğun bir şekilde devam etmekte ve pilot bazda çalışmalar sürdürülmektedir. Özellikle son yıllarda yapılan bilimsel ve teknik araştırmalarda sıvı membran yönteminin diğer tekniklere göre daha verimli ve pratik olduğu sonucu vurgulanmıştır.

Son yıllarda membran teknolojisinin sanayide kullanımı yaygınlaşmış ve gün geçtikçe de önemi artmaktadır. Popüler bir bilim haline gelen membran teknolojisinin alternatif metotlarından biri olan sıvı membran teknolojisi üzerine, kimya mühendisliği, inorganik kimya, analitik kimya, fizikokimya, fizyoloji ve biyoteknoloji alanlarındaki çalışmalar çok kapsamlı bir şekilde devam etmektedir. [13].

## **1.1 Tezin Amacı**

Literatürde mevcut bilgiler ışığı altında bu yüksek lisans tez çalışmasında; ayırma ve saflaştırma tekniklerinden biri olan sıvı membran tekniği ile sulu çözeltilerden bakır ve kadmiyumun farklı parametrelerde ekstraksiyonunun incelenmesi ve geri kazanılması amaçlanmıştır.

Kadmiyum ve bakır iyonlarının çevre kirliliği açısından önemli olması nedeniyle seçimli olarak ayrılması ve arıtılması işlemleri endüstride çok önemlidir. Bu çalışmada; geri kazanımı, zenginleştirilmesi, depolanması önemli olan sulu çözelti fazındaki kadmiyum ve bakır iyonlarının sıvı membran tekniği ile ekstraksiyonunda prosesi etkileyen parametreler esas alınarak çalışılmıştır.

## 1.2 Literatür Özeti

Son yıllarda farklı endüstrilerde kullanılmalarının yanı sıra, ağır metallerin arıtılması ve geri kazanımında önemli sonuçlar elde edilmesi sebebiyle, ağır metallerin sıvı membran tekniği ile ekstraksiyonu birçok çalışmaya konu olmaya başlamıştır. Konu ile ilgili yapılan ve literatürde yer alan bazı çalışmalar aşağıda verilmektedir:

**Gholivand and Khorsandipoor, (2000)**, Taşıyıcı olarak N-etil-2-aminosiklopenten-1-ditiyokarboksilik asit kullanarak Cu(II) iyonunun bir sıvı membran sisteminde seçimli olarak transportunu gerçekleştirmişlerdir. [18].

**Trtić-Petrović ve Jönsson, (2002)**, Cu(II) iyonlarının transport çalışmasında, destekli sıvı membran tekniğini kullanmışlardır. Çalışmalarında kerosende çözülmüş di-2-etilhekzilfosfatı taşıyıcı ligandını ekstraktör faz olarak ve hümik asit varlığında Cu(II) iyonlarının çözeltisini donör faz olarak hazırlamışlardır. Yapılan çalışmada donör fazda hümik asidin konsantrasyonu arttıkça Cu(II) iyonlarının ekstraksiyon veriminin düştüğünü bulmuşlardır. [19].

**Leóna G., vd. (2007)**, Bakır için taşıyıcı olarak LIX984N, D2EHPA ve CYANEX 272 kullanmışlar ve çalışma sonucu elde edilen kinetik verilere göre Cu(II) iyonlarının taşınımının birinci dereceden ard arda gerçekleşen tersinmez tepkime modeline uyduğunu belirlemişlerdir. Her üç taşıyıcı için maksimum ekstraksiyon ve geri alımı etkileyen parametreleri inceleyerek, optimum şartları tespit etmişlerdir. Cu(II) iyonlarının transportuna ilişkin en yüksek verimi LIX984N kullandıklarında (>%80) elde etmişlerdir. [20].

**Alaguraj vd. (2009)**, Yapmış oldukları deneysel işlemlerde emülsiyon sıvı membran tekniğini(ELM) kullanarak, Cu(II) iyonlarının transportunu gerçekleştirmişlerdir. Mobil taşıyıcı olarak alamin, surfaktant olarak da Span 80 adlı kimyasal bileşiklerini kullanmışlardır. ELM sistemi için bu iki bileşiği kerosende çözerek organik fazı oluşturmuşlardır. Deneysel sonuçlara göre Cu(II) iyonlarının transport veriminin ekstraktant ve surfaktant konsantrasyonuna, başlangıçtaki Cu(II) iyonlarının derişimine, donör fazın pH'ına ve sıyırıcı çözeltilisine göre değiştiğini tespit etmişlerdir. [21].

**Reddy T. R., vd. (2010)**, Sıvı membranda Cu(II) iyonlarının taşınımında 8-hidroksi kinolini taşıyıcı olarak kullanmışlardır. Membran fazda pH'ın etkisi, geri alımda akseptörün yapısı, diğer kationların varlığı, taşımadaki reaktiflerin yapısını

incelemişlerdir. Metal iyonunun maksimum taşınımında geri alım fazı olarak 0,1M HNO<sub>3</sub> kullanarak, membran faza 2-aminopiridin eklenmesiyle bakır iyonlarının transportunda bir miktar gelişme sağlamışlardır. Membran fazda sitrik asit veya glisin kullanıldığında ise bakır iyonlarının taşınımında değişim olmadığını gözlemişlerdir. Diğer katyonların varlığında (Pb<sup>+2</sup>, Zn<sup>+2</sup>, Cd<sup>+2</sup>, Fe<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup>, Fe<sup>+3</sup>) bakır iyonlarının ekstraksiyonunu incelemişler sonuçta kullandıkları sistemin endüstriyel atık sularda bakırın geri kazanımında etkili olduğunu bulmuşlardır. [22].

**Chang S. H., vd. (2010)**, Sulu çözültiden Cu(II) ekstraksiyonlarında petrol bazlı organik çözücü yerine çeşitli tiplerde bitkisel yağ bazlı(VOS) organik çözücüler kullanmışlardır. D2EHPA ve TBP içeren çeşitli bitki yağları kullanılarak, Cu(II)'nin pH-ekstraksiyon izotermine bakmışlar ve farklı tiplerdeki VOS'ta Cu(II)'nin % ekstraksiyonunu analiz etmişlerdir. D2EHPA ve TBP içeren bitki yağlarının Cu(II) iyonlarının ekstraksiyonunda en yüksek verimi elde etmişlerdir. Petrol bazlı organik çözücüler yerine bitkisel yağların sıvı membran tekniğinde kullanılmasının uygun olduğunu tespit etmişlerdir. [23].

**Chang S. H., vd. (2011)**, Sulu çözültiden kütle sıvı membran tekniği(BLM) ile Cu(II) iyonlarının taşınımında organik faz olarak seyreltici soya yağı, ligant taşıyıcı olarak da D2EHPA ile birlikte TBP(faz düzenleyicisi) kullanarak, optimum şartları belirlemişlerdir. 1,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanarak bu sistemde organik fazdan Cu(II)'nin geri kazanımında %98,56'lık bir verim elde etmişlerdir. [24].

**Chang S. H., vd. (2011)**, Bu çalışmada soya yağı içinde taşıyıcı ligant olarak di-2-etilhekzilfosforikasit ve tribütilfosfatı(faz düzenleyici) kullanarak, Cu(II) iyonlarının ekstraksiyonu üzerine çalışmışlardır. Ekstraksiyon verimini etkileyen parametrelerden sadece donör fazdaki Cu(II) iyonlarının konsantrasyonu ve sıcaklığın etkisini araştırmışlardır. Elde ettikleri kinetik verilere göre bakır iyonlarının taşınımının ard arda tersinmez 1.mertebeden gerçekleştiğini saptamışlardır. Donör fazda çeşitli Cu(II) konsantrasyonlarının ve sıcaklıkların ekstraksiyon sürecine etki etmediğini fakat artan sıcaklık ve donör fazdaki azalan Cu(II) iyonlarının konsantrasyonu ile akseptör fazdaki Cu(II) iyonlarının geri alım verimlerinin değiştiğini gözlemlemişlerdir. Yaptıkları diğer çalışmada ise soya yağı bazlı kütle sıvı membranın(BLM), gerçek endüstriyel metal atıkların varlığında Cu(II) iyonlarının giderimi üzerine çalışmışlardır. [25].

**Hamid R. Mortaheb vd. (2010)**, Sıvı membran prosesi için yeni bir hibrit hücre ile tehlikeli ağır metallere kadmiyumun geri kazanımını çalışmışlardır. Taşıyıcı olarak organik fazda tri-iso-oktilamin(TIOA) kullanmışlardır. Örnekteki kadmiyum konsantrasyonunu AAS’de ölçmüşlerdir. Destek membrana, donör ve akseptör fazların pH’ına, kadmiyumun başlangıç konsantrasyonuna, taşıyıcı konsantrasyonuna, kütle transfer oranındaki organik filmin dayanıklılığına bakmışlar ve geri kazanım etkisini çalışmışlardır. En uygun taşıyıcı TIOA konsantrasyonunu 0,05 M bulmuşlardır. Donör ve akseptör fazları için pH’larını sırasıyla 3 ve 13 olarak belirlemişlerdir. [26].

**Ahmad A. L., vd. (2011)**, ELM kullanılarak Cd(II) iyonlarının sulu fazdan geri alım kapasitesi ve emülsiyon yarıçapı üzerine çalışmışlardır. Taşıyıcı olarak TOA, organik çözelti olarak kerosen, akseptör çözelti olarak amonyak, tutucu olarak SPAN 80 kullanılmıştır. Cd(II)’nin geri kazanımı için yüzey aktif madde konsantrasyonuna, taşıyıcı konsantrasyonuna ve membranın iç fazdaki hacim oranlarına bakmışlardır. Cd(II)’nin geri kazanım kapasitesinin emülsiyon yarıçapına etkisi çalışılmıştır. Emülsiyon çapının 0,878 ile 2,46 µm arasında değiştiği ve geri kazanım kapasitesinin ise 0,493 mg olduğu gözlenmiştir. [27].

**Comesaña A., vd. (2011)**, Taşıyıcı faz olarak kümen içinde CYPHOS IL101 kullanılarak, NDSXSD sistemiyle HCl’den Cd(II)’nin geçişine bakmışlardır. Çeşitli deneysel değişkenlerin fonksiyonu olarak metalin geçişi araştırılmıştır: taşıyıcı konsantrasyon, donör fazdaki HCl ve Cd(II) konsantrasyonu verileri vb. organik ve akseptör çözeltisi arasında emülsiyon katsayısı oluşturulmuştur. Kütle transfer katsayısı ve tabaka çapı kalınlığı deneysel verilerde hesaplanmıştır. Akseptör olarak 1M amonyum hidroksit çözeltisi kullanılmıştır. CYPHOS IL101 içeren membranda farklı metallerin seçiciliği araştırılıp, sıvı membran fazdaki diğer taşıyıcılarla karşılaştırılmıştır. [28].

**Marchese vd. (1995)**, Organik faz kerosen içinde, taşıyıcı ligant olarak Alamine 336 kullanarak sıvı destekli membrandan Co(II), Ni(II) ve Cu(II) iyonlarının transportunu çalışmışlardır. Co(II) ve Cu(II) iyonlarının transportunda Alamine 336 içerikli organik faz ve HCl’li besleme fazı kullanmışlardır. Besleme fazındaki HCl konsantrasyonu azalırken kobalt iyonlarının yanında Cu(II) iyonlarının ayrılma faktörünün yükseldiğini bulmuşlardır. [29].

**Reefy vd. (1997)**, Trioktilfosfinoksit ekstraktantı ile sıvı emülsiyon membranı ile nitrik asit ortamından uranyum ve toryumun ayrılmasının denge ve kinetik çalışmalarını yapmışlardır. Sikloheksan çözeltisinde 0,1M TOPO ile 0,1M HNO<sub>3</sub> çözeltisinden U(VI), Th, Zr ve Fe(III)'ün ekstraksiyon yüzde (%E) değerleri sırasıyla %98, 78, 85 ve 85 olarak bulmuşlar ve bu elementler arasından sadece U(VI) ve Th'un 0,1M sodyum sitrat çözeltisiyle organik fazlarından ayrılabilirliklerini gözlemişlerdir. [30].

**Kasaini H., vd. (1998)**, 2-etilhekzilfosfonik asit mono-2-etilhekzilester içeren emülsiyon sıvı membranlarla, Ni(II) iyonlarını içeren seyreltik sülfatı, Co(II) iyonlarını ayırmak için uygulamışlardır. Sorbiton monooleatın kobalt iyonlarının daha iyi nüfuz etmesine izin veren poliaminler olduğuna karar vermişlerdir. Ayırma faktörlerinin, 12 mol/m<sup>3</sup> taşıyıcı konsantrasyonunda, pH 5,5'te, poliamin içinde, reaksiyon hızı yavaş olanın, pH 5,5'in yukarılarında önemli ölçüde azaldığını, Ni(II)'nin orantılı olarak artış gösterdiğini tespit etmişlerdir. Sonuçların, ayırma faktörü ve emülsiyonun stabilizesini etkilediğini bulmuşlardır. Span 80 kullanılan membranların, orta derecede asidik sülfat çözeltilerinde kolayca hidrolize olduğunu görmüşlerdir. [31].

**Kumar A., vd. (2000)**, Bu çalışmada, modifiye membran ekstrantla beraber, hidrofobik içi boş fiber kullanılarak, alkali siyanürlü ortamdan, Au(I)'in geri kazanımına değinilmiştir. Organik ekstraktant olarak, Au(I) nüfuz ettirmek için, n-heptanla seyreltilmiş TOPOCLIX 79'un karışımı ve LIX 79 kullanmışlardır. LIX79CTOPO'nun karışımının, tek başına LIX79'dan daha iyi performans gösterdiğini bulmuşlardır. PAu değerini, LIX79'la beraber  $2,8 \times 10^{-5}$  cm/s olarak bulmuşlardır. Sadece TOPO'yu membran taşıyıcıyla beraber  $9,5 \times 10^{-5}$  cm/s olarak bulmuşlardır. TOPO ile beraber, alkali siyanür çözeltisinden, Au(CN)<sub>2</sub>'nin taşınmasını, çözme reaksiyon mekanizması tarafından büyük olasılıkla Au(I) kompleksleşmesi olarak gözlemişlerdir. Au'nun geçirgenliğinin, LIX79 açısından, TOPOCLIX79 sulu TOPO kullanılarak 57 kat artırdığını gözlemişlerdir. Buna ek olarak, Ag(I) ve Zn(II)'nin, siyanür tuzları ile beraber, Au (I)'in seçiciliğini geliştirdiğini bulmuşlardır. [32].

**Juang R. S., vd. (2004)**, %4 n-dekanol ve kerosende, Aliquat 336 içeren, sıvı membran tekniğiyle, klorürlü ortamdan Zn(II) ve Cd(II) iyonlarının taşınımını sağlamışlardır. Deneylerdeki, Aliquat 336 konsantrasyonlarını 0,05-0,2M, Zn(II) ve

Cd(II)'nin konsantrasyon oranlarını 0,4-7,6 ve toplam metal konsantrasyonlarını ise 1,7-10,4 mM şeklinde belirlemişlerdir. Basitleştirilmiş termodinamik ilişkisini ise SX dengesini tanımlamak için sunmuşlardır. Sulu veya organik fazda, ideal olmayan fazı kabul etmişlerdir. SLM'nin, ikili metal sistemleri için tatmin edici olduğunu ortaya çıkarmışlar. Denge ise, aliyat 336 ile beraber Zn(II) üzerinden Cd(II)'nin birbirinden ayrılma faktörlerini değerlendirmişlerdir. [33].

**Juang vd. (2004)**, Destekli sıvı membran tekniği ile sülfatlı sulu çözeltiden Zn(II) ve Cd(II)'nin transportu için taşıyıcı ligant olarak di(2-etilhekzil)fosforik asit (D2EHPA) ve 2-etilhekzilfosfinik asit mono-2-etilhekzil ester'i(PC88A) kullanmışlardır. Yaptıkları deneysel çalışmada metal iyonlarının taşınımında etkili olan 1,4-14,5 mol/m<sup>3</sup> değişen metal konsantrasyonları, metal konsantrasyon oranları (0,4-9,2), çözelti pH'sı (2-5) ve taşıyıcı konsantrasyonu (0,1-0,6 mol/dm<sup>3</sup>) gibi parametreleri incelemişlerdir. Sulu fazdan Zn<sup>2+</sup> ve Cd<sup>2+</sup> iyonlarının birbirinden seçimli olarak ayırımı için SX ve SLM çalışmalarında PC88A ligant taşıyıcısının daha etkili olduğunu bulmuşlardır. [34].

**Ribeiro C. P., vd. (2004)**, Sülfürik likördeki, kobalt-nikel ayrılması için sıvı surfaktant membran uygulamasında, taşıyıcı olarak Cyanex 302'yi bis(2,4,4-trimetilpentil)mono-tiofosfinik asit kullanarak incelemişlerdir. Yüksek Ni/Co konsantrasyon oranını, 3:1 oranında alarak Escaid 110'u seyreltici olarak ve ECA 4360'ı ise surfaktant olarak kullanmışlardır. Bu sistem için pH etkisini, dış faz iyonik kuvvetini ve sıcaklık parametrelerini incelemişlerdir. [35].

**Sabry R., vd. (2007)**, Yaptıkları çalışmada, emülsiyon sıvı membran tekniği kullanarak, sulu çözeltiden Pb(II)'nin alımını incelemişlerdir. Pb(II)'nin alımını maksimize etmek için emülsiyonun önemli olduğunu vurgulamışlardır. Emülsiyon sıvı membranda, organik solvent olarak kerosen, taşıyıcı olarak fosforik asit, sıyırma fazı olarak sülfürik asit ve emülgatör olarak Span 80'i kullanmışlardır. Çalışma süresini 5-30 dk, hızı 1000-3000 rpm, surfaktan konsantrasyonlarını (%2-12 v/v), taşıyıcı konsantrasyonlarını %1-12 v/v, iç faz konsantrasyonlarını ise 0,25-3M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> olarak belirlemişlerdir. Optimum koşullarda, emülsiyon faz kullanılarak, 5 dk. temas süresiyle, %99-99,5 verimle Pb'nun ekstraksiyonunun gerçekleştiğini bulmuşlardır. [36].



**Ansari vd. (2008)**, n-dodekan içinde N, N, N', N' -tetraoktil diglikolamid(TODGA) emdirilmiş PTFE'den yapılmış düz tabaka destekli sıvı membran arasından trivalent lantanitlerin ve Tc, Mo, Zr, Pd, I, Cs ve Ru gibi bazı fizyon ürünlerinin seyreltik nitrik asit çözeltilerinden transportunu araştırmışlar. Lantanitlerin taşınım hızlarının dağılım hızlarına benzer şekilde nitrik asit konsantrasyonu ile arttığını bulmuşlardır. [37].

**Kumbasar (2009)**, Ekstraktant olarak trioktilfosfinoksit(TOPO) kullanarak, emülsiyon sıvı membran yoluyla çok bileşenli asidik çözeltilerden Cr(VI) iyonlarının ekstraksiyonunu ve Cr(VI) ekstraksiyonunda rol oynayan karışım hızı, sıyrıcı faz çeşidi ve konsantrasyonu, surfaktant ve ekstraktant konsantrasyonu, membran fazın hacminin sıyrıcı faz hacmine oranı gibi parametreleri incelemişlerdir. [38].

**Panja S., vd. (2010)**, Destekli membran sisteminde 3,0 M HNO<sub>3</sub>'lü ortamdan Th<sup>4+</sup> iyonlarının n-dodecylaminde hazırlanmış N, N, N', N' -Tetraoktil-3-oxapentandiamid(TODGA) ile ekstraksiyonunu incelemişler. Organik fazdan geri alımda, 0,1M okzalik asit kullanılmış ve ekstraktant, nitrik asit derişimi etkisi, membran kararlılığı gibi parametreleri incelemişler. [39].

**Tian vd. (2011)**, Amin (N,N-di(1-metilheptil) asetamid, N503 ve trialkil amin (N235) ve nötral organofosfor ekstraktant (alifatik trialkil fosfin oksit, Cyanex 923 ve siklik trialkil fosfin oksit, Cyanex 925) karışımı kullanarak Zn(II) ve Cd(II) iyonlarının solvent ekstraksiyonunu araştırmışlardır. Solvent ekstraksiyonunda çinko iyonları için Cyanex 923+N503 ve kadmiyum iyonları için ise Cyanex 923 N235 ve Cyanex 925+N235 karışımlarından oluşan taşıyıcı ligantların daha etkili olduğunu bulmuşlardır. Diğer taşıyıcı ekstraktant karışımların çinko ve kadmiyum iyonları üzerinde etkiye sahip olmadığını, ekstraksiyon mekanizmasında rol oynayan ekstrakte bileşiklerini gözlemlemişler denge sabitlerini ve termodinamik parametreleri hesaplamışlardır. [40].

**Kazami ve Hamdi (2011)**, Eş molar çözeltiden Pb(II), Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının kütle sıvı membran tekniği ile yarışmalı ekstraksiyonunda makrosiklik krown eter ve oleik asiti taşıyıcı ligant olarak kullanmışlardır. BLM tekniği ile bu metal iyonların transport çalışmasında her bir metal iyonu için taşıyıcı ligantların kimyasal ve deneysel parametrelerini (makrosiklik moleküler yapı, membran faz içinde makrosiklik ve faty asit konsantrasyonları, besleme fazda perklorat konsantrasyonu

ve akseptör fazında HCl konsantrasyonu) inceleyerek, en iyi taşıyıcı ligandın A(4)14C4 olduğunu bulmuşlardır. A(4)14C4 ve OA taşıyıcı ligant ile metal iyonlarının transport seçimliliğinin sırasıyla Pb(II) > Cu(II) > Cd(II) olduğunu gözlemlemişlerdir. [41].

**Kumar R., vd. (2011)**, Yeni tip emülsiyon sıvı membranları, atık sulardan kromun alımı için hazırlamışlardır. Hidrofobik iyonun, sıvı 1- bütül-3-metilimidazalyum bis imid, taşıyıcı olarak TOMAC (sıvı), uygun kararlılığı sağlamak için ise stabilizatör kullanmışlardır. Diğer kullanılan bileşenler ise, solvent olarak kerosen, surfaktant olarak Span 80 ve iç reaktif olarak NaOH'dir. Mevcut deneysel çalışmada, taşıyıcı konsantrasyonu, iç faz konsantrasyonu, çalkalanma hızı, membran faz oranı, surfaktan konsantrasyonu ve pH'a önem vermişlerdir. Sonuç olarak ekstraksiyon verimi [BMIM]+[NTf2]'nin dengeleyici etkisi görülmüştür. Ancak [BMIM]+[NTf2] ve Span 80'nin kombinasyonu ile sağlanan kararlılığın, ekstraksiyon işleminde yeterli olduğu tespit edilmiştir. [42].

**Palaty Z., vd. (2011)**, Neosepta-AFN anyon değişim membranlı dolgu hücredeki nitrik asit ve sodyum nitratın taşınması incelenmiştir. Düşük konsantrasyonlu bölmelerde bulunan asit ve tuz konsantrasyonlarından diferansiyel denklemlerle dört katsayı elde edilmiştir. İki bileşenin konsantrasyonunda elde edilen deneysel veriler kullanılarak membrandaki iki bileşen konsantrasyonuna bağlı katsayı bulunmuştur. [43].

**Kandwal P., vd. (2012)**, Delikli lif destekli sıvı membranda taşıyıcı olarak 4,4 '(5')diter-butül-disikloheksan-18-krown-6(DTBCH18C6) kullanarak, asidik donör çözeltilerden stronsiyumun taşınma davranışı incelenmiştir. Asidik donörden Sr(II)'nin ayrılması için var olan çözelti ile NPOE+%20 n-dodekan içinde 0,1M DTBCH18C6 hazırlanarak oluşturulmuş sistemde 3 saatlik çalışmayla 3M HNO<sub>3</sub>'lük donör çözeltilerden metal iyonlarının transferi %92 verimle bulunmuştur. Sr(II)'nin geri alınımında NaOH eklenmesiyle asitlik nötrale olmuştur. Donör olarak 3,0M HNO<sub>3</sub> kullanılarak, atık su çözeltilerinde reaktörden basınçla Sr(II)'nin geçişi çalışılmıştır. Değişen hidronyum iyonu konsantrasyonu ile sabit nitrat konsantrasyonu içeren donör çözelti kullanılarak, Sr(II)'nin taşınımında hidrojen iyonu etkisi tartışılmıştır. [44].

Literatürdeki mevcut bilgiler ışığı altında bu yüksek lisans tez çalışmasında; ayırma ve saflaştırma tekniklerinden biri olan sıvı membran tekniği ile sulu çözeltilerden bakır ve kadmiyum iyonlarının geri kazanılması amaçlanmıştır. Bakır ve kadmiyum metalinin çevreye ve insan sağlığına vermiş olduğu zararlar nedeniyle seçimli olarak ayrılması ve arıtılması işlemleri endüstride çok önemlidir. Sıvı membran tekniği ile sulu çözeltilerden bakır ve kadmiyum iyonlarının ayrılmasına ve geri kazanılmasına yönelik hızlı ve yüksek verimli bir çalışma olması açısından önem taşımaktadır.

## 2. TEORİK BÖLÜM

### 2.1 Bakır

#### 2.1.1 Bakırın özellikleri ve tarihçesi

Bakır 1B geçiş grubu elementidir. Bakıra tarihte ilk defa Kıbrıs'ta rastlandığından tüm dillerdeki isimlerinin Cyprium kelimesinden türediği tahmin edilmektedir. Bakırın fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1 : Bakırın fiziksel ve kimyasal özellikleri. [45].

Maddenin Hali	Katı
Simgesi	Cu
Yoğunluğu	8,93 gr/cm <sup>3</sup>
Sıvı Haldeki Yoğunluk	8,02 gr/cm <sup>3</sup>
Ergime Noktası	1083°C
Kaynama Noktası	2300°C
Ergime ısısı	43 kcal(1 kg ergimesi için gerekli ısı)
Isı Kapasitesi	24,4 J/(mol K)
Kristal Şekli	Kübik
Değerliği	1-2
Atom Ağırlığı	63 g
Spesifik Direnci	0,0178 Ohm/mm <sup>2</sup>

Bakır, insan yaşamı için en önemli metallerden biridir ve önem bakımından demir ve alüminyumdan sonra üçüncü sırada yer almaktadır. Elektriği, ısıyı çok iyi iletmesi, aşınma ve korozyona karşı dayanıklılığı, soğuk ve sıcak olarak işlenebilme kolaylığı, parlak ve güzel rengi ve birçok metalle kolay alaşım yapabilmesi nedeniyle birçok alanda kullanılmaktadır. 47 sektörden özellikle enerji kabloları, telekomünikasyon kabloları, tesisat kabloları v.b. ayrıca beyaz ev eşyaları üretimi, otomotiv sektörü, elektrikli ev aletleri üretimi ve elektronik sanayinde de geniş bir kullanım alanına sahiptir. Dünyadaki elementler sıralamasında bakır 25. sırada yer almaktadır ve yer kabuğunda %0,0055 oranında bulunan bakır metalik halde, sülfürlü ve oksitli mineralleri halinde bulunabilir. [46].

Bakır M.Ö. 8000 yılından beri bilinen bir metal olup, günümüze kadar insanlığın ilerlemesinde büyük katkısı olmuştur. Tabiatta saf olarak bulunabildiği gibi çoğunlukla bileşikleri halinde bulunabilmektedir. Eski çağlarda insanlar tabiatta saf olarak buldukları bakırı dövmek suretiyle sertleştirerek kaplar, ev aletleri, sivri uçlu silahlar yapmışlardır. Bir bakır kalay alaşımı olan bronz (tunç) belli bir çağa adını vermiştir. [47].

Yerkabuğunda 55 ppm (%0,0055) oranında bulunan bakır konsantrasyonu, nadir olarak bilinen nikel, seryum, vanadyum ve stronsiyum gibi elementlerden daha düşüktür. Ancak tabiatta maden yatağı oluşturma bakımından, kendisinden çok daha yaygın olan elementlerden daha yüksektir. [48].

Bakır; gümüş, altın ve bakır metallerinin bakır grubu metalleri olarak adlandırılmasında da kullanılır. Dayanıksız olduğu bazı gruplar vardır. Bunlar: kükürt ve kükürt bileşimleridir. Oksitlendiğinde siyahımsı  $Cu_2O$  tabakasıyla kaplanır. İndirgenme-yükseltgenme olaylarında kolaylıkla elektron verebilen bakır, organizmadaki serbest radikallerin uzaklaştırılmasında önemli rol oynamaktadır.

Doğada; sülfür mineralleri, oksit mineralleri ve çok az miktarda da metal halinde bulunan bakırın önemli mineralleri şunlardır: kalkopirit, malahit, kovellin, bornit, kalkosin ve azorittir. Önemli bakır mineralleri ve içeriğinin elementel yüzdeleri Tablo 2.2.'de verilmiştir. Metal bakır günümüzde, oksit cevherlerden elektroliz kullanarak, sülfürlü cevherlerden ise krefinasyon, konsantrasyon ve izabe yöntemlerini kullanarak liç çözeltilerden elde edilir.

Bakırın önemi, başlıca üç nedenden kaynaklanmaktadır:

1. Dünya'nın hemen hemen tüm bölgelerinde bulunması nedeniyle geniş ölçüde üretiminin yapılabilmesi,
2. Elektriği diğer bütün metaller içinde gümüşten sonra en iyi ileten metal olması ve
3. Endüstriyel önemi yüksek, pirinç, bronz gibi alaşımlar yapması. [49].

Tablo 2.2 : Önemli bakır mineralleri ve içeriğinin elementel yüzdeleri. [50].

Mineral	Formülü	% Cu	% Fe	% S	% As	% Sb
<b>Nabit Bakır</b>						
Bakır	Cu	99,9				
<b>Sülfürler</b>						
Kalkozit	$Cu_2S$	79,9		20,1		
Kovelin	CuS	66,5		33,5		
Kalkopirit	$CuFeS_2$	34,6	30,5	34,9		
Bornit	$Cu_5FeS_4$	63,3	11,1	25,6		
<b>Oksitler</b>						
Kuprit	$Cu_2O$	88,8				
Tenorit	CuO	79,9				
Malahit	$CuCO_3.Cu(OH)_2$	57,5				
Azurit	$2CuCO_3.Cu(OH)_2$	55,3				
Krisokol	$CuSiO_3.2H_2O$	36,2				
Kalkantit	$CuSO_4.5H_2O$	25,5				
Brokantit	$CuSO_4.3Cu(OH)_2$	56,2				
Atakamit	$CuCl_2.3Cu(OH)_2$	59,5				
Kronkit	$CuSO_4.Na_2SO_4.3Cu(OH)_2$	42,8				
<b>Diğerleri</b>						
Enargit	$Cu_3AsS_4$	48,4		32,6	19,0	
Famatinit	$Cu_3SbS_4$	43,3		29,1		27,6
Tetrahedrit	$Cu_3SbS_3$	46,7		23,5		29,8
Tenantit	$CuAs_3$	52,7		26,6	20,7	

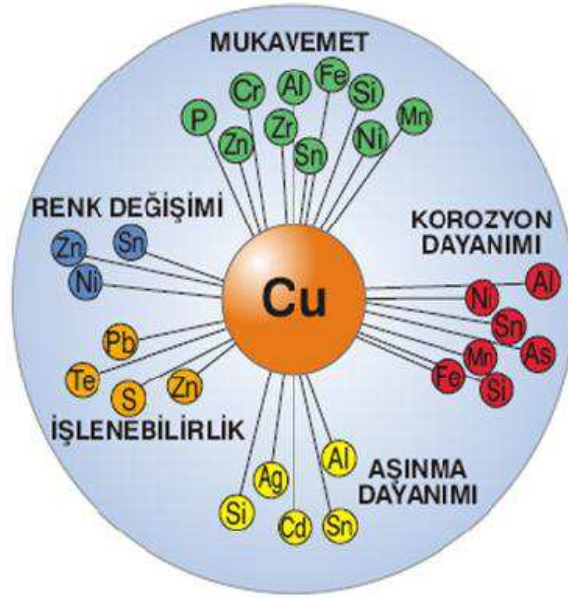
Yerkabuğunda en çok bulunan bakır minerali kalkopirittir. Kalkopirit  $CuFeS_2$  bileşiminde olup aslında  $Cu_2S.Fe_2S_3$  veya  $Cu_2S.2FeS.S$  olarak da yazılabilmektedir. [50].

### 2.1.2 Bakır ve alaşımlarının özellikleri

Bakır esaslı alaşımlar iyi korozyon direnci, yüksek termal ve elektriksel iletkenlik, kendi kendini yağlayabilme ve iyi aşınma direnci gibi özelliklere sahiptirler. Kalay içeren bakır alaşımlarından kalay bronzları yüksek aşınma direncine sahip iken, bakır alaşımlarından biri olan pirinç malzemeler ise yüksek mukavemet, iyi korozyon dayanımı, yüksek ısı ve elektrik iletkenliği, kolay şekillenebilme ve güzel görünüm nedeniyle endüstride çok kullanılan mühendislik malzemelerdir. [51].

Önemli bazı bakır alaşımlarının yüzde bileşimleri Tablo 2.3'te verilmiştir.

Saf bakıra ilave edilebilen elementler şunlardır: Alüminyum, arsenik, berilyum, kadmiyum, krom, kobalt, demir, kurşun, manganez, nikel, oksijen, fosfor, silisyum, gümüş, kükürt, tellür, kalay, çinko ve zirkonyum. Bu alaşım elementlerinin saf bakıra olan etkileri ise şematik olarak Resim 2.1'de gösterilmiştir. [52].



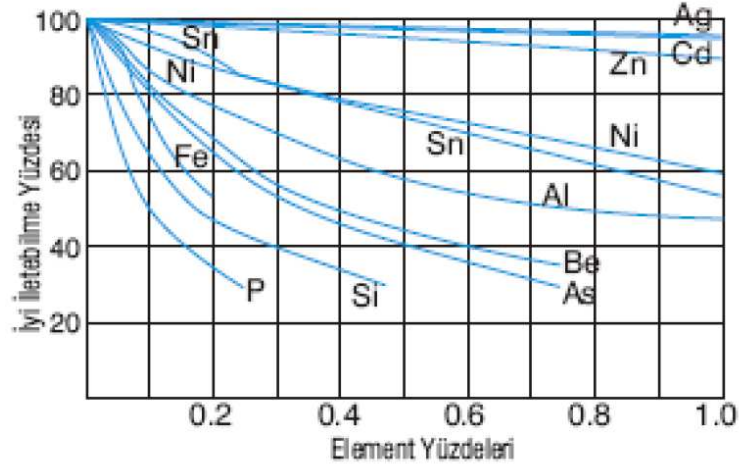
Resim 2.1 : Alaşım elementlerinin etkilerinin şematik gösterimi. [52].

Tablo 2.3 : Önemli bakır alaşımlarının %bileşimleri. [53].

Alaşım Adı	%Bileşim	Özellikleri	Kullanıldığı Yer
<b>Pirinç</b>	63 Cu 37 Zn	Parlak sarı ve kolay işlenebilir	Boru, tel, süs eşyası
<b>Bronz Tunç</b>	70-95 Cu 30- 5 Sn	Sert ve kırılğan	Cam reflektör kaplama
<b>Silisyum Tunç</b>	98 Cu 2 Si	Tel haline gelebilme	Telgraf telleri
<b>Mangonin</b>	84 Cu 12 Mn 4 Ni	Elektriği az iletme	Direnç telleri
<b>Nikel Gümüşleri (Alman Gümüşü)</b>	10-30 Ni 20-5 Zn 1-10 Pb 0.6 Sn 0.3 Fe 0-1.5 Si 0.25-1 Mn	Beyaz renk	Süs ve ev eşyası yapımı

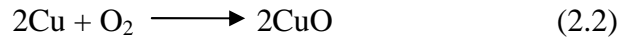
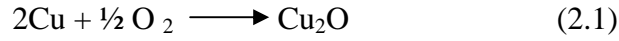
### 2.1.3 Elektrik iletkenliği

Kübik sistemde kristalleşen bakır, gümüşten sonra en iyi ısı ve elektrik iletkeni olup özellikle bu ikinci iletkenlik, saflığı bozan maddelerin eser miktarda bile olsa varlığı ile önemli derecede azalır. Safiyet bozan başlıca elementler Fe, Ni, As, Sb, Pb, Ag ve Au olup bunların arasında en büyük paya sahip olan oksijendir. Şekil 2.1’de bu elementlerin bakırın elektrik iletkenliğine etkileri gösterilmektedir. [52].

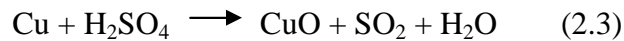


Şekil 2.1 : Elementlerin bakırın elektrik iletkenliğine etkisi. [52].

Metalik bakır kuru havadan etkilenmez, fakat havada ısıtılırsa yüzeyi oksitlenmeye başlayarak Cu(I) oksit tabakasıyla kaplanır bu durum bakırın daha fazla yükseltgenmesini önler. Basınç altında oksijen gazı ile ısıtılırsa Cu (II) oksit oluşur.



Karbondiyoksit içeren atmosferde bakırın yüzeyi, yeşil renkli bir bazik Cu(II) karbonat tabakasıyla kaplanır ve bu tabaka bakırın daha fazla yükseltgenmesine engel olur. Periyodik sistemin 1B grubu elementi olan bakır korozyona maruz kalan yüzeylerde ince bir oksit filmi oluşturur. Bu madde kuvvetli mineral asitleri ile amonyak dışında kalan asit ve alkalilerin büyük bir kısmına karşı oldukça dayanıklıdır. Normal şartlarda ve havasız ortamda bakır seyreltik hidroklorik asit ve asetik asitten etkilenmez. Ancak derişik nitrik asitte kolaylıkla çözünerek azot oksitlerle birlikte Cu(II) nitrati verir. Sülfürik asit sıcakta bakırın hızla çözerek Cu(II) sülfatı oluşturur. Bakırın sülfürik asitte çözünmesi olayı iki kademede oluşur. İlk olarak Cu(II) oksit teşekkül eder.

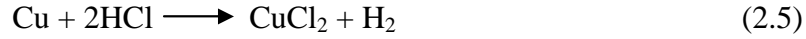


Daha sonra oluşan Cu(II) oksit sülfürik asitte çözünerek Cu(II) sülfatı verir.

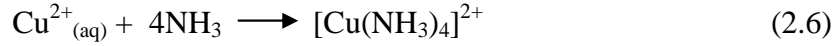


Bakır hidroklorik asidin seyreltik çözeltisinde çözünmez, fakat gaz halindeki hidrojen klorürden etkilenerek Cu(II) klorürü oluşturur.

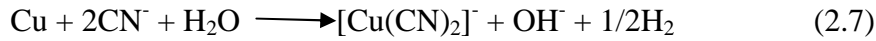




Bakır iyonu karbonat, amonyum, siyanür, sülfat ve hidroksil iyonu içeren çözeltilerde bir kompleks oluşumu yönünde reaksiyon verir. Ayrıca bakır, etilen diamin, amonyak ve piridin gibi nötral ligantlarla kuvvetli kompleksler meydana getirir. Örneğin tetramin Cu(II) kompleksi Cu(II) çözeltilerinin amonyak ile muamelesinden elde edilir. [54].



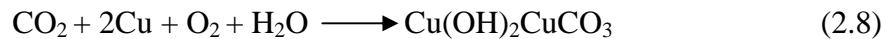
Bakırın siyanür ile kompleks reaksiyonu aşağıdaki gibidir.



#### 2.1.4 Bakır bileşikleri

Bakır, bileşiklerinde +1 ve +2 oksidasyon basamaklarında bulunur. Cu(I) bileşiklerine küpro bileşikleri ve Cu(II) bileşiklerine küpri bileşikleri denir. Cu(I) bileşikleri gümüş ve altın bileşikleri ile benzerlik gösterirler ve bunlardan suda çözünenler  $\text{Cu}^+$  iyonunun  $\text{Cu}^{+2}$  ve metalik bakıra dönüşmesi sebebiyle kararlı değildirler.

Sabit Cu(I) bileşikleri; suda çözünmez, kovalent bağları içeren kristalize bileşikler ya da koordinasyon bileşikleri oluştururlar. En önemlileri suda çözünmeyen Cu(I) halojenler, Cu(I) siyanür, Cu(I) oksit ve Cu(I) sülfürdür. Halojenlerle alkali halojenür çözeltilerinde kompleks oluşturarak çözünürler. Cu(II) tuzları genel olarak suda çözünürler ve çözeltileri yeteri derecede seyreltik olmak şartı ile mavi-yeşil renktedir. Cu(II) sülfür bileşiği suda çözünmez. Cu(II) bileşikleri bazik ortamda ve yüksek sıcaklıklarda bir dereceye kadar oksijen ve hidroksit köprüleri oluşturarak polimerize olabilirler. Rutubetli havada bırakılan bakır metalinin rengi matlaşır ve yüzeyi yeşil renkli bazik bakır karbonat  $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3]$  oluşan koruyucu bir tabaka ile kaplanır.



Havadaki kükürt dioksit bakır metali ile birleşerek  $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$  olan bazik (yeşil renkli) bakır sülfatı oluşturur.



Cu(II) oksit, redresörlerden alternatif akımı doğru akıma çevirmede kullanılır. Cu(II) oksit aynı zamanda kimya laboratuvarlarında oksitleyici olarak kullanılır. Bilinen pek çok bakır bileşiği içinde birkaç tanesinin ticari önemi vardır ve endüstride özel olarak imal edilirler. Bunlardan en önemlileri olan  $\text{CuSO}_4$  susuz olduğu zaman beyaz renkte ve normal ticari şekli penta hidrattır. Kimyasal bileşimi  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  olup %25,6 oranında Cu içerir mavi renklidir halk arasında göztaşı olarak bilinir. Göztaşı tarım alanında çok yaygın olarak kullanılır. Zirai alanda haşerelere karşı mücadelede özellikle bağcılık ve meyvecilikte fungusit(Alg öldürücü) olarak kullanılır. Bakır sülfat'ın önemli kullanma alanı da flotasyon teknolojisinde sfalerit ve diğer bazı sülfürlü mineralleri aktive etmesidir. [55].

Bakır sülfat her ne kadar tarımda ve hayvancılıkta, özellikle domuzlara uygulanan gelişimi hızlandırıcı bir diyetin içerisinde kullanılmaktaysa da insanlar için çok düşük dozlarda bile, son derece toksik bir kimyasaldır. Cilt konjunktiva ve mukozalara temas ettirmemeye özen gösterilmelidir. Çözeltilerin hazırlanması esnasında eldiven maske gibi koruyucular kullanılmalı ve içilmemelidir. Kan damlası bakır sülfat çözeltisine damlatıldığında bakır protein kılıfı ile çevrilir ve bu kılıf damlanın dağılmasını engellerken kanın spesifik yoğunluğunda herhangi bir değişikliğine neden olmaz. Bazı bakır bileşikleri ve başlıca kullanım alanları Tablo 2.4'te verilmiştir.

## **2.2 Kadmiyum**

### **2.2.1 Doğada bulunuşu**

Kadmiyum yerkabuğunda nadir olarak bulunan bir elementtir. İlk olarak 1817 yılında Fredrich Stromeyer yapılan çalışmalarla çinko karbonat mineralinde tespit edilmiştir. Genellikle bir sülfür minerali olan grinoksit ( $\text{CdS}$ ) halinde çinko ve kurşun cevheri ile çok düşük oranlarda olmak üzere diğer birçok minerallerle birlikte bulunur. Tabiatta kadmiyum filizlerine son derece ender olarak rastlanır. Çinko ve kurşun cevherindeki kadmiyum miktarı, çok düşük yüzdeler ile %0,4 arasında değişmektedir. Dünyanın bazı yerlerinde daha zengin kadmiyum yataklarının var olduğu bilinmektedir. Örneğin %15 kadmiyum içeren kalaminin ( $\text{ZnCO}_3$ ) Sardunya'da bulunduğu belirtilmiştir. Kadmiyumla birlikte bulunan çinko filizleri sfalerit ( $\text{ZnS}$ ) ve kalaminin ( $\text{Zn}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_3$ )'dir. Kadmiyumun çinko karbonat minerali ile birlikte bulunması

nedeniyle çinko içeren cevherlerin rafinasyonundan kadmiyum bir yan ürün olarak elde edilir. [2].

Kadmiyumun izotopları ise Tablo 2.5'te verilmiştir.

Tablo 2.4 : Bazı bakır bileşikleri ve başlıca kullanım alanları. [53,55].

Adı	Yapısı	Kullanım Alanları
Bakır Sülfat	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Tarımsal ilaçlama, Flotasyonda aktivatör boya imalinde, antiseptik olarak kullanılmaktadır.
Bazik Kuprit Asetat	$\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)\text{CuO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Organik bileşiklerin üretiminde katalizör olarak kullanılmaktadır.
Bazik Kuprik Karbonat	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	Boya ve seramik tarımsal ilaçlama hammadde.
Bordo Bulamacı	$3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuSO}_4$	Tarımsal mücadelede kullanılmaktadır.
Kuproklorür	$\text{CuCl}$	Kimya sanayinde katalizör, sabun ve yağ yapımında yoğunlaştırıcı.
Bakır sianür	$\text{CuCN}$	Galvanoplasti katalizör haşere ilacıdır.
Kuprik Klorür	$\text{CuCl}_2$	Boya tespit edici, altın ve gümüş tasfiyesi, civa üretiminde.
Bakır Nitrat	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	Galvanoplasti, haşere ilacıdır.
Kupro Oksit	$\text{Cu}_2\text{O}$	Bakır tuzları üretimi seramik galvanoplastik tarımsal mücadele boyaların bozulmasına karşı.
Kuprik Oksit	$\text{CuO}$	Suni elyaf, seramik, katalizör

Tablo 2.5 : Kadmiyumun izotopları. [2].

İzotop	Yarılanma Süresi
$^{108}\text{Cd}$	Kararlı
$^{109}\text{Cd}$	462.6 saat
$^{110}\text{Cd}$	Kararlı
$^{111}\text{Cd}$	Kararlı
$^{112}\text{Cd}$	Kararlı
$^{113}\text{Cd}$	$7.7 \times 10^{15}$ yıl
$^{114}\text{Cd}$	Kararlı
$^{116}\text{Cd}$	Kararlı
$^{117}\text{Cd}$	2.49 saat

### 2.2.2 Fiziksel özellikleri

Bıçakla çizilebilecek kadar yumuşaktır. Spesifik ısısı 0,055 cal/g.°C olup +2 değerli bir iyondur. Çok kolay tel ve levha haline getirilebilir ve kaynaklanabilir. Çinkoya göre daha yumuşak ve yoğundur. Kadmiyumun fiziksel özellikleri Tablo 2.6'da verilmiştir. Elektrik arkında, su altında dağıtılsa, sulu koloidal bir çözeltisi elde edilir. Bunun koyu esmer renkteki hidrosolü havasız yerde oldukça sabittir. Buharı tek atomlu olup koyu sarı renktedir. Kuru havada bozulmadan kalabilmekte, nemli ortamda ise oksitlenmektedir. [56].

### 2.2.3 Kimyasal özellikleri

Havada kuvvetlice ısıtılırsa kırmızı bir alevle yanar ve koyu bir kadmiyum oksit dumanıyla kadmiyum peroksit (CdO<sub>2</sub>) oluşur. Yanma ısısı 65,2 kalori/gr'dır. Halojenler sıcakta kadmiyum ile birleşirler, fakat benzer koşullarda kadmiyum hidrojen ve azotla birleşemez. [56].

Tablo 2.6 : Kadmiyumun fiziksel ve kimyasal özellikleri. [2].

Parametre	Özellik
Sembol	Cd
Atom Numarası	48
Atom Ağırlığı	112,411 g/mol
Erime Sıcaklığı	320,9°C
Kaynama Sıcaklığı	765°C
Kristal Yapısı	Hekzagonal
Buharlaşma Gizli Isısı	286,4 cal/g
Spesifik Isısı	0,055 cal/g.°C
Yoğunluğu	8,65 g/cm <sup>3</sup>
Molar Hacmi	13 ml/mol
Buharlaşma Entalpisi	100 kJ/mol
Atomlaşma Entalpisi	112 kJ/mol
Viskozitesi	2.37 cP (340°C)
Isıl İletkenliği	0.22 cal/cm.s.°C
Yanma Isısı	65,2 cal/g
Erime Gizli Isısı	13,2 cal/g
Elektrik İletkenliği	0,138x10 <sup>6</sup> 1/cm.Ω

Kadmiyum doğada kurşun ve çinko maden filizleri ile birleşmiş halde bulunur. Dolayısıyla, kurşun ve çinko ekstraksiyonu ve rafineri fabrikalarında bir alt ürün

olarak elde edilir. Yeryüzünde ortalama kadmiyum konsantrasyonu yaklaşık 0,55µg/g'dır. [57,58].

Doğada kadmiyum, çinko ile beraber bulunur ve çinkonun saflaştırılması sırasında elde edilir. Havada çok çabuk buharlaşabilir. Kadmiyum buharı oksitlenerek kadmiyum oksit (CdO) oluşturur. Kadmiyum sülfat, kadmiyum nitrat, kadmiyum klorür gibi inorganik kadmiyum bileşikleri suda çözünür. Fakat kadmiyum sülfür suda çözünmez. [59].

Endüstriyel faaliyetler sonucu sıkça karşımıza çıkan kadmiyum 1817 yılında keşfedilmiş toksik bir metaldir. Endüstriyel kullanımı 50 yıl öncesine dayanır. Nonkorozif özelliği sebebi ile genellikle uçak sanayinde, kaplama ve galvanizasyon sanayinde kullanılır. Ayrıca nükleer santrallerde nötron absorplayıcı olarak, insektisit formülasyonlarında, plastik yapımında stabilizatör olarak kullanılmaktadır. Bunlardan başka boya ve nikel kadmiyumlu pil sanayinde de yaygın olarak kullanım alanı bulmaktadır. Kurşun üretiminde ise yan ürün olarak oluşur. Bu durum çevre kirlenmesi açısından önemlidir. [60].

Yükseltgen olmayan asitlerde güç, seyreltik nitrat asidinde kolay çözülür.  $Cd^{+2}/Cd$  sistemi  $[Cd^{+2} + 2e^- \leftrightarrow Cd]$ 'nin 25°C 'de ölçülmüş standart elektrot potansiyelleri  $E_0 = -0,04029$  volt'luk bir gerilim gösterir. Kadmiyumun çözünen bütün tuzları zehirlidir. [61].

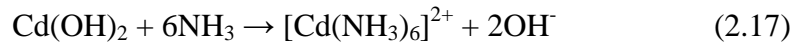
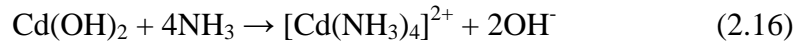
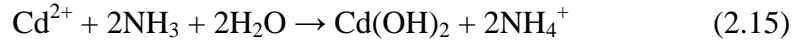
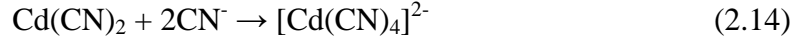
Kadmiyum bileşikleri ve tuzları zehirlidir. Kadmiyum nemli havada yavaş yavaş okside olarak yüzeyinde bir oksit tabakası meydana gelir ve parlaklığını kaybeder. Kadmiyum metali su buharı ile CdO ve H<sub>2</sub> vermek üzere reaksiyona girer.



Havada kuvvetlice ısıtılırsa kırmızı bir alevle yanar ve esmer bir kadmiyum oksit dumanı meydana gelir. Bu arada az miktarda bir kadmiyum peroksit (CdO<sub>2</sub>)'de teşekkül eder. Halojenler sıcakta kadmiyumla birleşir, fakat aynı şartlarda kadmiyum hidrojen ve azotla birleşmez. Mineral asitlerinde kolay, organik asitlerde çok yavaş çözünür, çözelti ortamında çinko ile çöktürülebilir.



Kadmiyum bileşiklerinde genellikle +2 değerlidir. Ancak +1 değerlikli olduğu bileşikleri de mevcuttur.  $Cd^{2+}$  aminler, halojenler ve siyanürle kompleks oluşturabilir.  $Cd^{2+}$ 'nin siyanürle ve amonyakla kompleks teşekkülü aşağıdaki reaksiyonlarla gerçekleşir.



Kadmiyum ve bileşiklerinin özellikleri çinko ve bileşiklerine benzemekle birlikte civanınkinden farklıdır.

Kadmiyum oksit, klorür, sülfat ve sülfid şekillerinde bulunabilen ve özel bir tat ve kokusu olmayan bir metaldir. Havaya karışan kadmiyum partikülleri yere ya da suya düşmeden önce çok uzun mesafeler alabilir. Zehirli atık depo alanlarından gerçekleşen sızıntı ve taşmalar sonucunda suya ve toprağa karışabilir. Kadmiyum, toprak partiküllerine güçlü bir şekilde bağlanabilir. Bazı kadmiyum bileşikleri suda çözünebilir, ancak doğada parçalanmaz. Vücutta çok uzun süre kalabilir. Kadmiyumun fiziksel olarak görünümü ise Resim 2.2'de gösterilmiştir.



Resim 2.2 : Kadmiyum. [62].

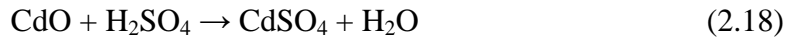
#### 2.2.4 Kadmiyum üretimi

Kadmiyumun doğrudan üretilebileceği miktarda kadmiyum içeren minerali bulunmamaktadır. Kadmiyum, belirli metallere kavurma ve izabe işlemleri sırasında konsantre edilir. Bakır ve kurşun izabehanelerinin baca dumanlarından, toz toplama odalarından ve çinko üretimi izabehanelerinin toz toplayıcılarından elde edilir. Aynı

derecede önemli olan diğer bir kadmiyum kaynağı ise, elektrolit çinko üretimi sırasında kullanılan liç çözeltisidir. [2].

### Çinko Fabrikalarından Kadmiyum Üretimi

Çinko üretiminde karnilerde teşekkül eden mavi toz kadmiyumun ilk kaynağıdır. Mavi toz %3-5 arasında kadmiyum ihtiva edilebilir. Bu tozdan kadmiyum üretmek için genel bir metodun olmadığı ifade edilmektedir. Üretimde çinko ve kadmiyumun kaynama noktalarının farklı oluşundan ve metal oksitlerinin indirgeme şartlarının farklılıklarından faydalanılır. Kadmiyum oksit 700-813°C, çinko oksit 1022-1088°C'de indirgenir. Çinko sülfür konsantreleri, bir Herreshoff tipi çok katlı fırında, kükürdün büyük kısmını uzaklaştırmak için ön kavurmaya tabi tutulur. Daha sonra Dwight-Lloyd cihazında sinterleme işlemi gerçekleştirilir. Sinterleme esnasında kadmiyum ve kurşun klorürler teşekkül ederek, duman halinde emilip Cottell filtresinde tutulurlar. Bu tozlar, sulu bir çamur halinde getirildikten sonra, karıştırılarak sülfat asidiyle muamele edilirler ve oksit halinde mevcut olan kadmiyum çözünür. Ayrıca bu toz kok ile birlikte karnilere doldurularak sadece kadmiyum oksidin indirgenebileceği bir sığağa ısıtılır ve indirgen kadmiyum destile edilerek konsantrelerde toplanır. [2].



### Bakır ve Kurşun Eritilmesinden Kadmiyum Üretimi

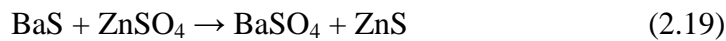
Bakır ve kurşun eritmesi yapan fabrikalarda, çinko ve kadmiyum filizleri işlendiği zaman, baca tozları arsenikle beraber elementel kadmiyumda ihtiva eder. Çünkü yüksek fırın atmosferi indirgendir. Tozların fırında yeniden işlenmesiyle, yeniden oluşan tozlar, kadmiyum bakımından oldukça zengindir. Bu tozlar, yakıtla ve kireçle karıştırılıp bir fırında kadmiyumun buharlaştırılabileceği bir sıcaklığa ısıtılır. Kurşun fabrikalarının baca tozları %3-4 kadmiyuma zenginleştirildikten sonra, Reverber fırınında bir silisli eritici ile birlikte eritilir. Teşekkül eden kurşun silikat yüksek fırında tekrar işlenir, teşekkül eden baca gazları su, sodyum klorat ve potasyum permanganat ile muamele edilir. Daha sonra kurşunla kaplanmış tanklarda  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , sülfat asidi ve klorat ile muamele edilir ve çözeltinin pH'sı 5,5'e ayarlanır. Filtre preslerde süzülen çözelti çinko tuzu ile muamele edilerek kadmiyum çöktürülür. [2].

### Elektrolizle Kadmiyum Üretimi

Elektrolit çinko tesislerinde, elektroliz işleminden önce çinko sülfat çözeltisinin saflaştırılması kademesinde toz halinde çinkonun ilave edilmesi sonunda teşekkül eden çözelti, kadmiyum üretim tesislerinin hammaddesini teşekkül eder. %12'ye kadar kadmiyum içeren çökelti, çinko hücrelerinden gelen elektrolit ile işleme tabi tutulur. Kalsiyum sülfat çözeltisi, içinde çubuklar halinde çinko metalinin asılı olduğu kurşun astarlı bir tanka gönderilir. pH 5 civarında Ni ve Cu çöktürülür. Pres filtrelerden süzülen çözeltide Ni ve Cu tutulur (70°C). Süzülen çözelti kadmiyum tankına alınır ve bu tanka stronsiyum karbonat ilave edilerek kurşun çöktürülür. Tekrar pres filtrelerinden geçirilerek arıtılan saf CdSO<sub>4</sub> içeren bu çözeltiye saf çinko tuzu ilave etmek suretiyle kadmiyumun sünger halinde çökmesi sağlanır. Teşekkül eden sünger kadmiyum toplanır, yıkanır ve oksidasyon amacıyla birkaç hafta depolanır, oksitlenmiş kadmiyum elektroliz hücresinden gelen asit karakterli çözeltide çözündürülür ve elektrolize tabi tutulur. Bu elektrolizde katot alüminyum, anot ise kurşundur. Elektrolit, litresinde 200 g kadmiyum içeren nötral kadmiyum sülfat çözeltisidir. Elde edilen metal eritilerek %99,5 Cd olarak piyasaya arz edilir. [2].

### Litopon Atıklarından Kadmiyum Üretimi

Baryum sülfür çözeltisinin çinko sülfat çözeltisi ile muamelesinden baryum sülfat elde edilir.



Bu reaksiyon sonucunda elde edilen karışım litopon olarak adlandırılır. Litopon elde edilmesinde çinko sülfat çözeltisinden renk veren bileşiklerin uzaklaştırılması gerekir. Bu da kavrulmuş çinko filizlerin H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile muamelesinden elde edilen ZnSO<sub>4</sub> çözeltisinin çinko tuzu ile fraksiyonlu destilasyonundan da kadmiyum elde edilir. [2].

#### **2.2.5 Analizi**

Ark spektrumunda kadmiyuma ait en duyarlı pik 228,8 nm'dir. Ancak 326,1 nm'deki çizgi spektroskopik olarak belirlenmesi için daha uygundur. Bu dalga boyunda normal tekniklerle kadmiyum %0,001'e kadar, daha ileri metotlarla ise, %0,00001'e kadar belirlenebilir.



MIBK'de amonyum prolidin tiyokarbonat ile ekstraksiyonu kadmiyumu konsantre hale getirmek ve NaCl gibi maddelerden arındırmak için kullanılır. Diğer çokça kullanılan metotlar ditizon kolorimetrisi, nötron aktivasyon analizi ve anodik stripping voltametri'dir.

Yüksek dozlardaki kadmiyum standart sülfür çökmesinden sonra ayrılarak gravimetrik yollarla ve ayırma teknikleri ile gerçekleştirilir. Diğer gravimetrik metotlarda  $\alpha$ -naftakinolin kompleksi ve amonyum fosfat monohidrat şeklinde tartılmasıdır. Volumetrik metotlarda ise, saflaştırılmış kadmiyum sülfür çökeleği asitte eritilir ve çıkan  $H_2S$  iyot ile titre edilir. Eğer çinkodan gelen bir kirlilik varsa, kadmiyum sodyum dietil ditiyokarbonat ile çöktürülür. Çökelti, yeniden eritilerek kadmiyum, disodyumetilendiamintetraasetikasetat standardı ile Erio-T indikatörü kullanılarak titre edilir.

### **2.2.6 Zehirlilik**

Kadmiyum, zehirli bir metaldir. Kadmiyum zehirlenmesi tozlar veya buharına maruz kalındığında solunum yollarını etkilemesi ile oluşur. Uygun şekilde tasarlanmış havalandırma sistemleri kesintili çalışma saatleri ve hava filtreleri ile korunma sağlanabilir.

OSHA'nın verdiği atmosferdeki limiti  $100 \mu g/m^3$  (8 saatlik ölçüm ortalaması). Kadmiyum buharı ve  $200 \mu g/m^3$  kadmiyum tozudur. Kadmiyum artıkları var olan standart ve düzenlemeler dahilinde olmalıdır. EPA tarafından ön görülen kontroller yakın bir gelecekte kadmiyum kullanımını azaltmaya yöneliktir.

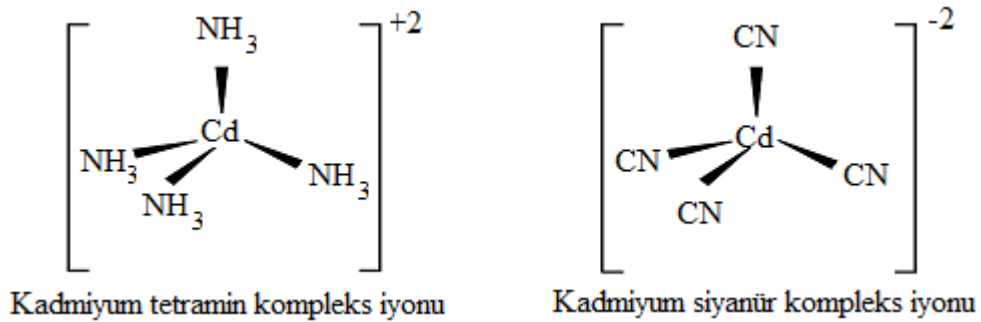
### **2.2.7 Kadmiyumun bileşikleri**

Kadmiyumun en önemli bileşikleri oksijenli, halojenli ve kükürtlü bileşiklerdir. Kadmiyum bileşiklerinde +2 ve +1 değerlikli olur. Kadmiyum +1 değerlikli bileşikleri ( $Cd_2O$ ,  $CdCl_2$ ,  $Cd_2(OH)_2$  gibi) çok kararsızdır. Bu nedenle en önemli değerliği +2'dir. Kadmiyumun önemli bileşiklerinin isimlendirilmesi Tablo 2.7'de gösterilmiştir. [61].

Tablo 2.7 : Kadmiyumun önemli bileşiklerinin isimlendirilmesi.

Bileşik Yapısı	Bileşik İsmi	Kabul Edilen İsmi
Oksijenli	CdO	Kadmiyum oksit
	Cd(OH) <sub>2</sub>	Kadmiyum hidroksit
Halojenli	CdF <sub>2</sub>	Kadmiyum florür
	CdCl <sub>2</sub>	Kadmiyum klorür
	CdBr <sub>2</sub>	Kadmiyum bromür
	CdI <sub>2</sub>	Kadmiyum iyodür
Kükürtlü	CdS	Kadmiyum sülfür

Kadmiyum hidroksit, sulu amonyak ve alkali siyanür çözeltilerinde çözünerek kompleks  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{+2}$  ve  $\text{Cd}(\text{CN})_4^{-2}$  iyonlarını meydana getirir. Bu komplekslerin yapıları tetrahedral'dir. [61]. Kadmiyum tetra amin ve kadmiyum siyanür kompleks iyonunun gösterimi ise Şekil 2.2'de verilmiştir.



Şekil 2.2 : Kadmiyum tetra amin ve kadmiyum siyanür kompleks iyonu.

### 2.2.8 Kullanım alanları

Günümüzde kadmiyum endüstriyel olarak nikel/kadmiyum pillerde, korozyona karşı özellikle denizel koşullara dayanımı nedeniyle gemi sanayinde çeliklerin kaplanmasında, boya sanayinde, PVC stabilizatörü olarak, alaşımlarda ve elektronik sanayinde kullanılır. Kadmiyum safsızlık olarak fosfatlı gübrelerde, deterjanlarda ve

rafine petrol türevlerinde bulunur ve bunların çok yaygın kullanımı sonucunda da önemli miktarda kadmiyum kirliliği ortaya çıkar. [63].

Kadmiyum kaplamaları elektrik, elektronik, otomotiv ve uzay sanayisinde çok yaygındır. Kadmiyumun en önemli kullanım alanı nikel - kadmiyum, gümüş – kadmiyum ve cıva – kadmiyum pilleridir. Normal nikel - kadmiyum pilleri günlük hayatta kullanılan elektronik cihazlarda, büyük kapasiteli olanları ise uçak ve gemilerde geniş bir tüketim alanı bulmuştur. Kadmiyumun yoğun olarak kullanıldığı diğer bir alan da boya endüstrisidir. Kadmiyum bunlardan başka stabilizatör olarak plastik ve sentetik elyaf sanayinde, televizyon tüpleri ve floresan lamba imalinde, nükleer reaktör kontrol sistemlerinde ve alaşımlarda kullanım alanı bulmuştur. [64].

### **2.2.9 Zehirlilik ve çevre sorunları**

Kadmiyum biyolojik proseslerde gerekli bir iz element olma özelliği göstermez. Aksine solunum ve sindirim yolu ile zehirlenme meydana getirir. 40-50µg Cd miktarında yutulan kadmiyumun %6'sı vücut tarafından absorbe edilir. Kadmiyum buharı ya da tozunda 2-10µg Cd solunursa, % 25-50 vücut tarafından absorbe edilir. Havadaki kadmiyum artışı yiyeceklerde bulunmasına nazaran daha tehlikelidir. Kadmiyum sigara dumanında da bulunur. Ağır kadmiyum zehirlenmeleri kadmiyumoksit buharı solunması ile birlikte ölümlerle sonuçlanmıştır. Bu durum uygun havalandırma şartlarının bulunmadığı kadmiyum kaplı çeliklerin kaynağı yapıldığı ortamda gerçekleşmektedir. Kadmiyum oksit buharı ve kadmiyum klorür aerosollerinin aşırı miktarda solunması ki burada ölümcül doz, 8 saat süre ile 6 mg/m<sup>3</sup> solunmasıdır. Karın ağrısı ve kusmanın takip ettiği akciğerlerde ciddi hasarlar meydana getirir. Kadmiyum bileşikleri güçlü kusturucudur. 1 mg/m<sup>3</sup>'e 8 saat maruz kalınması çok tehlikelidir. 2500 mg/m<sup>3</sup>'ü 1 dakika teneffüs etmek ise öldürücüdür. Bugün kadmiyum bileşikleri ile temas limitleri şöyle belirlenmiştir. Kadmiyum metal ve kadmiyum oksit buharına 100µg/m<sup>3</sup> 8 saat süre ile 1977 yılında NiOSH havadan gelen bütün kadmiyum zehirlenmeleri için 8 saat süre ile 40µg/m<sup>3</sup> limitini önermiştir. Böylece tavan limitleri tozlar için 200µg/m<sup>3</sup> ve buharı için 100µg/m<sup>3</sup> olmuştur.

### **2.2.10 Kadmiyumun atık sularından uzaklaştırılması**

Kadmiyum, alaşım üretim işlemleri, seramik, elektro kaplama, fotoğrafçılık, pigment, tekstil, boyama ve bazı kimyasalların üretim prosesleri ve kurşun işletmelerinin atık sularında bulunur. Bu işletmelerin atıkları çeşitli oranlarda

kadmiyum içerirler. Söz konusu atık sular doğrudan veya dolaylı olarak su kaynaklarına ulaşarak kadmiyum kirliliğine yol açmaktadır. Endüstriyel faaliyetler sonucunda atmosfere yılda  $7,16 \times 10^6$  kg biriktiği belirtilmektedir. Bunun yaklaşık % 76'sının demir dışı metaller endüstrisinden kaynaklandığı ifade edilmiştir. Atmosferde biriken kadmiyumun atmosferik olaylarla başka bölgelere taşınması veya yüzey sularına geçmesi mümkündür.

Temiz sularda çözülmüş kadmiyum seviyesi genellikle 10-500mg/L arasında değişmektedir. Ancak aşırı kirlilik durumunda kadmiyum konsantrasyonunun 17,000 mg/L'yi geçebileceği belirtilmiştir.

Metal kaplama ve işleme endüstrilerinden gelen ve yüksek konsantrasyonda ağır metal içeren atık suların arıtımında kullanılan genel yöntemler, kadmiyum içeren atık suların arıtımında da kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin başında kimyasal çöktürme metotları gelmektedir. Ağır metal iyonlarını çöktürme için çeşitli reaktifler kullanılmaktadır. [65].

### **2.2.11 Kadmiyum mineralleri ve özellikleri**

**Pribramit:** Sfalerit'in Cd içerikli olanına Pribramit denir. Genellikle galen ile birlikte bulunan Sfalerit'in Türkiye' de kendi başına oluşturduğu önemli bir yatak yoktur. Çekoslovakya, Romanya, Almanya, İsviçre, Fransa, İspanya, İsveç, Japonya, Meksika ve ABD'de bulunur.

**Vurtzit:** %3,66 Cd, %67,10 Zn, %32,9 S ve Fe içerir.

**Bulunuşu:** Vurtzit, sülfürlerin kararsız bir türü olup, asit çözeltilerden çökelmiştir. Genellikle Sfalerit, Markasit ve diğer sülfürlerin içerisinde büyümüş olarak bulunur. Vurtzit'e Türkiye'de Kütahya'da Gümüşköy'de, ayrıca Giresun Tirebolu Yar madeninde rastlanmıştır.

**Grikonit:** Bileşiminde %77,81 Cd ile %22,9 S bulunmaktadır. Bazı analizlerde teorik bileşiminden küçük bir sapma yaptığı gözlenmiştir.

**Özellikleri:** Yanmaz, kapalı tüpte sıcakken kırmızı rengi alır. Soğutulduğunda orijinal sarı rengine döner. Derişik HCl asitte çözünür ve H<sub>2</sub>S çıkar.

**Bulunuşu:** : Çinko mineralleri kaplayan bir örtü şeklinde oluşur. Özellikle sfalerit mineralinde görülür. Nadir olarak kristaller bazik, magmatik kayaçlarda

amigdaloidal boşluklarda rastlanır. Bulunduğu ülkeler; İskoçya, Fransa, Yunanistan, Bolivya ve ABD’de bulunur. Türkiye’de henüz rastlanmamıştır.

**Galen:** PbS, spektroskopik analizler sonucunda kadmiyuma rastlanmıştır.

## 2.3 Sıvı Membran Tekniği

### 2.3.1 Sıvı membranlar

Sıvı membranlar üzerine ilk araştırmalar 1902 yılında Nernst ve Riesenfeld tarafından yapılmıştır. 1968’de N. N. Li sıvı membran prosesini hidrokarbonların ayrılmasında kullanmıştır. [66].

Sıvı membranlar çok basit bir fikirle açıklanabilir: İki homojen ve birbiriyle tamamen karışabilen sıvının [verici faz/besleme fazı (B) ve alıcı faz/sıyırma fazı (S) olarak anılır], bu sıvılarla karışmayan ve pratik olarak bu iki sıvıda çözünmeyen üçüncü bir sıvı [membran faz (M)] ile ayrılmasıdır. Birkaç istisna dışında, B ve S sulu çözeltilerdir. Verici faz ve organik membran ara yüzeyinde oluşan uygun termodinamik şartlar nedeniyle, bazı bileşenler verici fazdan ekstrakte edilir ve membran sıvısı içine taşınır. Aynı anda membran/alıcı faz ara yüzeyinde ters taşınımına uygun şartların oluşmasıyla belirtilen bileşenlerin sıvı membrandan alıcı faza ekstraksiyonu veya sıyırılması suretiyle burada birikmesi sağlanır. [66].

Sistemde yer alan organik membran faz bir yarı geçirgen bariyer görevi görür ve homojen ya da heterojen (emülsiyon) olabilir. [67].

Sıvı membran prosesinde, sistemin bütün bileşenlerinin optimal duruma getirilmesi (alıcı ve verici faz türleri ve derişimleri, sıcaklık, karıştırma hızları, taşıyıcı türü ve derişimi, pH gibi) madde taşınımında yüksek seçicilik seviyesine ulaşılmasını sağlar. [68].

Genel olarak sıvı membranlar, gözeneksiz, çözünebilir sıvı membranlardan hazırlanabilir. Gözeneksiz membrandan geçecek olan bir madde bu membranda çözünür, çözünen madde difüzlenerak diğer ara yüzeyde ekstraksiyon işleminin tersi bir proses ile ayırma işlemi tamamlanır. [69].

Sıvı membran prosesinin potansiyel avantajları şöyle sıralanabilir :

Yüksek ayırma faktörleri,  
Yüksek difüzyon katsayıları,  
Daha az sayıda ayırma kademesi,  
Düşük enerji ihtiyacı,  
Katı membranlara göre daha yüksek kütle alanları,  
Çok yüksek seçicilik,  
Düşük konsantrasyondan yüksek konsantrasyona ayırma ve zenginleştirme,  
Pahalı ekstraktantların kullanılması,  
Yüksek besleme/çözücü hacim oranları,  
Askıda katı madde içeren çözeltilerin işlenebilmesi,  
Ölçeklendirme kolaylığı,  
Düşük sermaye ve işletme maliyeti. [67,70].

Endüstriyel ve analitik kimyada, farklı türlerden meydana gelen bir kompleks karışımından bir türün ayrılması çok önemlidir. Ayırma ve saflaştırma tekniklerinden olan solvent ekstraksiyon prosesi, sulu çözeltilerden metal iyonlarının geri kazanılması ve ayrılmasında çok yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu metotta, nispeten organik çözücülerin fazla miktarda kullanılması ve sık sık klorlanma olması karşılaşılan problemlerdendir. [71].

Bu nedenle günümüzde çok popüler bir bilim haline gelen membran teknolojisinin alternatif metotlarından biri olan sıvı membran tekniği çok fazla önem kazanmıştır.

Bir sıvı membran, adından da anlaşılacağı üzere sıvı çözeltilerden meydana gelmektedir. Bir sıvının tabiatı nedeniyle sıvı membran tekniğinde karşılaşılan problemler, diğer membran tekniklerinde karşılaşılan problemlerden daha farklıdır. Sıvı membran kullanmanın faydalarından birisi, son derece seçimli olması ve transport mekanizmaları için taşıyıcıların kullanılmasıyla spesifik moleküllerin tayin edilebilmesidir. Sıvı membran transport işlemleri oldukça seçimli ve verimli olduğu için, son zamanlarda endüstriyel alanlardaki kullanılabilirliği yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Bu noktadaki en büyük problem kararlılıktır. Sıvı membranların etkili olması için kararlı olması gerekir. Sıvı membranlarda, gözeneklerin zarar

görmesi veya basınç farklılığı ve şiddetli çalkantı sonucu kararsız bir hal alması sıvı membran transport çalışmalarının yapılmasını imkânsız kılar.

Transport işlemlerinde, taşınan maddenin donör fazdaki konsantrasyonu işlem süresi boyunca taşınan miktardan yüksek olup, her iki fazın pH değerleri birbirinden farklı tutulmaktadır. Donör faz genellikle asidik karakterli metal ve onun tuzlarından oluşurken, akseptör faz ise belirli pH değerindeki sulu bir çözeltidir.

Literatürde sıvı membranı oluşturmak için kullanılan bazı maddeler Tablo 2.8'de verilmiştir. [12].

Tablo 2.8 : Sıvı membranları oluşturan kimyasal maddeler.

<b>Organik Çözücü</b>	<b>Yüzey Aktif Madde</b>	<b>Taşıyıcı</b>
Kerosen	ECA 11522	Alamine 336
Ksilen	ECA 4360	Aliquat 336
LOPS	Lan 113-b	DC18C6
Mineral Yağ	LMS-2	DTPA
n-Dodekan	Rofetan OM	D2EHPA
Parafin	SPAN 20	Ekstractant M
S100N	SPAN 80	Karboksilik saf eter
Sikloheksan	SPAN 85	LIX64N
Toluen	Tween 85	MTPA

### 2.3.2 Sıvı membranların kullanım alanları

Sıvı membran teknolojisi kimya ve ilaç endüstrisi, biyoteknoloji, gıda ve çevre mühendisliği alanlarında uygulamalar bulmaktadır. [72].

Sıvı membranların kullanımı için en gelecek vaadeden alanlar biyokimya ve biyolojidir. Hücre membranlarında doğal olarak bulunan protein, antibiyotik ve diğer moleküllerden sağlanan taşıyıcıların kullanımı araştırmacılar için hızlı, etkin ve sürekli bir proses sağlar. Ayrıca sıvı membran prosesleri atık suların arıtılması, seyreltik çözeltilerinden değerli ya da toksik metallerin ayrılması/geri kazanımı, petrol kuyularının kontrolü, fermantasyon ürünlerinin ve diğer biyolojik sistemlerin geri kazanımı gibi endüstriyel alanlarda da kullanılır. [70,73].

Sıvı membranlar esas olarak üç farklı tipte ele alınmaktadır:

a) Sabitleştirilmiş Sıvı Membranlar (Destekli Sıvı Membranlar): Bu tip membranlar, üç gruba ayrılmaktadır:

i) Düz Levha Destekli Sıvı Membranlar,

ii) Delikli Lif Destekli Sıvı Membranlar,

iii) İki Delikli Lif Destekli Sıvı Membranlar,

b) Bulk Tipi Sıvı Membranlar (Hacimli Sıvı Membranlar),

c) Emülsiyon Sıvı Membranlar.

#### **a. Sabitleştirilmiş sıvı membranlar (Destekli sıvı membranlar)**

Bu tip membranlarda, herhangi bir organik çözücüde çözülen taşıyıcı moleküller destek yapı içerisindeki gözeneklere emdirilir. Bu gözenekli yapı, iki sıvı faz arasında (Faz 1 ve Faz 2) destek görevi yaparak fazların birbirine karışmasını engellemektedir. [74].

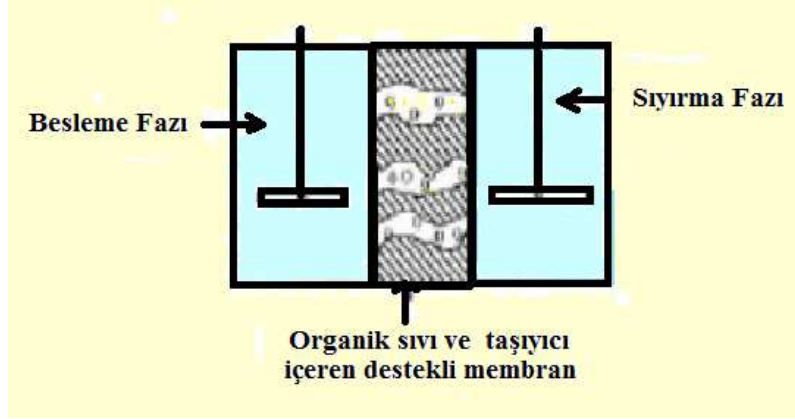
Destek malzemesi içindeki sıvı membran düşük viskoziteye ve buhar basıncına yani yüksek kaynama noktasına sahip olmalıdır. Şayet membran sulu çözelti içerisinde ise bunun yanında sudaki çözünürlüğü de düşük olmalıdır. Diğer yandan, bu sistemlerde membran kullanım ömrü daha sınırlıdır. Mikro gözenekli yapı yüksek poroziteye sahip olmalıdır. Gözenek boyutu, sıvı membran fazı hidrostatik basınç altında, gözenek içerisinde tutmaya yetecek kadar küçük olmalı ve pek çok membran uygulamasında membran faz sulu besleme fazıyla temasta olduğu için polimer hidrofobik olmalıdır. [75].

#### **i. Düz levha destekli sıvı membranlar**

Destekli sıvı membranlar üç farklı geometride üretilebilirler. İnce destekli sıvı membranlar en basit dizayna sahip membran türü olmakla birlikte, laboratuvar ölçekli kullanılabilirler. Fakat levhaların yüzey alanlarının hacimlerine oranı endüstriyel uygulamalar için oldukça düşüktür. [76]. Bu nedenle endüstriyel olarak tercih edilmezler. İnce destekli sıvı membranlar aslında sadece gözenekleri organik sıvı / membran ile doldurulmuş, düşük hızlarda karıştırılan besleme fazı ve alıcı faz arasına sabitlenmiş bir gözenekli polimer membrandır. (Şekil 2.3). Bu sistemde stabilite, destek malzemesinin porları arasında membran sıvısı ile çözücünün



tutunması suretiyle sağlanır. Diğer yandan işlem sonunda membran ve çözücünün bu porlardan uzaklaştırılması gerekir ki destek malzemesi tekrar kullanılabilirsin. Bunun meydana gelmesi için iki yol mümkündür. Bunlardan ilki membran ya da çözücünün buharlaştırılması, diğeri de membranın her iki tarafında yüksek bir basınç farkı oluşturarak gözeneklerdeki sıvının dışarı atılmasını sağlamaktır. [77].

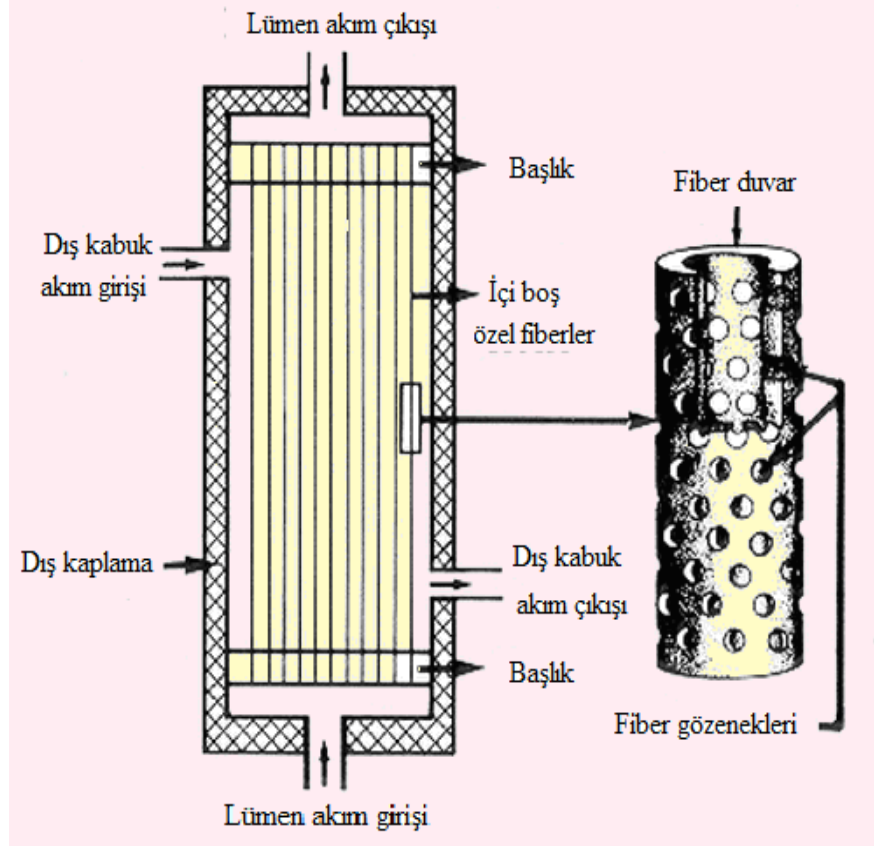


Şekil 2.3 : İnce destekli sıvı membran.

## ii. Delikli lif destekli sıvı membranlar

Diğer destekli membran türü delikli lif destekli sıvı membranlar olup, bunlar sıvı membran modüllerinin yüzey alanlarını artırmakta kullanılırlar. Gözenekli fiber modüllerin yüzey alanı/hacim oranları yaklaşık  $104 \text{ m}^2/\text{m}^3$ , spiral modüllerin ise yüzey alanı/hacim oranları yaklaşık  $103 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 'tür. Gözenekli fiber destekli sıvı membranların dizaynı geniş bir elektrik kablosuna benzer. Bu membranlarda gözeneksiz basit bir malzemeden oluşan dış kabuk mevcuttur. Bu kabuk boyunca içteki malzemeler dışarı taşınamazlar. Dış kabuğun iç tarafında kabuk boyunca peş peşe düzenli bir şekilde sıralanmış olan çok sayıda ince fiber mevcuttur.

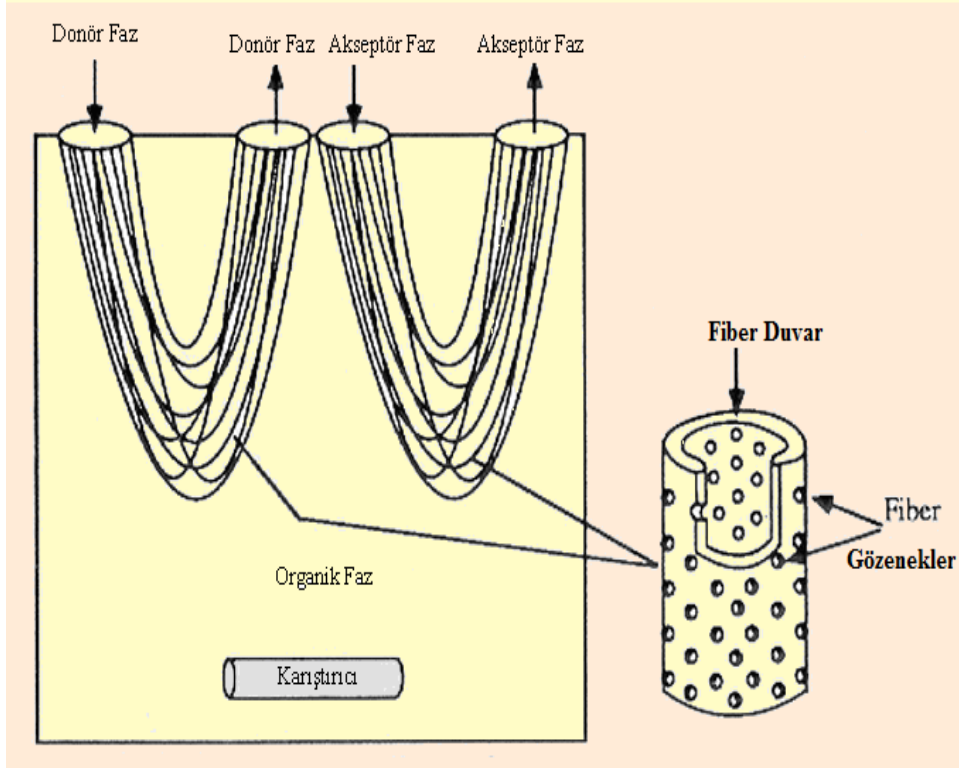
Besleme fazı sistem boyunca yukarıdan aşağıya doğru akar ve fiberlerin üzerindeki gözenekler organik faz ile doludur. Bu fazın içindeki taşıyıcılar (membran) besleme fazından alıcı faza transferi sağlar ve fiberin iç kısmı boyunca yukarı doğru akan alıcı faz kabuğun üst kenarından dışarı çıkar. (Şekil 2.4). Delikli lif destekli sıvı membranların dezavantajları, çok hidrofobik membran çözücülerinin muhafaza edilmesindeki zorlukları yanında yüksek maliyetli olmalarıdır. [78].



Şekil 2.4 : Delikli lif destekli sıvı membranlar.

### iii. İki delikli lif destekli sıvı membranlar

İki delikli lif destekli sıvı membranlarda ise, delikli liflerin bir kanalının içerisinde ve dışında donör faz, bir diğer deliğin içerisinde ve dışında akseptör faz bulunmaktadır. Membran faz bu iki sulu faz ile kontak kurularak karıştırılmaktadır. İki delikli lif destekli sıvı membranların, çözücüler için daha düşük hidrofobiklik özelliği ve nispeten yüksek transport hızına sahip olmaları avantajlı yönleridir. Bir komşu sınır tabakası oluşturulması, emülsiyon sıvı membranlara ya da delikli lif destekli sıvı membranlara göre yavaş olması, kirlenme probleminin bulunması ve yüksek maliyetli olması iki delikli lif destekli sıvı membranların dezavantajlı yönleridir. (Şekil 2.5). [78].

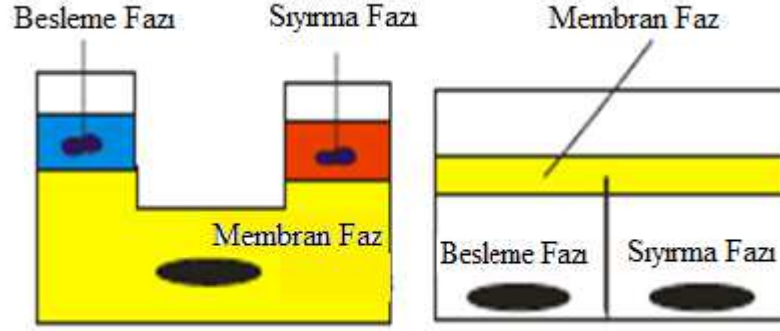


Şekil 2.5 : İki delikli lif destekli sıvı membranlar.

#### b. Bulk tipi sıvı membranlar (Hacimli sıvı membranlar)

Sıyırma ve besleme çözeltisinin hem altında hem de üstünde tabakalar halinde olan bulk tipi sıvı membranlar difüzyon direncini azaltmak için karıştırılırlar. [69]. Bulk tipi sıvı membranlar değişik şekilde olabilir. [79]. İlk bulk tipi sıvı membran, “Schulman köprüsü ” olarak adlandırılan membran şeklindedir. [80,81]. Bir diğer bulk tipi membran U-tüpü hücresidir. [82]. Diğer bir bulk tipi membran da “eş merkezli halka” olarak adlandırılır. [83,84]. Her üç tipte de, karıştırma hızı önemlidir. [79].

Bulk sıvı membran tipleri Şekil 2.6’da gösterilmiştir.



Şekil 2.6 : Bulk tipi sıvı membran.

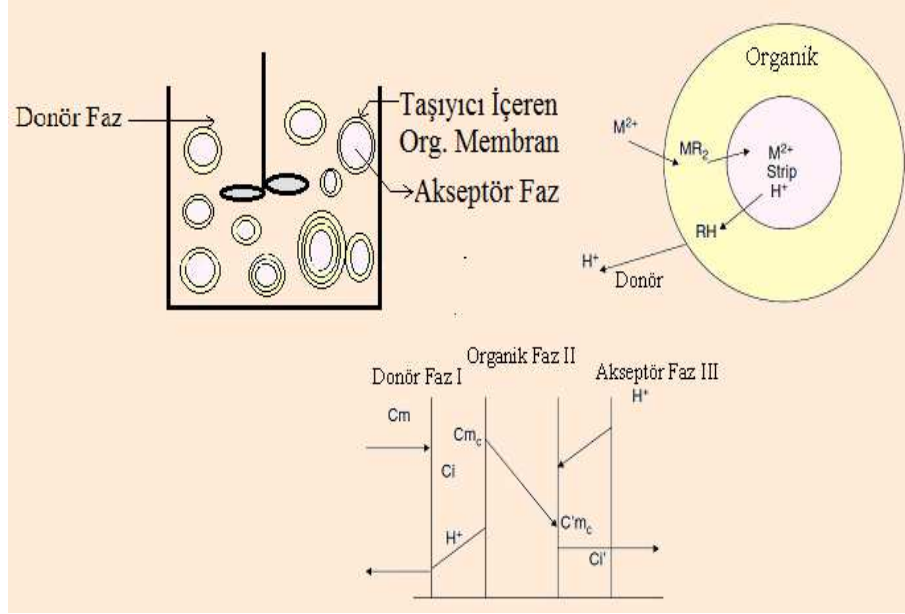
### c. Emülsiyon sıvı membran

Emülsiyon tipi sıvı membranlar, karışmayan iki emülsiyon fazının teşkili ile hazırlanır ve daha sonra bu emülsiyon üçüncü faz (sürekli faz veya besleme fazı) içerisinde dağıtılır. Genellikle içteki faz ile sürekli faz birbiri ile karışır. Emülsiyonun stabil kalabilmesi için membran fazı her iki faz ile karışmamalıdır. [85].

Bu sistemde çok ince bir membran mevcut olup birim besleme faz hacmi için geniş bir yüzey alanı söz konusudur. Bu da membrandaki taşınma hızını artırır. Alıcı fazdaki konsantrasyon, besleme fazı hacminin alıcı faz hacmine oranına bağlı olarak artar. Bu durum, organik faz emülsiyonu çok büyük miktardaki besleme fazına eklendiğinde dahi geçerlidir.

Membranın stabilitesi için gerekli tek şart hem membran çözücüsünün hem de taşıyıcının orta derecede hidrofobik olmalarıdır. [78].

Emülsiyon sıvı membran sistemleri ekstraksiyon için büyük spesifik yüzey alanı, çok hızlı ekstraksiyon, düşük konsantrasyonlu akışlardan çözülmüş maddelerin hızlı ve verimli bir şekilde geri kazanımı, düşük ilk yatırım ve işletme maliyetleri ve membranın inceliği ve dolayısıyla kısa difüzyon mesafeleri gibi avantajlarının yanı sıra membranın kırılması ve şişmesi gibi dezavantajlara sahiptir. Donör ve akseptör çözeltilerinin emilimi, ikinci emilim ve fizikokimyasal parametrelerin kontrol gereksinimi nedeniyle kullanım alanı yaygın değildir. Laboratuvar ölçekli emülsiyon sıvı membran sistemi Şekil 2.7’de verilmiştir. [86].



Şekil 2.7 : Laboratuvar ölçekli emülsiyon sıvı membran sistemi.

ELM’de; ekstrakte edici maddeler, membranda çözünmeyen maddelerle kompleksler oluşturmak suretiyle bu maddeleri farklı bir şekilde çözünür hale getirmek ve membran içinden transferlerini hızlandırmak için membran faza eklenmektedirler. [87].

### 2.3.3 Sıvı membran sistemlerinde kullanılan organik çözücünün seçimi

Organik çözücünün (membran sıvısı) seçimi sistemin çalışması ve verimi açısından oldukça önemlidir. Organik sıvı hem taşıyıcı, hem de taşıyıcı kompleksi için yeterli çözücülükte olmalıdır. Ayrıca çalışma sıcaklığında buharlaşması da istenmeyen bir özelliktir. [66].

Diğer önemli faktör organik sıvının viskozitesidir. [68].

Taşıyıcı derişiminin artması durumunda ters bir etki oluşur, artan taşıyıcı derişimi viskoziteyi arttıracığından, difüzyon sabitini düşürür. Bir başka sorun ise, sıvı filmin zamanla kararlılığını kaybetmesidir.

Organik fazın kararlılığı, membran fazın jel hale getirilmesiyle artırılabilir. Böylece sıvı film daha az genişleme özelliğine sahip olur. Bir sıvı ile karıştırıldığında difüzyon sabiti, bir jel yapısında daha az olmasına rağmen tabakanın kararlılığını artırır. Ayrıca seçilen membran solventinin dielektrik sabiti, yoğunluğu, polarlığı, yapısal farklılıklar veya karbon zincirinin uzunluğu taşınım verimliliğini ve taşınım kararlılığını etkileyen önemli unsurlardandır. Membran materyalinin sulu faza

geçerek hem membranın verimini azaltması hem de arıtımı yapılan sulu faza zarar vermesi mümkündür. Bu yüzden membran solventinin suda çözünürlüğü çok düşük olmalıdır. Aynı zamanda kullanılan taşıyıcı için iyi bir çözücü olmalı, ancak taşıyıcı ile kimyasal bir tepkimeye girmemelidir. [88].

#### **2.3.4 Sıvı membran proseslerinde kullanılan taşıyıcının seçimi**

Sıvı membranlarda taşınımı sağlamak için membran faz içerisine uygun bir kompleksleştirici madde eklenmelidir. Taşıyıcının seçimi uygun yapılırsa, bir madde için çok yüksek seçicilikler elde edilebilir. İstenilen bir ayırma için uygun bir taşıyıcının seçilmesi ayırma proseslerine özgü birçok faktöre bağlıdır. Bu faktörler, yapılmış olan bazı modelleme çalışmalarının yardımıyla tahmin edilebilir. [89].

Ayrıca sistemdeki fizikokimyasal şartlar ve taşıyıcının yapısıyla (bağlı fonksiyonel grupların tipi, bağlanma durumu, zincir yapısı ve kompleks oluştururken yaptığı bağ türleri gibi) ilgili bazı özellikler belirleyici olabilir. Seçiciliği arttırmak için yeni taşıyıcıların geliştirilmesi de mümkündür.

#### **2.3.5 Sıvı membran sistemlerinde transport mekanizmaları**

Transport olayının aslında aktif ve pasif transport olmak üzere iki önemli kategorisi vardır fakat difüzyonu idare eden kuralların içerisinde ayrıca difüzyon olayının da anlaşılması gereklidir. Bu nedenle transport mekanizmaları üç alt başlıkta toplanabilir. [90].

- i) Basit difüzyon
- ii) Aktif transport
- iii) Pasif transport

##### **i) Basit difüzyon**

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

$$J = -\frac{DdC}{dx} \quad (2.20)$$

şeklinde yazılabilir. Bu eşitlikteki (-) işareti, x ile C'nin ters yönde değişmesinden kaynaklanmaktadır. D orantı sabiti, difüzyon katsayısı olarak tanımlanmakta, (dC/dx) ifadesi ise konsantrasyon gradienti olarak ifade edilmektedir. [91].

Eğer bir sisteme bir potansiyel uygulanırsa, akış hızını hesaplamak için sürekli olarak kullanılan Fick kanunları kullanılmamaktadır. Bu yüzden, böyle bir durumda Nernst-Planck eşitliği kullanılır:

$$J = uCX = \frac{zFuC\phi}{dx} - \frac{uRTdC}{dx} \quad (2.21)$$

Bu eşitlikte z iyonların yükünü, F Faraday'ı, u orantı katsayısı iyon hareketliliğini,  $\phi$  elektriksel potansiyeli, R ideal gaz sabitini, T sıcaklığı ifade etmektedir.

Eğer sistemde elektrokimyasal potansiyel yok ise, o zaman difüzyonu hesaplamak için Einstein eşitliği kullanılır.

$$D = uRT \quad (2.22)$$

**Sabit konsantrasyon gradienti:** Eğer tamamen difüze edilen bölgede sabit bir konsantrasyon gradienti (dC/dx) var ise, uzaklığın (x) bir fonksiyonu olarak (dC/dx) terimini integre edebiliriz. Buna bağlı olarak, kararlı haldeki akış hızı, difüzyon mesafesinden yani x'den bağımsızdır. Bu nedenle daha önce verilen Nernst-Planck eşitliği tekrar yazılarak,

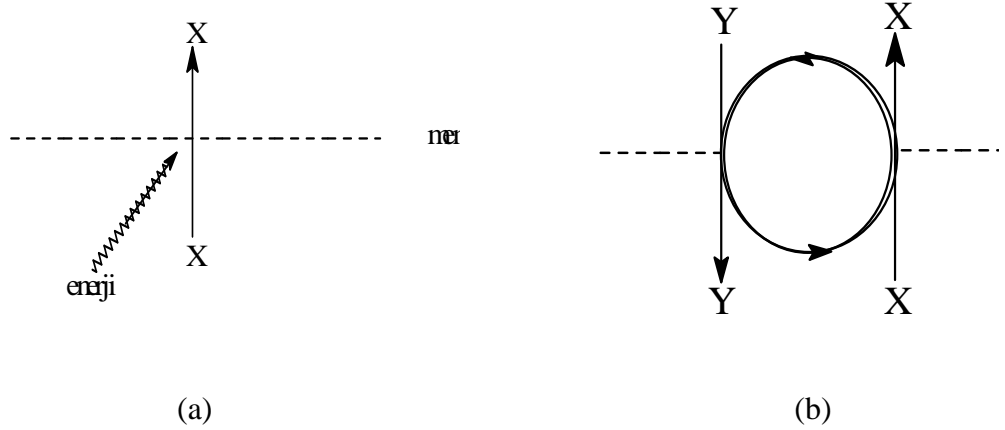
$$J_i = -\frac{z_i Fu_i \left( C_{i,0} + \frac{\Delta C_i x}{l} \right) d\phi}{dx} - \frac{u_i RT \Delta C_i}{l} \quad (2.23)$$

halini alır. (2.23) eşitliğinde elektrokimyasal potansiyel enerji sıfıra doğru yaklaştığında, Fick'in II. Kanunu olarak bilinen (2.24) eşitliği elde edilir.

$$J_i = \frac{u_i RT \Delta C_i}{l} \quad (2.24)$$

## ii) Aktif transport

Aktif transport, bir konsantrasyon gradientine karşı taşıyıcı vasıtasıyla gerçekleştirilen transport olarak tanımlanmaktadır. Aktif transport sistemleri, metabolik enerjinin bazı formlarının çiftleştirilmesi olarak bilinmektedir ve temelde iyon basınçları üzerine dayanmaktadır. Aktif transport mekanizmalarının enerji kaynağı ile ilgili iki farklı sınıfı bulunmaktadır. İlk olarak birinci aktif transport sisteminde (Şekil 2.8: a), aynı iki iyon için iyon hareketi, iyonların elektrokimyasal gradientinden türemiş kimyasal veya elektriksel enerjilerinin direkt olarak çiftleştirilmesiyle sağlanmaktadır. Diğer alternatif sistem olan ikinci aktif transport sisteminde (Şekil 2.8: b) ise, kullanılan serbest enerji, bir konsantrasyon gradientine karşı aşağı ve yukarı hareket eden farklı iki iyonun iyon hareketleriyle sağlanmaktadır. Bu enerji kaynağı, normal olarak hayvan hücreleri içerisindeki  $\text{Na}^+$  iyonu ve bakteri hücreleri içerisindeki  $\text{H}^+$  iyonudur. [92].



Şekil 2.8 : Aktif transport sistemleri a) 1. tip aktif transport sistemi b) 2. tip aktif transport sistemi.

## iii) Pasif transport

Pasif transport prosesleri, hiçbir özel enerji kaynağı veya herhangi bir metabolizma ile bağlantılı olmaksızın sadece konsantrasyon gradienti ile yürütülen proseslerdir. Pasif transport sistemine en iyi örnek şekerlerin hareketi verilebilir. Bu hareket, hücre metabolizmasının ihtiyacına cevap vermek için geliştirilen katalitik prosesler ile hızlandırılarak gerçekleşmektedir. Kolaylaştırılmış difüzyonun pasif transport prosesi için, bir enzim ile kompleksleşerek gerçekleşen Michaelis-Menten reaksiyonlarına bağlı olarak 2.25 reaksiyonu yazılabilir. [92].



$$J=V_{\max}C_i/(K_M+C_i) \quad (2.25)$$

Bu eşitlikte,  $J$ ; akış hızını,  $C_i$ ; iç (donör) faz konsantrasyonunu (başlangıçta  $C_0=0$  olarak kabul edilmektedir),  $V_{\max}$ ; limit akış hızını ifade etmektedir.  $K_M$  ise Michaelis sabitidir.  $K_M$  değerleri, transport sistemleri için literatürde genellikle  $10^{-2}$  M ile  $10^{-8}$  M konsantrasyon aralığında bulunan substratlar için değerlendirilmiştir. [93].

### 2.3.6 Sıvı membran sistemlerinde taşıyıcı transport. [90].

#### Taşıyıcı transportun temel ilkeleri

Sentetik membranlar ile yapılan transport modellerinin, taşıyıcı maddeler kullanılarak yapılan kolaylaştırılmış difüzyon proseslerine de uygulanabileceği varsayılmıştır. Sentetik membranlar için kullanılan transport mekanizmaları, kolaylaştırılmış transport mekanizmasına uygulanmaktadır. Taşıyıcı madde ile yapılan transport mekanizmaları için ileri sürülen matematiksel modellemeler; biyoloji, kimya ve mühendislik alanlarındaki deneysel değerlendirmeler sonucunda geçmiş 25 yılı aşkın bir süredir kullanılmaktadır. [94].

Taşıyıcılar bulunan ortamlarda membran deneylerinin dizaynı ve gerçekleştirilebilmesi için bazı kriterler gereklidir. Bu nedenle bazı varsayımlar yapılmıştır. [95,96].

Bu varsayımlar, gerek işlemlerin kolaylığı, gerekse hesaplamaların basitleştirilmesi açısından çok kullanışlı olup aşağıdaki gibi sıralanmaktadır.

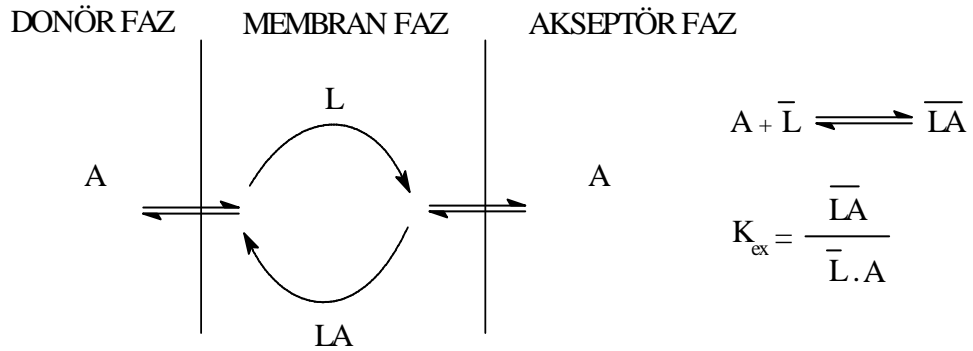
- Membran kalınlığı boyunca basınç, sıcaklık veya elektriksel potansiyel değişimlerinin olmadığı ve yürütücü kuvvetin, konsantrasyon farklılığından kaynaklanan kimyasal potansiyel değişimidir.
- Donör, akseptör ve membran fazları ile birlikte membran çözelti ara yüzeylerinde termodinamik denge kurulmaktadır. Böylece, ara yüzey reaksiyonlarının difüzyona göre daha hızlı olduğu varsayımına eşit olmaktadır.
- Membran en basit olarak, simetrik haldedir. Simetrik haldeki hacimli sıvı membranlarda üç faz karıştırılmaktadır. Difüzyon, ara yüzeylerde birbiriyle karışmamış komşu sınır tabakaları ile sınırlandırılmıştır. Komşu sınır tabakalarının etkileri genellikle ihmal edilebilir olduğu için göz önüne alınmamaktadır. Bu yüzden

bu simetri, eşit sulu hacimler, eşit ara yüz alanları ve iki ara yüzeyde eşit sınır tabakası kalınlığı varsayımlarını içine almaktadır.

- Maddeler sulu fazlara dağılırken, taşıyıcı ve kompleksleri ise tamamıyla membran fazı içinde uniform olarak dağılmıştır.
- Taşıyıcı ve komplekslerinin difüzyon katsayılarının eşit olduğu varsayılmaktadır.

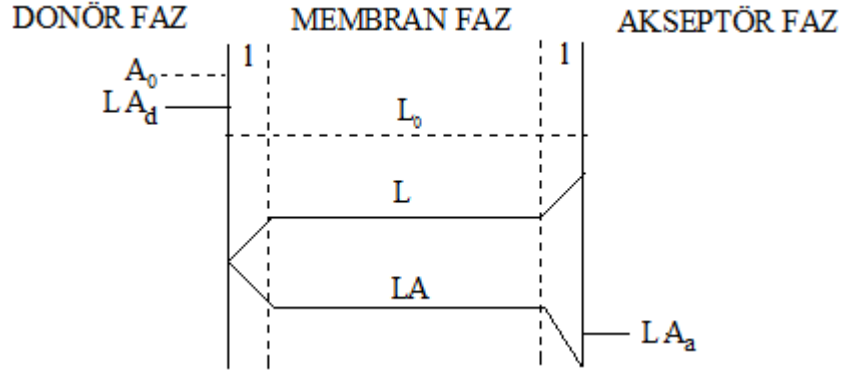
### Tek maddeli transport

Donör fazdaki A maddesi, membran fazdaki bir L taşıyıcısı ile donör faz-membran faz ara yüzeyinde önce LA kompleksi oluşturmakta ve oluşan kompleks membran boyunca difüzlenerak, akseptör fazda kompleks çözünerek A maddesinin akseptör faza taşınması sağlanmaktadır ki bu basit proses Şekil 2.9'da şematik olarak verilmiştir. Kompleks, donör ve akseptör fazlardan difüzyon yoluyla iki sınır tabakası halinde ayrılmıştır. Bu proses, A maddesinin konsantrasyon değişimi ile yürütülmektedir.



Şekil 2.9 : Bir L taşıyıcısı ile tek bir A maddesinin şematik transportu.

Kompleks oluşumu ve ayrışması hızlı olduğu için (denge varsayımı), ara yüzeylerdeki farklı maddelerin konsantrasyonu ile toplam ekstraksiyon denge ( $K_{ex}$ ) sabiti arasında bir ilişki vardır. Simetrik bir yapı olduğundan kabul edilen varsayımlar tüm konsantrasyon değişimleri için kararlı hallerde eşit olmalıdır. Buna bağlı olarak kararlı haldeki herhangi bir A maddesinin transport işlemine ait konsantrasyon profili Şekil 2.10'da verilmiştir.



Şekil 2.10 : Kararlı halde, bir A maddesinin transport işlemine ait konsantrasyon profili.

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

$$J_A = \frac{D}{l} (\overline{LA}_d - \overline{LA}) = \frac{D}{2l} (LA_d - LA_a) \quad (2.26)$$

şeklinde ifade edilmektedir. [95].

Burada D, difüzyon katsayısını, l ise sınır tabakası kalınlığını göstermektedir.  $LA_d$  ve  $LA_a$  ise, sırasıyla donör ve akseptör fazlardaki ara yüzeylerde oluşan kompleksin konsantrasyonlarıdır.

Taşıyıcının toplam konsantrasyonu her noktada eşit olacağı için, denge varsayımı ayrıca bir kütle-denge eşitliğine gereksinim vardır. Sonuç olarak; Eşitlik (2.26)'daki konsantrasyon terimleri, gözlenen  $A_d$  ve  $A_a$  terimleri ile yer değiştirilir ve  $K_{ex}$ ,  $L_0$  ifadeleri de dahil edilerek Eşitlik (2.27) halinde yazılabilir. [96].

$$J_A = \frac{DL_0}{2l} K_{ex} \frac{A_d - A_a}{(1 + K_{ex} A_d)(1 + K_{ex} A_a)} \quad (2.27)$$

Burada  $L_0$ , kompleks oluşmadan önceki taşıyıcının başlangıç konsantrasyonudur.

Daha anlamlı bir sonuç elde etmek için eşitlik (2.27)'de bazı sınır şartlarının kabul edilmesi gerekir. Bu sınır şartları başlangıç halinde  $A_a=0$  ve deney boyunca  $A_d \gg A_a$  varsayımı göz önüne alınmak suretiyle;

i)  $K_{ex} \cdot A_d \ll 1$  ( ve  $K_{ex} \cdot A_a \ll 1$  ) olduğunda  $K_{ex}$  oldukça küçük olacak ve Eşitlik (2.27),

$$J_A \approx \frac{DL_0}{2l} K_{ex} A_d \quad (2.28)$$

durumunu alacaktır. Böylece eşitlik daha basit hale getirilerek, hem  $L_0$  hem de  $A_d$  terimleri birinci mertebeden hale dönüşmektedir. Ayrıca J,  $K_{ex}$ 'in lineer bir

fonksiyonu olmakta fakat bu durumda akış hızı düşük olmaktadır. Bu yüzden  $K_{ex}$  oldukça küçük olacaktır.

ii) Eğer  $K_{ex}$  terimi artarsa,  $(1+K_{ex}.A_d)$  terimi ihmal edilemez. Böylece Eşitlik (2.27),

$$J_A \approx \frac{DL_0}{2l} K_{ex} \frac{A_d}{(1+K_{ex}A_d)} \quad (2.29)$$

halini alır. Eşitlik (2.29), enzim kinetiği çalışmaları için türetilmiş Michealis-Menten eşitlik haline oldukça benzemektedir ve böylece  $J_A$ , doyurulmuş bir proses gibi davranır. [96,97].

$A_d$  arttığında ise, A maddesinin akış hızı ( $J_A$ ) bir maksimum değere ulaşmaktadır.

$$J_{max} = \frac{DL_0}{2l} \quad (2.30)$$

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

iii) Ayrıca  $K_{ex}$  terimi arttığı zaman,  $(1+K_{ex}.A_d)$  terimi asla ihmal edilemez ve Eşitlik (2.27),

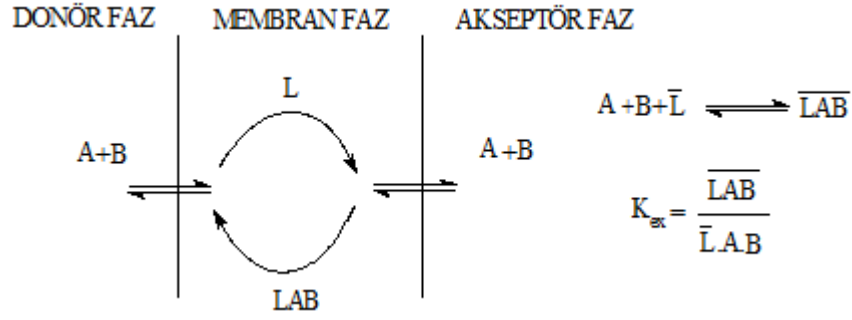
$$J_A \approx \frac{DL_0}{2l} K_{ex} \frac{A_d}{(1+K_{ex}A_d)(1+K_{ex}A_s)} \quad (2.31)$$

halini alır. Taşıyıcının hem ara yüzeyde doyurulmuş olması hem de  $K_{ex}$ 'deki artışın,  $J_A$ 'daki azalmanın sonucu olacağı açıkça görülmektedir. Böylece Michealis-Menten yaklaşımı bu şartlar altında geçersiz olmaktadır.

### **Ortak transport iyon çiftlerinin kolaylaştırılmış difüzyonu**

Ortak transport, katyonlar ve onlarla ilişkili anyonların transportu için çok yaygın bir şekilde incelenen bir modeldir. [98-102].

Transport mekanizması Şekil 2.11'de şema halinde tanımlanır ve ekstraksiyon denge sabiti  $K_{ex}$  aşağıdaki denge reaksiyonuna göre ifade edilir. Bu transport modelinde  $K_{ex}$ , tek maddeli transport modeline göre hesaplama işleminden farklıdır.



Şekil 2.11 : Ortak transport işleminin şematik mekanizması.

Şemada sunulan transport mekanizmasına bağlı olarak, MX şeklindeki tek değerlikli bir katyon tuzu  $M^+X^- = A_0$  şeklinde yazmak suretiyle bu ifade (2.27) eşitliğine uygulanarak aşağıdaki akış hızına göre tanımlanabilir. [96].

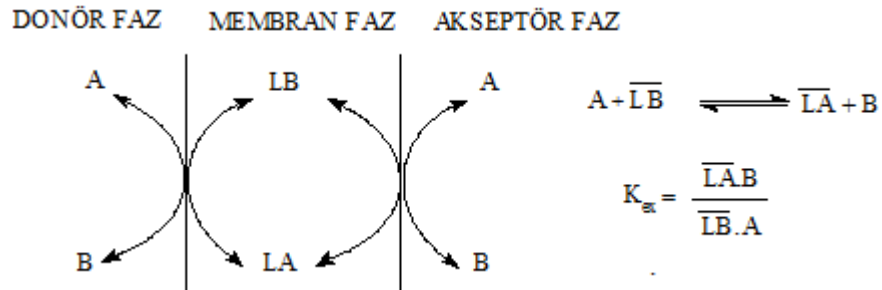
$$J_A = \frac{DL_0}{2l} K_{ex} \frac{A_d^2 - A_a^2}{(1 + K_{ex} A_d^2)(1 + K_{ex} A_a^2)} \quad (2.32)$$

(2.27) ve (2.32) eşitlikleri birbirine oldukça benzerdir, tek farklılığı ise  $A_d$  ve  $A_a$  terimlerinden kaynaklanmaktadır. Bu farklılık ise, katyon ve anyon konsantrasyonlarının çarpımı ile ilgilidir. [94].

### Karşılıklı transport

Bu transport modeli, deprotonasyon işlemine bağlı olarak, taşıyıcı net bir yüke sahip olduğu zaman meydana gelmektedir. [94].

Elektronötrallite şartı gerektiren geri yönde, Şekil 2.10'da tanımlandığı gibi bir karşılıklı iyon ile gerçekleşmektedir. Karşılıklı transport modelinde, ekstraksiyon sabiti tekrar belirlenmekte, iki substrat için taşıyıcının bağlı ilgisi de Şekil 2.12'de gösterilmiştir.



Şekil 2.12 : Karşılıklı transport olayının şematik mekanizması.

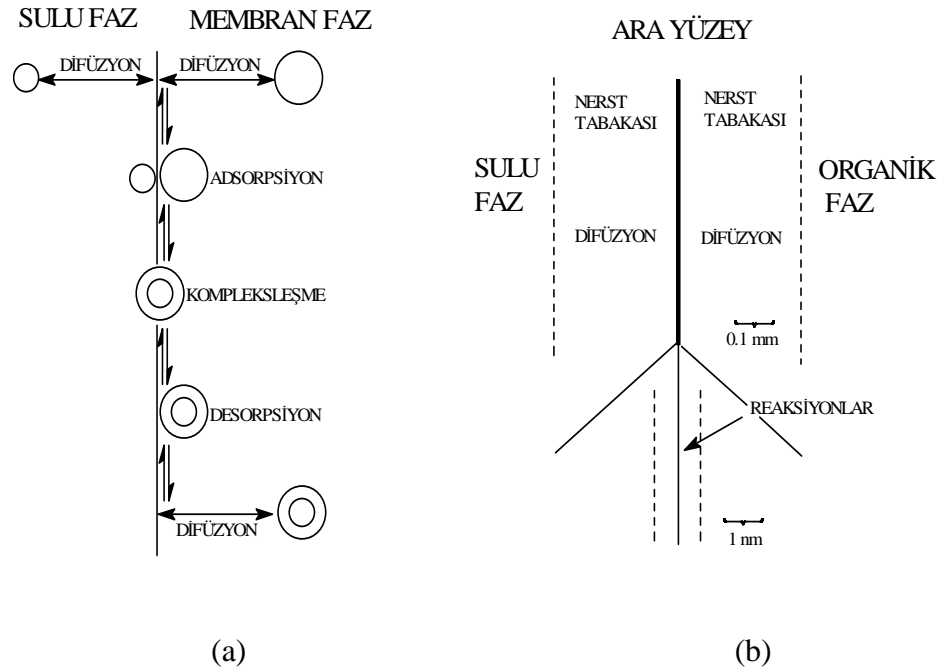
Başlangıçta donör fazda sadece A maddesinin, akseptör fazda ise sadece B maddesinin bulunduğu kabul edilmekte ve  $t=0$ 'da  $A_d=B_a=A_0$  ve  $A_a=B_d=0$  olarak varsayılmaktadır. Şekil 2.10'daki bağlanma stokiyometrisinin gösterildiği transport mekanizmasına dayanarak,  $A_d=B_a$  ve  $A_a=B_d$  yazılabilir. Böylece,  $S_d=A_d=B_a$  ve  $S_a=A_a=B_d$  (böyle bir halde  $t=0$ 'da  $S_0=S_d$  olacak) şeklinde bir tanımlama yapmak uygun olacaktır. Bu sınır şartları altında Eşitlik (2.27), aşağıdaki durumda yeniden yazılabilir. [96].

$$J = J_A = -J_B = \frac{DL_0}{2l} K_{ex} S_0 \frac{S_d - S_a}{(S_d + K_{ex} S_a)(S_a + K_{ex} S_d)} \quad (2.33)$$

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

### Difüzyon ve kinetik rejimler

Bu bölümde amaç, bazı varsayımlar yaparak transport mekanizmasına genelleme yapmaktır. Bu kısımda, difüzyonal analizlerdeki sapmalar nedeniyle, çözelti-membran ara yüzeyinin özellikleri ve bu ara yüzeylerde meydana gelen reaksiyonlar detaylı olarak incelenecektir.



Şekil 2.13 : Çözelti-membran fazı ve ara yüzeylerde meydana gelen olaylar.

Şekil.2.13: a'da sulu faz ve membran fazı arasında meydana gelen olayların genel bir sırası gösterilmektedir. Gösterilen bu diyagram, ara yüzde oluşan olayları düzenli bir

şekilde ifade edebilen en uygun bir diyagramdır. Sulu fazda bulunan katyon (ve anyon) sulu faz tarafından ara yüzeye doğru difüzlennmekte ve yine membran fazında bulunan kompleks oluşturmamış taşıyıcı da aynı ara yüzeye doğru difüzlennmektedir. Spesifik adsorpsiyon basamakları ve kompleksleşme reaksiyonları ile birbirini takip etmektedir. Desorpsiyon ise karıştırılan organik faz içindeki sınır tabakası boyunca difüzyon ile devam etmekte ve böylece ekstraksiyon işlemi tamamlanmış olur. Şekil 2.13: b'de ise meydana gelen proseslerin ara yüzeyde daha detaylı bir şekilde gösterimi verilmiştir. Difüzyon adımlarının meydana geldiği sulu ve organik sınır tabakalarının kalınlıkları, 100 µm kalınlığındaki bir filmidir halbuki ara yüzey bölgesi, en çok  $20-50 \times 10^{-4}$  µm moleküler boyutlarında olması gerekmektedir. Moleküler düzeyde, düzlemsel ara yüzeyin bu olması gereken boyutu göz ardı edilmektedir fakat olayların sırası değişmemektedir. Ara yüzeydeki bu olaylar, kütle transport kuralına göre muhtemel üç farklı rejime neden olmaktadır. [94].

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

Transport olayının gerçekleşmesinde etkin olan özel rejimin tespiti için bir yaklaşım yapılması gerekmektedir. Bu yaklaşım da, hücredeki karıştırma hızının bir fonksiyonu olarak transport hızını incelemektir. [94].

Genelde, yavaş karıştırma hızlarında, karışmamış tabakaların kalınlığı geniş olacağından difüzyon yavaş olacaktır. İdeal hidrodinamik şartlar altında sınır tabakası kalınlığı, karıştırma hızının lineer bir fonksiyonudur. Bu sebepten dolayı transport işlemlerinde akış hızının, karıştırma hızı ile lineer bir şekilde artması gerekmektedir. Difüzyon rejimi ile kontrol edilen bir proses, karıştırma hızındaki artış ile hızlanacağından oluşan rejim şüphe götürmeyecek bir doğruluğa sahiptir. İlginç olan hal, kinetik rejim ile kontrol edilen proseslerde gerçekleşmektedir. Kinetik rejimde, makroskopik boyutta karışma miktarı sıfır olacağından sadece moleküler skala üzerindeki olaylar değişecektir. Bu nedenle, kinetik rejim ile kontrol edilen proseslerde, transport hızı üzerine karıştırma hızının hiçbir etkisi yoktur.

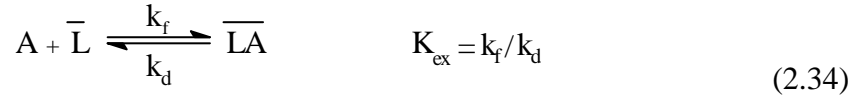
Böylece genel anlamda, karıştırma hızının bir fonksiyonu olarak akış hızına karşı çizilen grafiklerde başlangıçta lineer bir artış görülmekte ve daha sonra kinetik rejimin başlamasıyla sabit bir değere ulaşılmaktadır. Geçiş bölgelerinde ise birbirleriyle karışmış halde bulunan difüzyon ve kinetik rejimleri mevcuttur.

### **Kompleksleşme kinetikleri ve transport**

Kontrollü transport işlemindeki kompleksleşme kinetiğinin genel etkisi, iki prosese ilişkin karakteristik bir özellik olan relaksasyon zamanlarının incelenmesiyle tahmin edilmektedir. Bu durum, iki proses için karakteristik relaksasyon mesafelerinin kıyaslanmasıyla aynıdır. Buradaki yaklaşımda ilk önce, tüm difüzyon mesafesi için gereken zamanı, kompleksin ömrü ile kıyaslamak ve daha sonra kompleks ömrünü mesafe içine dahil etmektir. [94].

Bu yaklaşımın taslağı aşağıda verilmiştir.

Kompleksleşme/dekompleksleşme reaksiyonu için, basit denge reaksiyonu aşağıdaki eşitlik ile verilebilir:



şeklindedir. Burada  $k_f$  ve  $k_d$ , sırasıyla kompleks oluşum ve ayrışma hız sabitleridir. Kompleks için relaksasyon zamanı ( $\tau_{cplx}$ ) aşağıdaki gibi verilmektedir.

$$\tau_{cplx} = k_f \bar{L} + k_d \quad (2.35)$$

Benzer bir şekilde difüzyon için relaksasyon zamanı ( $\tau_{diff}$ ),

$$1/\tau_{diff} = 2D/l^2 \quad (2.36)$$

eşitliği ile verilmektedir. Burada  $D$ , kompleksin difüzyon katsayısı ve  $l$  ise, sınır tabakası kalınlığıdır.

Hem difüzyonun hem de kompleksleşme hızının sınırlandırılmış prosesler olması nedeniyle toplam akış hızı aşağıdaki eşitlik ile ifade edilebilir.

$$J_A = J_A^e \left( 1 + \frac{\tau_{cplx}}{\tau_{diff}} \right) \quad (2.37)$$

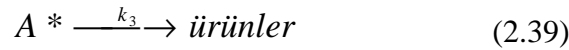
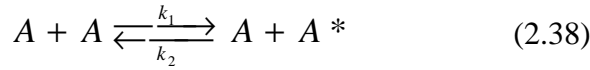


burada  $J_A^e$  hızlı denge varsayımı kabul edilerek tayin edilen akış hızıdır.

## 2.4 Reaksiyon Türleri ve Teorileri. [103].

### 2.4.1 Uni-moleküler reaksiyonlar(Lindemann teorisi)

Çarpışma teorisine göre moleküllerin çarpışmaları sonucu aktifleşmiş hale gelmeleri gerekir ve bu aktif moleküllerim ürünlerini verir. Bimoleküler ve ikinci basamaktan reaksiyonlar için bu durumun anlaşılması kolay ise de uni-moleküler reaksiyonlar için kolay değildir. Uni-moleküler reaksiyonlarda reaksiyon için bir tür molekül yeterli demektir. Çarpışma teorisi ile bu durumun açıklanması ve aktifleşme enerjisinin nasıl sağlandığı konusuna Lindemann (1922) teorisi cevap vermektedir. Lindemann'a göre uni-moleküler reaksiyonda yine iki molekülün çarpışması söz konusudur, yalnız bu kez aktifleşme ile reaksiyon arasında belli bir zaman olması gerekmektedir. Bu zaman içinde aktifleşmiş moleküller ya reaksiyon verecekler ya da deaktive olarak, normal moleküller haline döneceklerdir. Sonuç olarak reaksiyon hızı aktifleşmiş moleküllerin hepsi ile orantılı olmayacak, yalnız aktif halde kalmış olanlarla orantılı olacaktır. A maddesi uni-moleküler bir reaksiyonla ürünler veriyorsa şöyle bir mekanizma düşünebiliriz:



A: Normal (inaktif) molekül, A\*: aktif molekül, köşeli parantez derişimi göstermektedir. A'nın ürünler vermek üzere harcanma hızı  $[A^*]$  ile orantılı olup şöyle gösterilebilir:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_3[A^*] \quad (2.40)$$

Aktif moleküllerin derişimi olan  $[A^*]$  bilinmediğinden  $[A^*]$  değeri  $[A]$  cinsinden hesaplanmalıdır. Burada yeni bir kurama başvurulur: Kararlı hal ilkesi. Kararsız olan aktif moleküller bir yandan oluşur bir yandan da harcanır. Öyle bir an gelir ki, oluşma hızı ile harcanma hızı birbirine eşit olur. Bu duruma kararlı hal denir. Kararlı hal ilkesi  $[A^*]$  için uygulanırsa:

$$k_1[A]^2 = k_2[A][A^*] + k_3[A^*] \quad (2.41)$$

yazılabilir. Çünkü A\* molekülleri (2.38) reaksiyonu ile oluştuğundan denklemin sol tarafı bu oluşmanın hızıdır. A\* moleküllerinin harcanması ise (2.38)'in ters reaksiyonu ve (2.39) ile oluyor. Bu hızlar da, eşitliğin sağındaki iki terimle gösterilirler. (2.41)'ten [A\*] bulunursa:

$$[A^*] = \frac{k_1[A]^2}{k_3 + k_2[A]} \quad (2.42)$$

olur ve (2.42)'teki [A\*] değerini (2.40)'te yerine koyarsak;

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_1k_3[A]^2}{k_3 + k_2[A]} \quad (2.43)$$

elde ederiz. Bu son bağıntı Lindemann'ın temel denklemdir. İki hal düşünülebilir:

**1-**  $k_2[A] \gg k_3$  hali : Bu durumda (2.43) denkleminin sağındaki paydada  $k_3$  ihmal edilebilir ve denklem şu hale gelir:

$$\begin{aligned} -\frac{d[A]}{dt} &= \frac{k_1k_3[A]^2}{k_2[A]} = \frac{k_1k_3}{k_2}[A] \\ \frac{d[A]}{dt} &= k[A] \end{aligned} \quad (2.44)$$

$k = k_1.k_3/k_2$  'dir.  $k$  bir sabit olduğundan (2.44) denklemini birinci mertebeden reaksiyonun hız denklemi olur. Demek ki [A] yeterince büyükse, A\*'ların deaktive olması (ters yöndeki  $k_2$  reaksiyonu) kolaylaşıyor. Yani A\* moleküllerinin sayısı az oluyor, reaksiyon da 1. mertebe reaksiyon oluyor. Gaz reaksiyonlarında, gazın basıncı yüksek ise ([A] büyük ve  $k_2[A] \gg k_3$ ) reaksiyon hem üni-moleküler hem de birinci mertebe reaksiyonudur.

**2-**  $k_2[A] \ll k_3$  hali : Bu durumda (2.43) denkleminin sağındaki paydada  $k_2[A]$  ihmal edilebilir ve denklem şu hale gelir:

$$\begin{aligned} -\frac{d[A]}{dt} &= \frac{k_1k_3[A]^2}{k_3} \\ -\frac{d[A]}{dt} &= k_1[A]^2 \end{aligned} \quad (2.45)$$

(2.45) denklemini ise ikinci mertebe reaksiyonun hız denklemdir. Yani [A] küçülürse, (gaz reaksiyonlarda gazın basıncı düşürülürse) aktif moleküllerin kesri artar ve çok düşük basınçta bütün aktif moleküller reaksiyon vermeye başlar. Dolayısıyla reaksiyon hızı A\*'ın oluşma hızı ile ( $k_1[A]^2$  ile) orantılı olur. Demek ki [A] küçük ise (basınç düşük ise) üni-moleküler reaksiyon ikinci mertebeden olacaktır. Örneğin,

550mm Hg basıncın altındaki basınçlarda, üni-moleküler gaz reaksiyonları birinci basamaktan ikinci mertebeye geçerler. Yapılan deneyler bu sonucu desteklemektedir.

#### 2.4.2 Kompleks reaksiyonlar

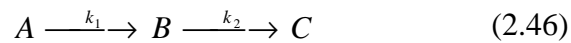
Reaksiyon kinetiğinde 3'ten yukarı mertebeden gerçekleşen reaksiyonlardan ara sıra söz edilirse de pratikte üçüncü mertebeden ilerleyen reaksiyonlar bile çok seyrek. 4. basamaktan bir reaksiyon demek uygun dört molekülün uygun koşullarda aynı anda çarpışma ve reaksiyon vermesi demektir ki böyle bir olayın olasılığı pek azdır.

Kompleks reaksiyonlar, basit reaksiyonlarda başka reaksiyonların da araya girerek reaksiyonun genel olarak karmaşık bir hal aldığı reaksiyonlardır. Pratikte bu tür karmaşık reaksiyonlara çok rastlanır. Kompleks reaksiyonlar sınıfına giren başlıca türler şunlardır:

- 1- Karşıt reaksiyonlar
- 2- Ard arda reaksiyonlar
- 3- Ard arda ve paralel reaksiyonlar
- 4- Zincir reaksiyonlar

#### Ard arda (Birbirini izleyen) reaksiyonlar:

Kompleks reaksiyonlardan bu ikinci türe girenlerin en basiti her adımın 1. basamaktan olduğu seri reaksiyonlar halidir.



$k_1$  ve  $k_2$  reaksiyon hız sabitleridir. Eğer A maddesinin başlangıç derişimini  $a$  ile ve A, B, C maddelerinin de  $t$  zaman sonraki derişimleri de sırasıyla  $C_A$ ,  $C_B$ ,  $C_C$  ile gösterilirse,

$$a = C_A + C_B + C_C \quad (2.47)$$

olur. A maddesinin harcanma hızı:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A \quad (2.48)$$

ve sonuç olarak (reaksiyon 1nci basamaktan olduğu için) herhangi bir  $t$  anındaki  $C_A$ :

$$C_A = a.e^{-k_1 t} \quad (2.49)$$

olur. C'nin B'den oluşum hızı için:

$$\frac{dC_C}{dt} = k_2 C_B \quad (2.50)$$

yazabiliriz. Nihayet B'nin oluşum (birikmesi) hızı ise: oluşma hızı (2.48) ile C'ye dönüşme hızı (2.50) arasındaki farkla verilmiştir, yani;

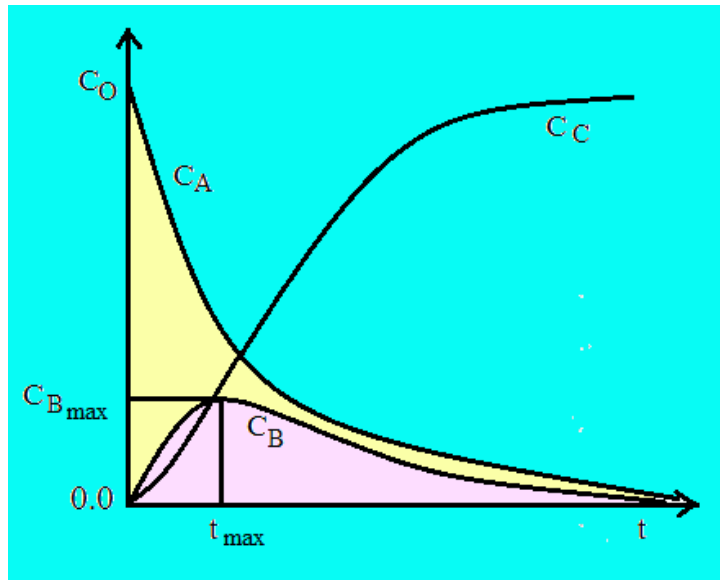
$$\frac{dC_B}{dt} = -\frac{dC_A}{dt} - \frac{dC_C}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B \quad (2.51)$$

(2.49), (2.50) ve (2.51) denklemlerinden, herhangi bir t anındaki B derişimi için:

$$C_B = a \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (2.52)$$

bağıntısı bulunabilir.  $C_A$  değeri (2.49) ile verilmiş olduğundan,  $C_C$ 'nin değeri (2.47) yardımıyla bulunur. Radyoaktif parçalanma aileleri yukarıdaki ard arda reaksiyonlara güzel bir örnektir. Ayrıca etil süksinat, etil tartarat gibi bazı esterlerin hidrolizi de bu şekilde yürümektedir.

Yukarıda gördüğümüz ve her adımı birinci basamaktan olan ard arda reaksiyonlar pratikte en çok görülen kompleks reaksiyonlardır.  $k_1$  ile  $k_2$  ve A'nın başlangıç derişimi olan a biliniyorsa,  $C_A$ ,  $C_B$  ve  $C_C$  derişimleri değişik t zamanlarında bulunabilir demektir. Bu derişimler zamana karşı grafiğe geçirilirse Şekil 2.14'teki eğriler elde edilir.



Şekil 2.14 :  $A \rightarrow B \rightarrow C$  türünde ard arda reaksiyonlarda A, B ve C derişimlerinin zamanla değışimi.

Şekil 2.14'ten görüldüğü gibi  $C_A$  eğrisi sürekli olarak düşüyor. Çünkü A maddesi B ve C'ye bağlı olmaksızın üstel bir şekilde azalmaktadır (Denklemler 2.49). Aynı şekilde C'nin derişimi sürekli olarak artmakta ve sonunda A'nın başlangıç derişimine ulaşmaktadır. Ara ürün olan B maddesi ise önce şekilde görüldüğü gibi artıyor ve sonraları B arttıkça C'ye dönüşme hızı yavaş yavaş büyüyor. Dönüşme hızı oluşma hızından daha büyük olduğu andan itibaren B azalmaya başlıyor ve sonunda sıfır oluyor. (2.52) denkleminin diferansiyelini alıp sıfıra eşit yazarsak maksimum koşulları:

$$t_{\max} = \frac{\ln(k_1 / k_2)}{k_1 - k_2} \quad (2.53)$$

ve

$$C_{B \max} = a \left( \frac{k_2}{k_1} \right)^{\frac{k_2}{k_1 - k_2}} \quad (2.54)$$

olarak bulunur. Bu son iki bağıntı bize, ara ürün olan B maddesinin ne zaman maksimum derişime ulaşacağını ve maksimum derişimin büyüklüğünü vermektedir.

Birbirini izleyen reaksiyonlarda reaksiyon hız sabiti  $k_2$  değerinin hesaplanmasına ilişkin formül, Erdoğan F. ve Şahmurat F. (2007) [104]. tarafından hesaplanmış ve 2.55 denkleminde verilmiştir.

$$k_2 = \frac{-\ln\left(\frac{C_{B \max}}{C_{A_0}}\right)}{t_{\max}} \quad (2.55)$$

## 2.5 UV Spektrofotometreleri

Ultraviyole spektrofotometreleri yapılarına göre iki kısma ayrılır:

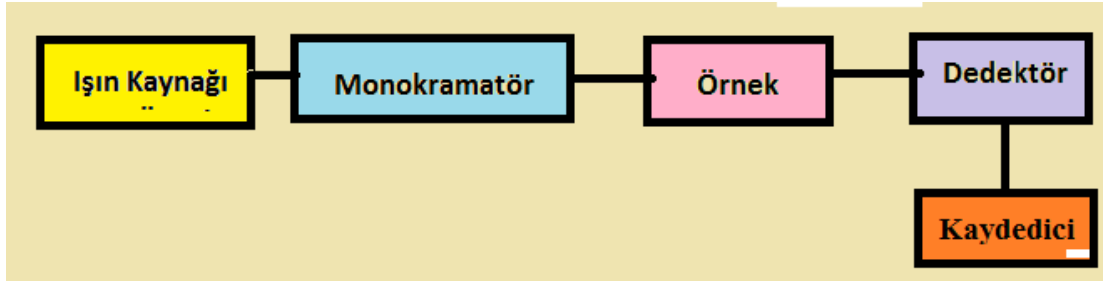
Tek ışın demetli spektrofotometreleri,

Çift ışın demetli spektrofotometreleri. [105].

### 2.5.1 Tek ışın demetli spektrofotometreler

Basit bir spektrofotometrede kaynaktan çıkan ışık, bir mercekle toplanarak monokromatöre gönderilir. Ve dalga boyu seçiminden sonra bir aralıktan geçirilerek örnek üzerine düşürülür. Örneğin ışığı absorplama miktarı uygun bir dedektörle

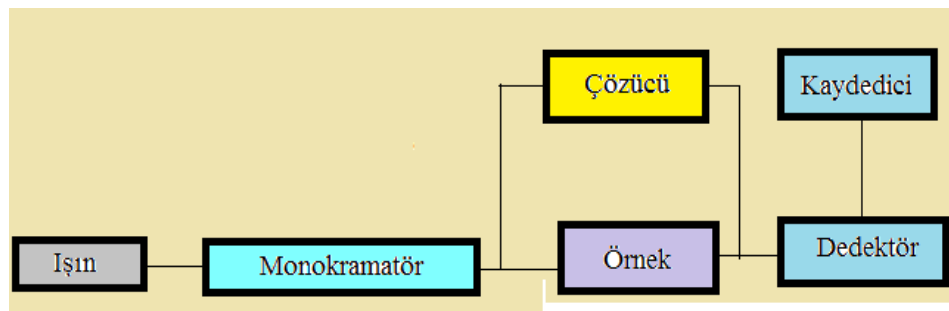
ölçülür. Bu sinyal elektronik olarak çoğaltılır ve bir galvanometrede okunur. Bu işlemlerin tümünün aynı ışık yoluna yerleştirildiği spektrofotometreye tek ışık yollu spektrofotometre adı verilir. Şekil 2.15'te tek ışık yollu spektrofotometrenin şematik yapısı gösterilmiştir. [105,106].



Şekil 2.15 : Tek ışık yollu spektrofotometrenin şematik yapısı. [107].

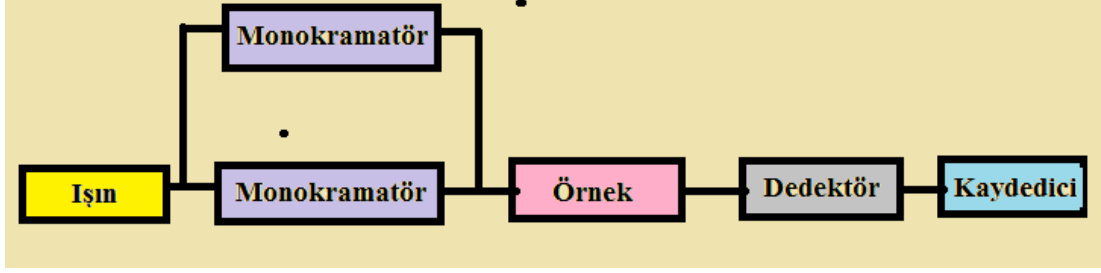
### 2.5.2 Çift ışın demetli spektrofotometreler

Her dalga boyunda “sıfır” ve özellikle “yüz” ayarlamalarının yapılması oldukça zaman aldığından, spektrofotometrede monokramatörden çıkan ışığın eşit şiddetle iki demete bölünerek birinin örneğe diğerinin ise sadece çözücünün bulunduğu kaba gönderilmesi ile bu işlemlere gerek kalmaz. Böylece örnekteki geçirgenlik değeri sürekli olarak çözücününki ile karşılaştırılabilir. İkiye ayrılan ışık, iki ayrı dedektörle algılanır ve dedektörde oluşan sinyallerin oranı ölçülür. Bu tür aletlere çift ışık yollu spektrofotometreler denir. Çift ışık yollu aletlerde, ışık kaynağının şiddetindeki değişmelerden doğan hatalar ortadan kalkmış olur. Şekil 2.16'da bir çift ışık yollu spektrofotometrenin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.16 : Çift ışık yollu spektrofotometrenin şematik gösterimi.

Spektrofotometrelerde, iki ayrı monokramatör kullanılarak (Şekil 2.17) iki farklı dalga boyundaki ışık, dönen bir ışık bölücü yardımı ile örnekle ard arda etkileştirilir. Bu tür çift ışık yollu spektrofotometrelere çift dalga boylu spektrofotometre adı verilir. [105,106].



Şekil 2.17 : Çift dalga boylu absorpsiyon spektrofotometresi.

Kimyasal tepkimelerde bazı kısa ömürlü ara ürünlerin spektrumlarının çok kısa bir süre içinde kaydedilmesi gerekir. Bu tür çalışmalarda kullanılan ve dalga boyunun çok hızlı tarandığı spektrofotometrelere hızlı taramalı spektrofotometreler denir. Spektrumun çok hızlı kaydedilmesi için hızlı tarama yerine, bir diyot dizisinin dedektör olarak kullanıldığı spektrofotometrelere de başvurulabilir. [105,106].

### 2.5.3 Fotometrenin kuralları (Lambert-Beer yasası)

Madde ile elektromanyetik ışınların etkileşimleri değişik yollarda olur; ışın saçılabilir, kırılabilir, soğurulabilir, enerjisi yeterli ise elektron koparabilir ya da soğurulan enerji başka bir enerji birimleriyle tekrar ortaya çıkar. Bir ışın geçirgen katmanlardan geçirilirse kimi frekanslarda şiddetin çok azaldığını görürüz. Bunun sonucu belli dalga boylarında sürekli soğurum oluşur. [108].

Soğurmanın nelere bağlı olduğunu matematiksel olarak veren yasa “Lambert-Beer yasası” olarak bilinir. Monokromatik ve  $I_0$  şiddetindeki bir ışın demeti, kalınlığı  $6\text{ cm}$  olan bir tüpte bulunan çözeltideki herhangi bir molekül tarafından absorplandığında şiddeti azalır ve tüpü  $I$  şiddetinde terk eder. Işımanın şiddetindeki bu azalmanın bir kısmı örnek kabında ortaya çıkan yansımalar veya çözeltide bulunabilecek asılı taneciklerin yol açtığı saçılmalar sonucu oluşur. Örnek kabına giren ve terk eden ışık demetinin logaritmalarının farkı, ışıkla etkileşen moleküllerin birim hacmindeki sayı ile yani derişim ile orantılıdır. [106].

$$\log(I_0/I) = \epsilon \cdot b \cdot c = A \quad (2.56)$$

Eşitlikte; derişim  $c$  (mol/L), örnek kabının kalınlığı  $b$  (cm), molar soğurum katsayısı  $\epsilon$  (L/mol cm),  $A$  ise absorbans adını alır. Derişimin gr/L olarak kullanılması halinde  $A$ 'yı  $c$ 'ye bağlayan eşitlikte katsayı  $a$  ile gösterilir (L/gr cm).  $a$  absorbans katsayısı adını alır.

Aynı bir ışın demetinin örnek kabını terk eden ve kaba giren ışık şiddetleri arasındaki oranına geçirgenlik denir ve T ile gösterilir.

Geçirgenlik ile absorbans arasında ise belirli bir ilişki bulunmaktadır.

$$A=a.b.c \quad (2.57)$$

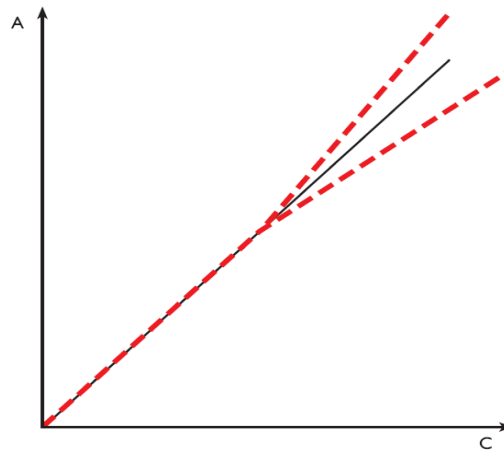
$$T= I / I_0= 10^{-\epsilon.b.c} \quad (2.58)$$

$$A= - \log T \quad (2.59)$$

Eşitliklerden de görüldüğü gibi absorbans ile derişim arasında doğrusal bir ilişki söz konusudur. Fakat çözelti derişimi 0,01M'dan daha büyükse tanecikler arası etkileşimler artar, bu da doğrusallıktan sapmaya neden olur. Diğer bir deyişle; Beer Lambert yasası geniş bir derişim aralığında geçerlidir. Absorpsiyon 0-1 aralığında olduğunda, absorbans (A) ile derişim (C) arasında doğrusal bir ilişki vardır, yani A-C grafiği bir doğru verir (Şekil 2.18). Absorbans 1'in üstüne çıktığında doğrudan pozitif veya negatif yönde sapmalar görülür. Beer-Lambert eşitliğinin geçerli olabilmesi yani; doğrusallığın sağlanabilmesi için; ışının monokromatik olması, çözeltinin homojen olması ve dışardan sisteme kaçak ışık gelmemesi gerekmektedir. Doğrusallıktan sapmanın diğer nedenleri arasında analitin ayrışması, çözücü ve çözeltide bulunan diğer türlerle birleşmesi de gelmektedir.

Eğer çözeltide birden çok absorbans yapan bileşen varsa; absorbans toplamsal bir değer olduğu için toplam absorbans çözeltide var olan bileşenlerin absorbansları toplamına eşit olur.

$$A= A_1+A_2+\dots+ A_n = \epsilon_1 b_1 c_1+ \epsilon_2 b_2 c_2+\dots+ \epsilon_n b_n c_n \quad (2.60)$$



Şekil 2.18 : Beer-Lambert yasasında doğru (-) ve doğrusallıktan sapma (---).



Elektromanyetik spektrumda farklı dalga boyuna ya da enerjiye sahip ışının, madde ile etkileşimi sonunda madde de birtakım değişikliklere neden olmaktadır. Bu enerjinin, molekülün elektronik geçişine neden olduğu bölgeye ultraviyole-görünür bölgesi denmektedir. Ultraviyole (UV veya Mor ötesi) ve görünür bölgeye (Vis) karşılık gelen elektromanyetik ışının enerjisi, maddenin bileşimindeki atomların bağ elektronlarının uyarılmasına neden olur. Bu uyarılma, temel haldeki titreşim ve dönme enerji seviyelerinden uyarılmış haldeki titreşim ve dönme enerji seviyelerine olacak şekilde gerçekleşir.

UV bölgesi, 10-200 nm aralığında uzak Ultraviyole (vakum bölgesi) ve 200-400 nm aralığında ise Ultraviyole (yakın Ultraviyole) olarak adlandırılır. Görünür bölge de 400-800 nm aralığında yer almaktadır.

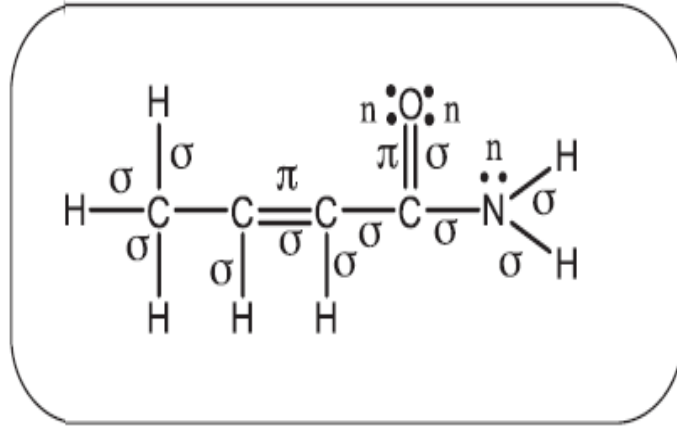
UV ve görünür bölgelerinin her ikisinde de elektromanyetik ışının, maddenin bileşimindeki atomların bağ elektronlarının uyarılmasına neden olduğundan dolayı bu iki bölge ayrı ayrı kullanılabilirdiği gibi her iki bölge birlikte de kullanılmaktadır. En yaygın olarak 190-900 nm arasındaki UV ve görünür bölge kullanılır. Ultraviyole bölgesindeki enerji, molekülde elektronik uyarıya neden olmakta ve bu uyarı ile elektronların temel enerji seviyesinden ( $E_0$ ) bir üst enerji seviyesine ( $E_1$ ) geçmesi gerçekleşmektedir.

Ultraviyole bölgesine karşılık gelen elektromanyetik ışın maddenin bileşimindeki atomların bağ elektronlarının uyarılmasına neden olduğundan dolayı ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi veya elektronik spektroskopi olarak da adlandırılır. [109].

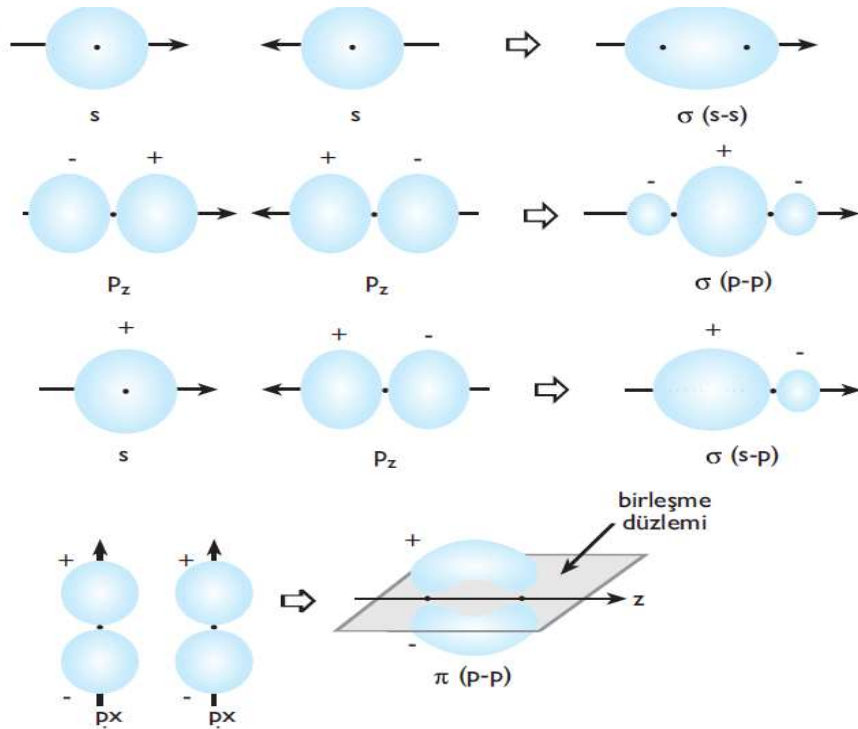
### **Ultraviyole ve görünür bölgede absorpsiyon. [109].**

Organik bileşiklerde absorpsiyon yapan türleri incelersek; organik bileşiklerdeki bağlar kovalent bağlardır ve bu kovalent bağları  $\sigma$  ve  $\pi$  türü bağlarıdır. Organik molekülde, tek bağlı bileşiklerde  $\sigma$  bağı, ikili ve üçlü bağlı bileşiklerde hem  $\sigma$  hem de  $\pi$  türü bağlar vardır. Birçok organik bileşik N, O, S, gibi hetero atom içerir. Bu atomlardaki elektronlardan bazıları ile  $\sigma$  ve  $\pi$  türü bağlar oluşurken, aynı zamanda bağ oluşumunda kullanılmayan ve atom üzerinde serbest olan elektronlar yani ortaklanmamış n elektronları bulunur. Ultraviyole ve görünür bölgedeki absorpsiyondan bu elektronlar sorumludur. Şekil 2.19'da absorpsiyondan sorumlu bu elektronların basit bir molekül üzerinde yerleşimi görülmektedir. Bağ oluşumunda

kullanılan atomik orbitallerin uç uca örtüşmeleri ile oluşan  $\sigma$  bağı ve bağ oluşumunda kullanılan atomik p orbitallerinin yan yana örtüşmeleri sonucu oluşan  $\pi$  bağı Şekil 2.20’de görülmektedir.



Şekil 2.19 : Ultraviyole ve görünür bölgedeki absorpsiyondan sorumlu elektronların basit bir molekül üzerinde gösterimi.

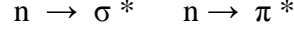


Şekil 2.20 : Bağ oluşumunda kullanılan atomik orbitallerin uç uca örtüşmeleri ile oluşan  $\sigma$  bağı ve bağ oluşumunda kullanılan atomik p orbitallerinin yan yana örtüşmeleri sonucu oluşan  $\pi$  bağı.

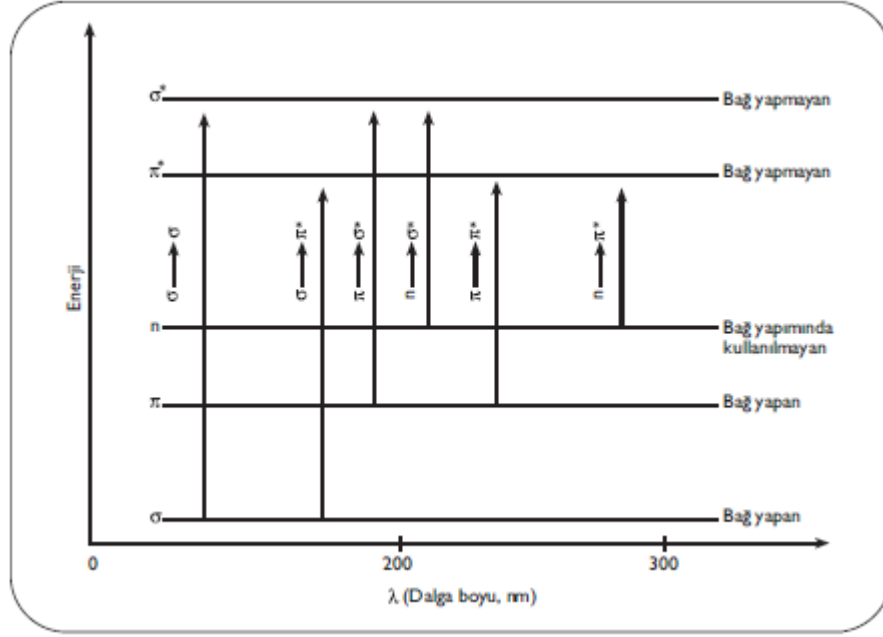
Ultraviyole ve görünür bölgede, bağ yapan  $\sigma$  ve  $\pi$  elektronları enerji absorplayarak karşıt bağ yapan  $\sigma^*$  ve  $\pi^*$  enerji seviyelerine uyarılırlar.



Bağ yapmamış n elektronlarının uyarılmış durumda karşılığı yoktur. n elektronları enerji absorplayarak karşıt bağ yapan  $\sigma^*$  ve  $\pi^*$  enerji seviyelerine uyarılırlar.



Bunun dışında değişik olası absorpsiyonlar vardır, fakat bu geçişlerin pek bir önemi yoktur. Şekil 2.21'de bu geçişlerin enerji seviyelerini de içerecek şekilde gösterimi yer almaktadır.



Şekil 2.21 : Ultraviyole ve görünür bölgedeki absorpsiyon türleri.

#### 2.5.4 Spektrofotometre cihazının kısımları

UV-görünür bölge absorpsiyon ölçme cihazının başlıca kısımları şunlardır;

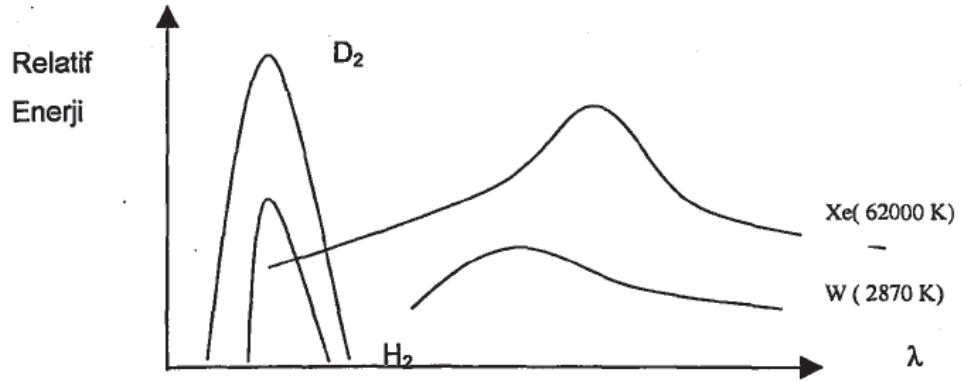
- 1) Işın kaynağı
- 2) Işın kaynağından gelen ışınları dalga boyuna göre ayıran cihaz. (Monokromatör)
- 3) Çözelti ve çözücüü koymaya yarayan şeffaf kaplar ve bu kapları hareket ettiren düzenek.
- 4) Işın enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren dedektör denen bir cihaz.
- 5) Dedektörde dönüştürülen enerjinin şiddetini gösteren bir sinyal cihazı. (Şekil 2.22).



Şekil 2.22 : Bir spektrofotometrenin temel bileşenleri.

### Işık kaynağı

UV ve görünür bölgede  $D_2$ ,  $H_2$ , W ve Xe gibi sürekli ışık kaynakları kullanılır. Şekil 2.23'te en yaygın olarak kullanılan bu dört lambanın yaydığı ışığın spektrumları görülmektedir.



Şekil 2.23 :  $D_2$ , W,  $H_2$  ve Xe lambalarının yaydıkları ışımın spektrumları. [106].

Tungsten flaman lambası görünür ve yakın IR bölgede ışık yayar. Elektrik akımıyla ısıtılan tungstenden yayılan bu ışık, siyah cisim ışınması olup 320 nm ile 3000 nm arasındaki bölgeyi kapsar. 3000 K' de çalışılan bir tungsten lambasının yaydığı enerjinin ancak %15'i görünür bölgededir. UV bölgede en çok kullanılan lambalar  $H_2$  veya  $D_2$  elektriksel boşalım lambalarıdır. Düşük basınçta (5 mmHg)  $H_2$  ve  $D_2$  gazı içeren bu lambalarda 40 voltluk doğru akım uygulanarak elektriksel boşalım elde edilir. Bu lambalar 180 nm ile 380 nm arasında ışık yayar. Daha pahalı ve daha uzun ömürlü olan döteryum lambasının yaydığı ışımın şiddeti hidrojen lambasına göre çok daha fazladır. [106].

### Işın dedektörü

Maddenin ışığı absorplayıp absorplamadığını anlamak için ışık kaynağından gelen ışığın şiddetinin ölçülmesi amacıyla spektrofotometrelerde kullanılan bileşene 'dedektör' adı verilir. Bir dedektörün ışığa karşı duyanı olması, ışık şiddetiyle doğru orantılı bir sinyal üretmesi, üzerine düşen ışığa cevap verme yani sinyal üretme

süresinin kısa olması, kararlı olması ve üretilen elektriksel sinyalin yardımcı devrelerle çoğaltılabilmesi istenir. [106].

UV ve görünür bölgede kullanılabilen üç tür dedektör vardır. Bunlar fotovolttaik veya fotoiletken dedektör, fototüpler ve fotokatlandırıcı tüplerdir.

### **Örnek kapları**

Bunlara cell ya da küvet denir. Spektrofotometrede örnek kapları cam, silis, plastik ve silikatlardan yapılırlar. Örnek kaplarının kullanım alanları şöyle özetlenebilir:

Cam Kaplar: Görünür bölgede

Silis Kaplar: UV-görünür ve IR

Plastik Kaplar: Görünür bölgede

Çözücü ve çözeltilerin kondukları kapların her bakımdan birbirinin aynı olması gerekir. Aksi halde büyük hatalar oluşur. Kaplar neden yapılmış olursa olsun üzerinde kir, leke, çizik, çatlak bulunmamalıdır. [105,108].

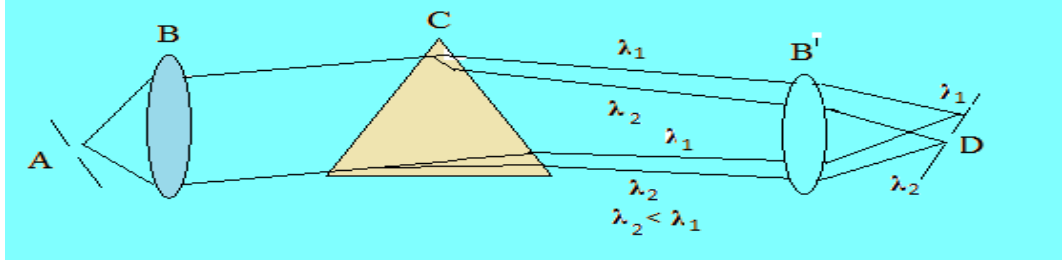
### **Monokramatörler**

Absorbansın ölçülmesi sırasında ışık kaynağından gelen polikromatik ışıktan tek bir dalga boyunda ışık seçilerek örneğe gönderilir. Polikromatik ışıktan monokromatik ışık elde edilmesini gerçekleştiren düzeneğe monokramatör denir.

Bir monokramatör başlıca üç kısımdan oluşur. [105].

1. Işın demetinin giriş ve çıkış aralıkları (A ve D)
2. Mercek sistemi (B ve B')
3. Gelen ışını tek dalga boylu demetlere ayırmaya yarayan prizma veya optik ağı (C)

Giriş aralığında (silitten, A) monokramatöre giren ışın B merceği tarafından paralel hale getirilerek prizmaya gönderilir. Prizmada dalga boylarına ayrılan ışınlar ikinci bir mercek (B') yardımıyla toplanarak konkav bir ayna üzerinde bulunan küçük aralığa oradan da çözeltili üzerine düşürülür. Prizmanın hafif döndürülmesi sonucu tek dalga boylu ışın demetleri sırasıyla D çıkış aralığına (silite) rastlanır. A ve D aralıkları B ve B' merceklerinin odak noktalarıdır. (Şekil 2.24).

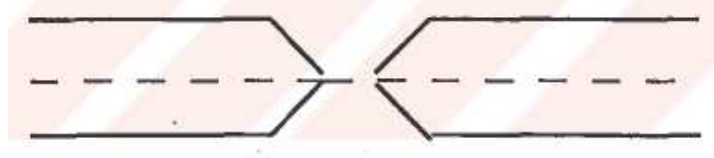


Şekil 2.24 : Prizmalı bir monokromatör ( $\lambda_2 < \lambda_1$ ), A giriş aralığı, C prizma, D çıkış aralığı. [106].

### Silit aralığı

Monokromatörlerin en önemli kısımlarından biridir. Silit, ışın demetine yol veren ve ayarlanabilir bir aralıktır. (Şekil 2.25).

Karşı karşıya gelen metal uçlarının çok iyi işlenmesi ve birbirine paralel olması gerekir. Bir monokromatörde giriş ve çıkış olmak üzere iki tane silit vardır. Bunlar uyumlu olarak çalışırlar. Işık kaynağından aydınlatılan giriş siliti bir ışık kaynağı gibi hareket eder ve görüntüsü aynen çıkış siliti üzerine düşer. Giriş silitini aydınlatan ışık kaynağı değişik birkaç dalga boyunda ışın içeriyorsa bu ışınlar ayrı ayrı çıkış silitine gelir ve onun aralığını aydınlatır. Giriş ve çıkış silitleri aynı ise monokromatör sisteminin belirli pozisyonlarında, çıkış silit aralığı farklı renkte ışınlarla doldurulur. [105].



Şekil 2.25 : Bir slitin kesiti.

### Filtreler

Işığın ince bir geçirgen maddeden geçmesi sonucu girişim olayının ortaya çıktığı ve belli bir geliş açısı için belli dalga boylarındaki ışığı kuvvetlendirici girişime uğradığı görülür. Bu tür girişim olayından filtre yapımında yararlanır ve ışığın geliş açısına ve filtrenin kalınlığına göre değişen dalga boyları karşı tarafa geçer. Bu girişim filtresinin kalınlığı filtre boyunca düzgün olarak değiştirilirse her dalga boyundaki ışık farklı kalınlıklarda girişime uğrayacağından filtre boyunca değişik dalga boylarındaki ışık karşı tarafta gözlenir. İnce bir aralık filtre boyunca uygun bir yere yerleştirilerek istenilen dalga boyundaki ışık seçilir. [106].

### 3. MATERYAL VE METOT

#### 3.1 Materyal ve Çözeltiler

##### Bakır elementi için

**Stok bakır çözeltisi:** 0,2 g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 'ın 250 mL'ye suyla tamamlanması ile hazırlanan 200 ppm derişimli bakır çözeltisidir. Deneylerde kullanılan değişik derişimlerde ve pH'larda bakır çözeltileri bu stok çözeltilerden seyreltilerek hazırlanmıştır.

**Stok D2EHPA çözeltisi:** Yoğunluğu 0,965 g/mL olan %97'lik (Di-(2- etilhekzil)fosforikasit) D2EHPA'dan 0,25 mL alınarak kerosen ile 250 mL'ye tamamlanarak hazırlanmıştır. (TBP ile kullanıldığında) ( $2,9 \cdot 10^{-3}\text{M}$  250mL). Tek başına kullanıldığında ise  $2,32 \cdot 10^{-3}\text{M}$  olarak alınmıştır. Hazırlanan D2EHPA çözeltisi sulu fazdan organik faza bakırın ekstraksiyonunda kullanılmıştır.

**Stok TBP çözeltisi:** Yoğunluğu 0,97 g/mL olan %99'luk (Tri bütül fosfat) TBP'den 0,25 mL alınarak kerosen ile 250 mL'ye tamamlanarak hazırlanmıştır. ( $3,6 \cdot 10^{-3}\text{M}$  250mL).

**1,5M Sülfürük asit çözeltisi:** Yoğunluğu 1,84 g/mL olan kütlece 96'luk  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (18M) çözeltisinden 20,8 mL alınıp saf su ile 250 mL'ye tamamlanarak hazırlanmıştır.

**0,1M Asetik asit çözeltisi:** Yoğunluğu 1,05 g/mL olan kütlece %100'lük  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (17,49M) çözeltisinden 0,29mL alınıp saf su ile 50 mL'ye tamamlanarak hazırlanmıştır.

**0,1M Sodyum asetat çözeltisi:** 0,68 g  $\text{CH}_3\text{COONa}$  saf su ile 50 mL'ye tamamlanarak hazırlanmıştır.

**Tiyosemikarbazit çözeltisi:** 0,1g tiyosemikarbazit (0,022M) metanol ile 50 mL'ye tamamlanarak hazırlanmıştır. Bu çözelti bakırın iyonlarının spektrofotometrik olarak tayininde kullanılmıştır.

### **Kadmiyum elementi için**

**Stok kadmiyum çözeltisi:** 0,343g  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 'ın 250 mL'ye suyla tamamlanması ile hazırlanan 500 ppm derişimli kadmiyum çözeltisidir. Deneylerde kullanılan değişik derişimlerde ve pH'larda kadmiyum çözeltileri bu stok çözeltiliden seyreltilerek hazırlanmıştır.

**0,007M TOA(tri-n-oktilamin) çözeltisi:** Yoğunluğu 0,81 g/mL olan %93'lük trioktilamin (TOA) (2,13M) 8,2mL alınarak kerosen ile 250 mL'ye tamamlanarak hazırlanmıştır. Hazırlanan TOA çözeltisi sulu fazdan organik faza kadmiyumun ekstraksiyonunda kullanılmıştır.

**0,1M Hidroklorik asit çözeltisi:** Yoğunluğu 1,19 g/mL olan kütlece 37'lik HCl'den(12,08M) 0,8mL alınarak saf su ile 100 mL'ye tamamlanarak hazırlanmıştır.

**0,4M Sodyum klorür çözeltisi:** 2,34 g NaCl saf su ile 100 mL'ye tamamlanarak hazırlanmıştır.

**0,5M Amonyum asetat çözeltisi:** 3,854 g  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  saf su ile 100 mL'ye tamamlanarak hazırlanmıştır.

**3M NaOH çözeltisi:** 12g NaOH tartılıp saf su ile 100 mL'ye tamamlanarak hazırlanmıştır.

**Ditizon çözeltisi:** 0,013g ditizon ( $2 \times 10^{-4}\text{M}$ ) tartılıp, üzerine 100 mL 3M'lık NaOH çözeltisinden ve 5 mL ticari ismi NP10 olan naniyonik çözeltisinden konularak 250 mL'ye saf su ile seyreltildi. Bu çözelti Cd(II) iyonlarının spektrofotometrik olarak tayininde kullanılmıştır.

### **3.2 Kullanılan Cihazlar**

**Kreostat cihazı:** Deneylerimizde sıcaklığın sabitliğini korumak amacıyla Wise Circu-WCR-P8 model kreostat cihazı kullanılmıştır. (Resim 3.1).



Resim 3.1 : Kreostat cihazı.



**UV Spektrofotometresi:** Deneysel çalışmalarımızda sulu çözelti ortamındaki kadmiyum ve bakır iyonlarının derişimini belirlemede Shimadzu UV-1201V model spektrofotometresi kullanılmıştır. (Resim 3.2).



Resim 3.2 : Uv spektrofotometri cihazı.

**pH metre:** Çalışma ortamımızdaki pH belirlemesi ve pH değişiminin görölmesinde WTW marka Microprocessor pH metresi kullanılmıştır. (Resim 3.3).



Resim 3.3 : pH metre cihazı.

**Peristaltik pompa:** Deney sırasında organik fazı üst kısımdan alıp sulu fazın içinden geçirmek için gereken akıyı ve basma kuvvetini sağlamak için BT30-2J (YZ1515X başlıklı) marka peristaltik pompa cihazı kullanılmıştır. (Resim 3.4).

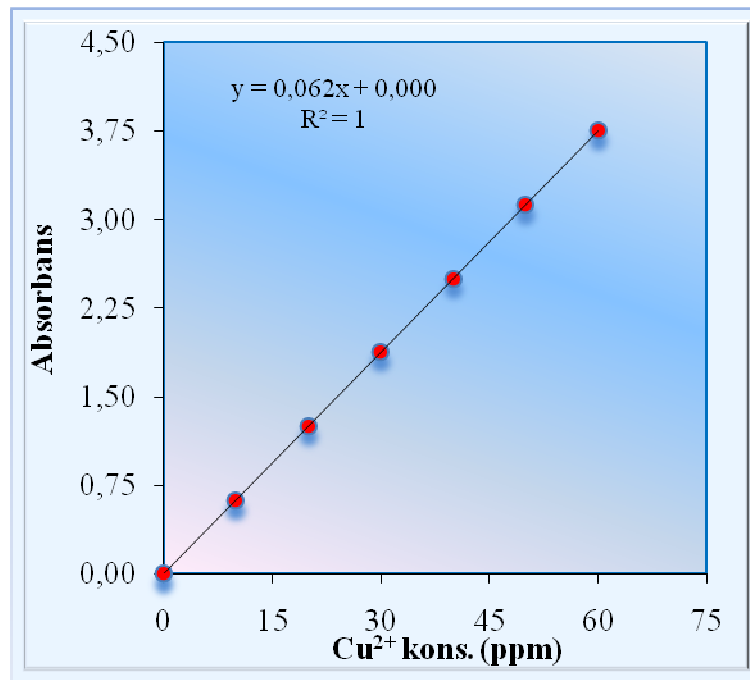


Resim 3.4 : Peristaltik pompa cihazı.

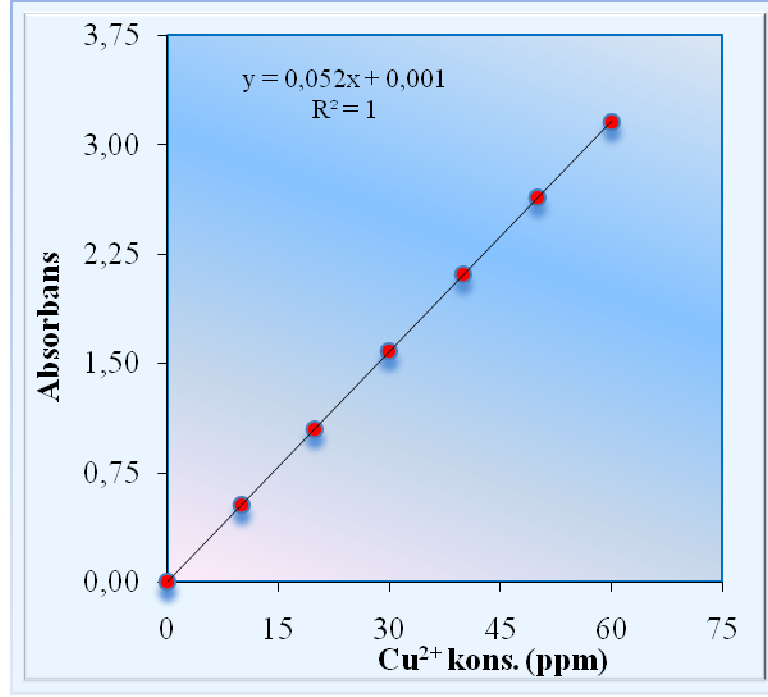
### 3.3 Deneysel Yöntemler

#### 3.3.1 Cu(II) iyonunun spektrofotometrik tayini

Seyreltik sulu ortamdaki bakırın kantitatif analizinde tiyosemikarbazit yöntemi kullanılarak kantitatif analiz yapılmıştır. Bu yöntemin esası, donör fazdaki bakırın organik faza ve organik fazdan tekrar akseptör faza geçtikten sonra sulu fazlardaki bakır iyonlarının tiyosemikarbazit reaktifi ile görünür bölgede absorplama yapabilen kompleks bir yapıya dönüştürmektir. Bakır iyonlarının spektroskopik tayini için değişen konsantrasyonlardaki çözeltileri hazırlanmış ve bu çözeltilerden ayrı ayrı 0,5 mL alınarak bir tüp içine konulmuş bu çözelti üzerine 0,5 mL tiyosemikarbazit çözeltisi ve 4 mL saf su eklenerek hazırlanan karışım çalkalanmış ve takiben 10 dk kadar bir süre beklenilmiştir. Değişik konsantrasyonlardaki bakır çözeltileri spektrofotometre cihazında 200 ile 700 nm dalga boyu taraması yapılarak maksimum absorbans değeri 357 nm olarak bulunmuştur. Konsantrasyona karşı elde edilen absorbans değerleri donör ve akseptör faz için yapılan kalibrasyon grafikleri Şekil 3.1 ve Şekil 3.2’de verilmiştir.



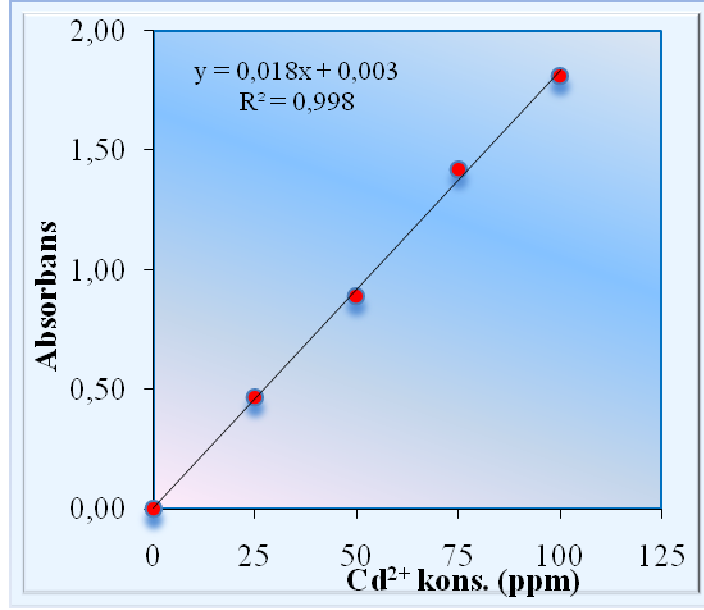
Şekil 3.1 : Donör fazdaki Cu<sup>2+</sup> iyonlarının belirlenmesinde kullanılan konsantrasyona karşı absorbans değerlerinin değişim grafiği.



Şekil 3.2 : Akseptör fazdaki Cu<sup>2+</sup> iyonlarının belirlenmesinde kullanılan konsantrasyona karşı absorbans değerlerinin değişim grafiği.

### 3.3.2 Cd(II) iyonunun spektrofotometrik tayini

Seyreltik sulu ortamdaki kadmiyumun kantitatif analizinde ditizon yöntemi kullanılarak kantitatif analiz yapılmıştır. Bu yöntemin de esası, donör fazdaki kadmiyumun organik faza ve organik fazdan tekrar akseptör faza geçtikten sonra sulu fazlardaki kadmiyum iyonlarının ditizon reaktifi ile görünür bölgede absorplama yapabilen kompleks bir yapıya dönüştürmektir. Kadmiyum iyonlarının spektroskopik tayini için değişen konsantrasyonlardaki çözeltileri hazırlanmış ve bu çözeltilerden ayrı ayrı 0,5 mL alınarak bir tüp içine konulmuş bu çözelti üzerine 4 mL ditizon çözeltisi ve 5 mL saf su eklenerek hazırlanan karışım çalkalanmış ve takiben 5 dk kadar bir süre beklenilmiştir. Değişik konsantrasyonlardaki kadmiyum çözeltileri spektrofotometre cihazında 200 ile 700 nm dalga boyu taraması yapılarak maksimum absorbans değeri 573 nm olarak bulunmuştur. Konsantrasyona karşı elde edilen absorbans değerleri donör ve akseptör faz için yapılan kalibrasyon grafiği Şekil 3.3'te verilmiştir.



Şekil 3.3 : Donör ve akseptör fazdaki Cd<sup>2+</sup> iyonlarının belirlenmesinde kullanılan konsantrasyona karşı absorbans değerlerinin değişim grafiği.

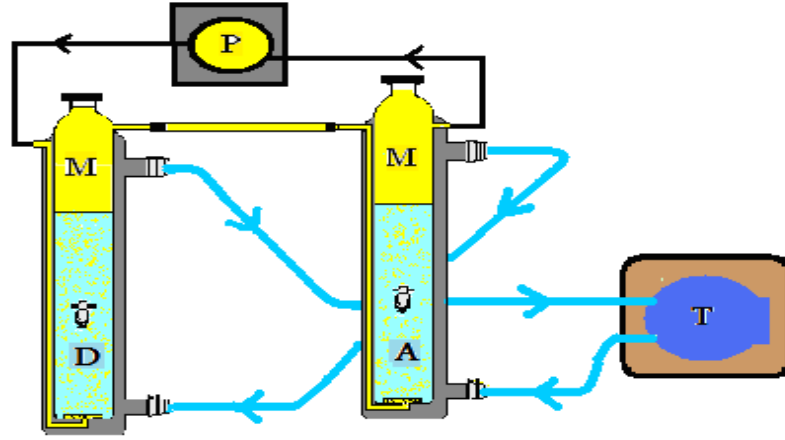
### 3.3.3 Kullanılan sistem

Pamukkale Üniversitesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Prof. Dr. Halil Cetişli ve Yrd. Doç. Dr. Ramazan Donat tarafından sürekli ekstraksiyon sistemi geliştirilmiş ve imalatı yapılmıştır. Deneylerde imalatı yapılan bu sistem kullanılmıştır. Bakır ve kadmiyumun sürekli ekstraksiyonu için yapılan deneylerde kullanılan bu reaktörler Şekil 3.4’te verilmiştir.

Şekle 3.4’e göre; soldaki reaktör bakır veya kadmiyumun ilk bulunduğu sulu çözelti ortamı olup donör faz, sağdaki reaktör ise bakır veya kadmiyumun elüsyonu gerçekleştirilen akseptör faz, iki reaktörün üst bölümleri ile bağlantı elemanlarında organik çözücüde çözülmüş reaktif bulunmaktadır ki sadece organik faz olarak tanımlanmaktadır.

Programlanan sabit sıcaklıkta çalışabilmek için sirkülasyonlu sabit sıcaklık su banyosundan alınan akışkan tüm reaktör sisteminde belirlenen bir debide dolaştırılmaktadır. Mekanik karıştırıcının bertaraf edilmesi için ve damlacıkların daha homojen dağılmasını sağlamak için reaktörlerin tabanında poröz cam kullanılması uygun görülerek sistem geliştirilmiştir. Tabanında poröz cam gözenek boyut numarası 0 (160-250µm), 1 (100-160µm) ve 2 (40-100µm) olan reaktör sistemleri ayrı ayrı imal ettirilmiştir ve denenmiştir. Poröz cam gözenek boyutunun 1 ve 2 olması durumunda sulu fazdaki damlacıkların uzun süre kalmasına ve organik

faza geçişine neden olduğu gözlenmiştir. Bu yüzden 0 gözenek boyutlu poröz cam tabanlı reaktörler ile deneyler sürdürülmüştür.



Şekil 3.4 : Deneysel çalışmalarda kullanılan sıvı membran düzeneği.

(M: Organik faz, D: Donör faz, A: Akseptör faz, P: Pompa, T: Termostat)

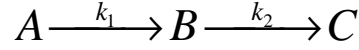
Tüm deneysel çalışmamızda bu sistem kullanılarak bakır ve kadmiyum iyonlarının transportu gerçekleştirilmiştir. Çalışma başlangıç anına göre belirlenen süreler sonunda donör, organik veya akseptör fazdan alınan örnekler bir önceki bölümde açıklandığı gibi analiz edilmiş; donör, akseptör ve organik fazdaki bakır veya kadmiyum metal iyonları derişimleri belirlenmiştir. Resim 3.5'te yukarıda şematik olarak resmedilen deney düzeneğinin bir fotoğrafı görülmektedir.



Resim 3.5 : Sürekli ekstraksiyon sistemi.

### 3.4 Kinetik Hesaplamalar

Ekstraksiyon kinetiği grafiklerine göre fazlardaki reaktif derişimlerinin zamanla değişimi ard arda gerçekleşen 1. mertebe tepkime modeline benzemektedir. Bu model deneylerimize uyarlandığında,



A donör, B organik ve C de akseptör fazdaki reaktif derişimini simgelemektedir.  $k_1$  ve  $k_2$  reaksiyon hız sabitleridir.

Tüm deney sonuçları için donör fazda belirlenen reaktif derişimleri kullanılarak zamana karşı  $\ln(C_o/C_e)$  değişim grafikleri oluşturulmuştur.  $C_o$  bakır veya kadmiyumun başlangıç konsantrasyonunu,  $C_e$  ise herhangi bir t anındaki konsantrasyonunu sembolize etmektedir. Bu grafiğın eğimi  $k_1$  reaksiyon hız sabitini vermektedir. Ayrıca gerçekleştirilen her deney için zamana karşılık donör, organik ve akseptör fazlardaki bakır veya kadmiyum derişimleri grafiğe geçirilmiş,  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $t_{Bmax}$  ve  $C_{Bmax}$  değerleri hesaplanmıştır.  $t_{max}$  B'nin maksimum derişime ulaştığı süre ve  $C_{Bmax}$  da B'nin ulaştığı maksimum derişimi sembolize etmektedir.  $k_2$ ,  $t_{Bmax}$  ve  $C_{Bmax}$  değerleri 3.1, 3.2 ve 3.3 formülleri yardımı ile hesaplanmıştır.

$$t_{Bmax} = \frac{\ln(k_1 / k_2)}{k_1 - k_2} \quad (3.1)$$

$$C_{Bmax} = C_o \left( \frac{k_2}{k_1} \right)^{\frac{k_2}{k_1 - k_2}} \quad (3.2)$$

$$k_2 = \frac{-\ln\left(\frac{C_{Bmax}}{C_{Ao}}\right)}{t_{Bmax}} \quad (3.3)$$

Ayrıca her bir deney için,  $k_1$  ve  $k_2$  reaksiyon hız sabitlerine bağlı olarak sırasıyla, membran giriş ( $J_d^{max}$ ) ve membrandan çıkış ( $J_a^{max}$ ) hızları sırasıyla 3.4 ve 3.5 formülleri yardımıyla hesaplanmıştır.

$$J_d^{max} = \frac{dR_d}{dt} \Big|_{max} = -k_1 \left( \frac{k_1}{k_2} \right)^{-k_1/(k_1 - k_2)} \quad (3.4)$$

$$J_a^{max} = \frac{dR_a}{dt} \Big|_{max} = k_2 \left( \frac{k_1}{k_2} \right)^{-k_2/(k_1 - k_2)} \quad (3.5)$$

## 4. DENEYSEL KISIM BULGULAR

### 4.1 Donör Fazdaki Cd(II) ve Cu(II) İyonlarının Organik Faza Taşınmasında Kullanılacak Taşıyıcı Ligantların Seçimi

Literatürde yer alan mevcut bilgiler ışığında donör fazdan organik faza metal iyonların taşınmasında taşıyıcı ligand olarak, TOPO (tri-n-oktil fosfinoksit), TBP(tri-bütül fosfat), D2EHPA(di (2-etil hekzil) fosfat), TOA (tri-oktil amin) vb. ligantların kullanıldığı görülmektedir. [30,110,111].

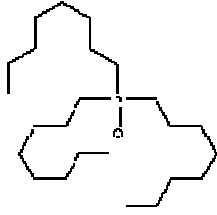
Bu ligandların bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 4.1’de, yapıları Şekil 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1 : Bazı organik ligantların fiziksel ve kimyasal özellikleri. [112].

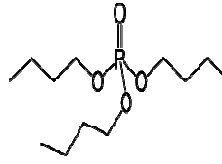
Taşıyıcı Ligant	TOPO	TBP	D2EHPA	TOA	ALİQUAT 336
Mol. Formülü	C <sub>24</sub> H <sub>51</sub> OP	C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> O <sub>4</sub> P	C <sub>16</sub> H <sub>35</sub> O <sub>4</sub> P	C <sub>24</sub> H <sub>51</sub> N	C <sub>25</sub> H <sub>54</sub> CIN
Mol. Küt.(g/mol)	386,63	266,31	322,42	353,67	404,16
E. Noktası (°C)	50-52	-79	-60	34	-20
K. Noktası(°C)	201-202 (2mmHg)	289	48 (2mmHg)	164-168 (0,7mmHg)	240
Yoğunluk (g/mL)	0,88	0,979(25°C)	0,965(25°C)	0,810(20°C)	0,884
Çözünürlük(g/100mL su)	Çözünmez	0,6	Az çözünür	-	-

Sıvı membran proseslerinde ekstraktant ve sıyırıcının seçimi en önemli konulardan biridir. D2EHPA, TOPO, Aliquat 336 ve TOA ekstraktantları kadmiyum ve bakır(II) iyonlarının ekstraksiyonu için sıklıkla tercih edilen ekstraktantlardır. Deneysel ön çalışmalarımızda Tablo ve Şekil 4.1’de verilen taşıyıcı ligantlar ile her bir metal iyonu için çalışılmış ve en uygun taşıyıcı ligant seçimi yapılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalarımızda en olumlu sonuçlar kadmiyum ve bakır için sırasıyla taşıyıcı ligant türleri TOA ve D2EHPA, TBP bulunmuştur. Ayrıca bakır iyonu için

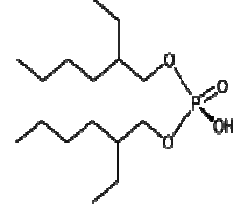
taşıyıcı ligant olarak kerosen içinde belirli konsantrasyonlarda TBP ve D2EHPA çözüldürülerek bu ikili karışım kullanılmıştır.



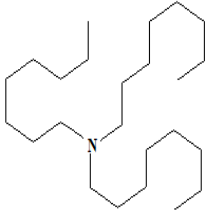
a) tri-n-oktil  
fosfinoksit



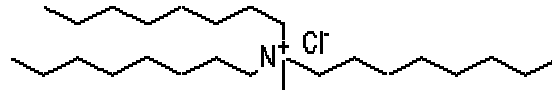
b) tri-bütil fosfat



c) di (2-etil hekzil)  
fosfat



d) trioktilamin



e) N-Metil-N, N-dioktiloktan-1-amonyum klorit

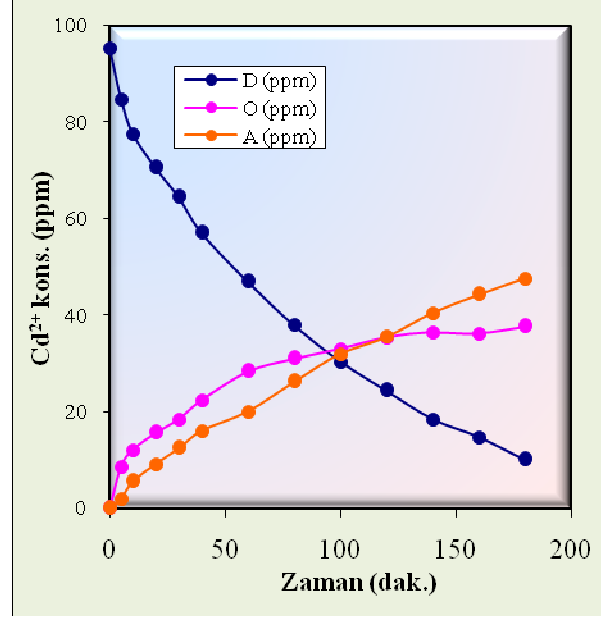
Şekil 4.1 : Taşıyıcı ligant olarak kullanılan bazı organik bileşiklerin yapıları.

Sürekli ekstraksiyon sistemi ile kadmiyum iyonlarının Aliquat 336 taşıyıcısı ile ekstraksiyon çalışmalarına ilişkin deneysel veriler Tablo 4.2 ve Şekil 4.2’de verilmiştir. Tablo 4.2 ve Şekil 4.2’den görüldüğü üzere taşıyıcı ligandın kadmiyum iyonlarını donör fazdan organik faza alımı yine organik fazdan kadmiyum iyonlarını akseptör faza bırakma hızı ve süresi çok uzun gerçekleşmektedir. Kadmiyum iyonlarının taşınımına ilişkin ekstraksiyon işleminin çok uzun sürmesi, organik fazdaki Aliquat 336 derişiminin daha fazla olmasını gerektirmesi ve geri alım reaktif seçimi için fazla sayıda deneysel işlemlere ihtiyaç duyulması nedeniyle çalışılmamasına karar verilmiştir. Endüstriyel uygulamalarda daha az taşıyıcı ligant ile daha kısa sürede ekstraksiyon işlemlere ihtiyaç duyulduğundan deneysel çalışmalarımızda diğer ligant taşıyıcılarla çalışılmış ve elde edilen sonuçlar bu bölümün konu başlıklarının altında verilmiştir.



Tablo 4.2 : Aliquat 336 ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, kadmiyum iyonunun taşınımına ilişkin veriler.

t	D (ppm)	O (ppm)	A (ppm)
0	95,30	0,00	0,00
5	84,76	8,57	1,97
10	77,60	12,12	5,58
20	70,49	15,62	9,18
30	64,43	18,46	12,41
40	56,94	22,34	16,01
60	46,94	28,35	20,00
80	37,98	31,03	26,29
100	30,39	33,00	31,92
120	24,37	35,35	35,58
140	18,42	36,44	40,44
160	14,76	36,22	44,32
180	10,11	37,59	47,60



Şekil 4.2 : Aliquat 336 ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, kadmiyum iyonunun taşınımına ilişkin değişim grafiği (T: 25°C, 125 rpm, V<sub>aks</sub>=V<sub>dönör</sub>: 100mL, V<sub>org</sub>: 90 mL, donör faz derişimi: 1M NaCl +100 ppm Cd<sup>2+</sup>, akseptör faz derişimi: 0,5M CH<sub>3</sub>COONa ve 0,25M NH<sub>4</sub>Cl).

## 4.2 Cu(II) İyonları İçin Sürekli Ekstraksiyon Bulguları

Sürekli ekstraksiyon çalışmaları boyunca her iki faz için (donör ve akseptör) ikili reaktör sistemi kullanılmıştır. Belirlenen süreler sonunda donör ve akseptör fazdan alınan numuneler spektrofotometrik olarak analiz edilmiş; donör, akseptör ve organik fazdaki Cu(II) iyonlarının derişimleri belirlenmiştir.

### 4.2.1 TBP +D2EHPA ile yapılan sürekli ekstraksiyon çalışmaları

Cu(II) iyonlarının sıvı membran düzeneği ile ekstraksiyonunda, donör faz olarak Cu(II) çözeltisi, akseptör faz olarak H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi ve organik faz olarak da kerosenle seyreltilmiş D2EHPA+TBP çözeltisi kullanılıp ortam sıcaklığının etkisi incelenmiştir.

#### 4.2.1.1 Ortam sıcaklığının etkisi

Ortam sıcaklığının etkisi incelenirken; donör ve akseptör faz hacimleri 100 mL, donör fazın pH'ı 4,4, organik faz hacmi 90 mL, organik fazdaki D2EHPA ve TBP(faz düzenleyicisi) derişimi sırasıyla  $2,9 \times 10^{-3}$ ,  $3,6 \times 10^{-3}$  mol/L ve peristaltik pompanın çözelti aktarım hızı 125 mL/dk olarak sabit tutulmuştur. Dört farklı sıcaklık için (293,15, 298,15, 303,15, 308,15K) sulu ve organik fazlardaki Cu(II) iyonlarının konsantrasyonlarının zamanla değişimi incelenmiştir. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylerden elde edilen veriler kullanılarak, oluşturulan Tablo 4.3'te, her üç fazdaki bakırın zamanla değişim değerleri görölmektedir. Şekil 4.3'te ise farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler için üç fazdaki Cu(II) iyonlarının derişimlerinin değişiminin zamana karşı oluşturulan grafikleri verilmiştir.

Tablo 4.3 ve Şekil 4.3'ten görüldüğü üzere çalışılan dört sıcaklık (293,15, 298,15, 303,15 ve 308,15K) için Cu(II) iyonlarının donör fazdan akseptör faza transport verimleri sırasıyla %98,72, %99,85, %99,74 ve %99,49 olarak bulunmuştur. D2EHPA ve TBP ile farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen sürekli ekstraksiyon çalışmalarında ekstraksiyon verimlerinin sıralaması  $298,15 > 303,15 > 308,15 > 293,15K$  şeklindedir. Yapılan çalışmalarda sıcaklık arttıkça ekstraksiyon veriminin azaldığı (293,15K hariç) görölmektedir.

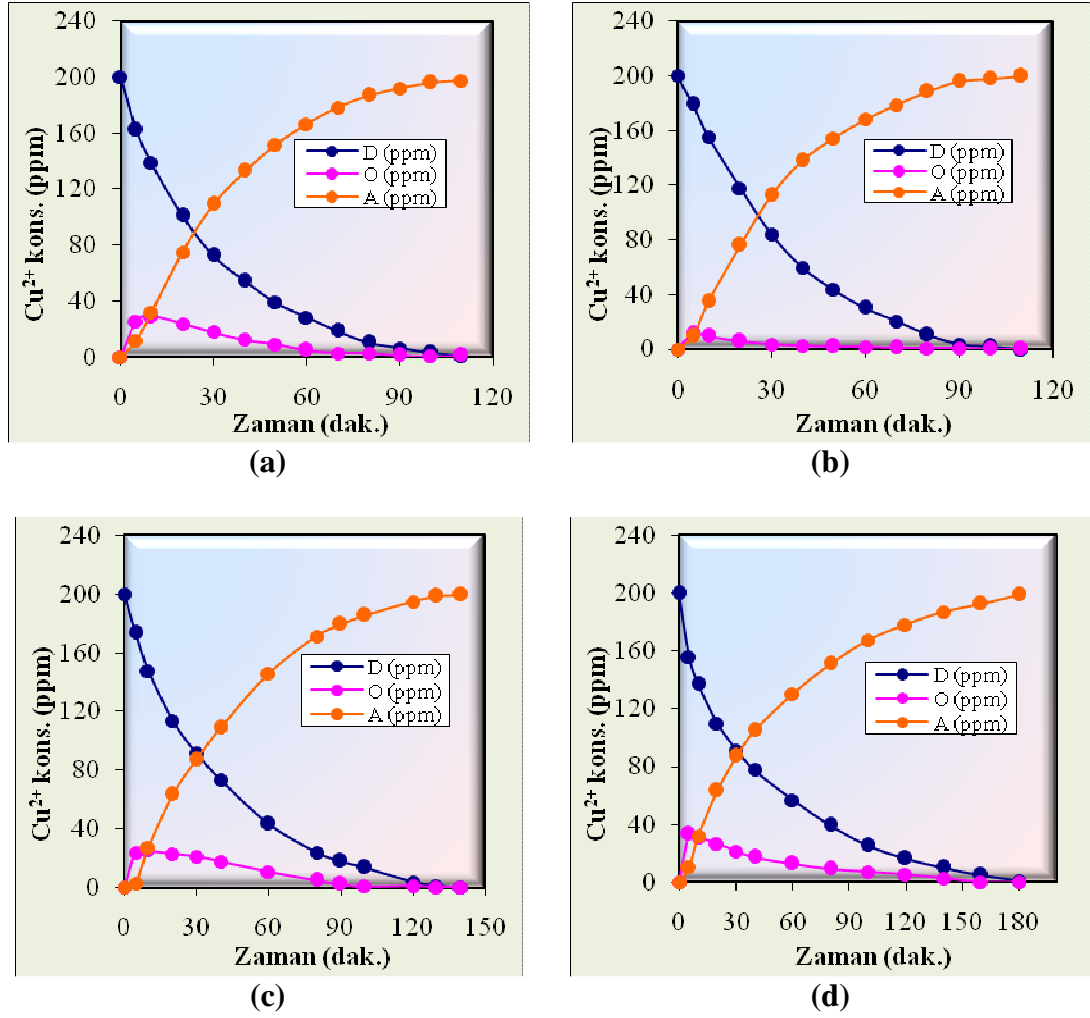
Siu Hua Chang vd. (2011), tarafından yapılan çalışmalarda da bakır iyonlarının sıcaklık arttıkça geri alım verimlerinin düştüğü gözlenmiştir. [113].

Bazı araştırmacılar tarafından farklı metal iyonlarının ekstraksiyonunda, sıcaklık arttıkça geri alım verimlerinin düştüğü tespit edilmiştir. [114,115].

Sürekli ekstraksiyon sisteminde düşük sıcaklıklarda çalışmak istenmeyen köpürme problemlerini de beraberinde getirmektedir. Çünkü köpürme ile sistem flotasyon (yüzdürme) sistemi gibi davranmaktadır. Köpürme olayı arttığında sistem durdurulmuş ve fazların birbirinden ayrılması için bir süre beklenilmiştir. Bu bekleme sürecinde gerek donör fazdan organik faza gerekse organik fazdan akseptör faza bakır iyonlarının geçişi devam ettiğinden olumsuz sonuçlar ortaya çıkmaktadır. Bu süreçte fazların birbirleriyle temasının ve dolayısıyla metal iyonlarının geçişinin devam ediyor olması verilerde birtakım sapmalar oluşturmaktadır. Bu sonuçlara göre TBP+D2EHPA ile sürekli ekstraksiyon sisteminde en yüksek verim sıcaklığın 298,15K olarak seçilmesi ile ortaya çıkmaktadır.

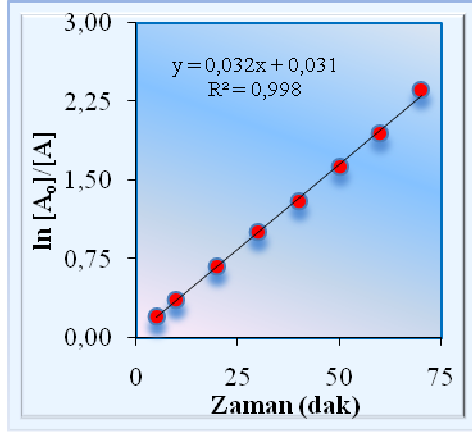
Tablo 4.3 : D2EHPA ve TBP ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, fazlardaki bakır derişiminin farklı sıcaklıklarda zamanla değişim değerleri.

T=293,15K				T=298,15K			
t(dk)	D (ppm)	O (ppm)	A (ppm)	t(dk)	D (ppm)	O (ppm)	A (ppm)
0	199,91	0,00	0,00	0	199,91	0,00	0,00
5	162,19	25,81	11,99	5	178,91	11,32	9,68
10	138,67	29,18	32,14	10	155,39	9,74	34,78
20	101,04	23,85	75,11	20	117,93	5,95	76,03
30	72,65	18,02	109,33	30	83,99	3,38	112,54
40	54,34	12,57	133,09	40	59,63	2,46	137,82
50	39,05	9,22	151,72	50	43,50	2,05	154,36
60	28,47	5,17	166,36	60	30,06	1,80	168,05
70	18,72	2,93	178,34	70	20,32	1,09	178,51
80	10,49	2,80	186,70	80	10,58	0,75	188,58
90	6,63	1,34	192,03	90	3,35	0,56	196,00
100	3,10	0,69	196,21	100	2,01	0,20	197,71
110	1,15	1,50	197,35	110	0,01	0,29	199,61
T=303,15K				T=308,15K			
t(dk)	D (ppm)	O (ppm)	A (ppm)	t(dk)	D (ppm)	O (ppm)	A (ppm)
0	199,91	0,00	0,00	0	199,91	0,00	0,00
5	173,38	23,85	2,67	5	156,08	33,40	10,43
10	147,45	25,30	27,16	10	137,05	31,05	31,81
20	113,51	22,85	63,55	20	109,80	26,65	63,46
30	91,88	21,18	86,86	30	91,49	21,14	87,28
40	73,35	17,90	108,66	40	77,79	17,18	104,94
60	43,41	10,77	145,73	60	56,89	12,83	130,19
80	24,00	4,86	171,05	80	39,59	9,41	150,91
90	18,07	2,48	179,36	100	25,31	7,21	167,39
100	13,63	0,83	185,46	120	16,52	5,23	178,16
120	3,85	1,20	194,87	140	10,32	2,79	186,80
130	0,96	0,40	198,56	160	4,86	0,21	192,84
140	0,14	0,38	199,39	180	0,87	0,16	198,88

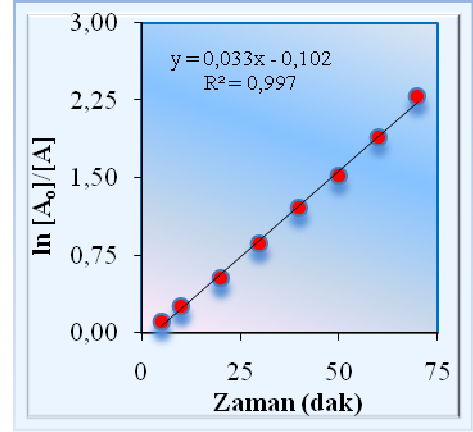


Şekil 4.3 : D2EHPA ve TBP ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, fazlardaki bakır derişiminin farklı sıcaklıklarda zamanla değişim grafikleri (a: 293,15K, b: 298,15K, c: 303,15K, d: 308,15K ).

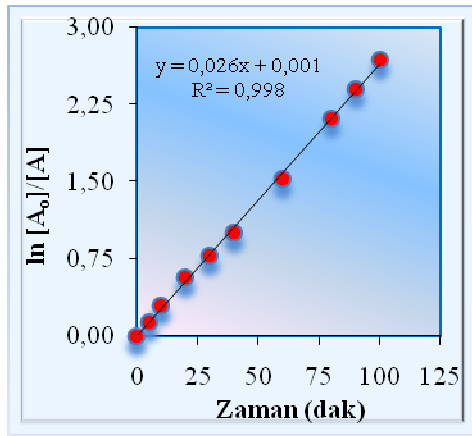
Yukarıdaki Tablo 4.3'te yer alan verilerden sistemimize ait kinetik verileri hesaplamak için Bölüm 2'de yer alan formüller kullanılmıştır. Şekil 4.4 ve Tablo 4.4'ten görüldüğü üzere sürekli sistemde D2EHPA ve TBP organik ligandı ile yapılan sıcaklık çalışmalarında reaksiyon hız sabiti değerleri( $k_1$ ), değişen sıcaklıklarda (293,15, 298,15, 303,15 ve 308,15K) sırasıyla; 0,032, 0,033, 0,026, 0,018dk<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Bu verilere göre her bir sıcaklık için:  $k_1(298,15K) > k_1(293,15K) > k_1(303,15K) > k_1(308,15K)$  olduğu görülmektedir. Tablodan reaksiyon hız sabitlerinin birbirine oranına ( $k_2/k_1$ ) bakıldığında (303,15K hariç) düzenli bir artışın olduğu gözlenmiştir. Bizim çalışmamıza benzer diğer araştırmacıların yapmış oldukları çalışmalarda da bitkisel yağ bazlı çözücü içinde 100mM D2EHPA ve 0,60 mM TBP'ı taşıyıcı ligant olarak kullandıklarında Cu(II) iyonlarının geri alım verimini %98'in üzerinde bulmuşlardır.(298,15K). [23].



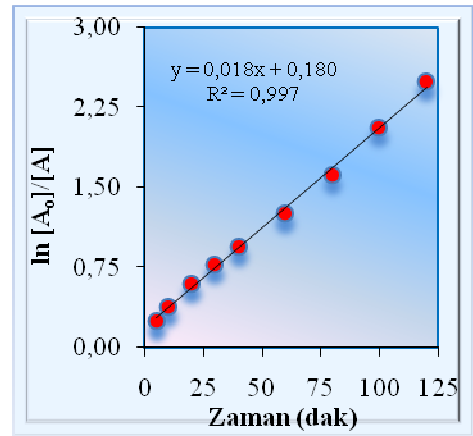
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 4.4 : D2EHPA+TBP ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler için oluşturulan zamana karşı  $\ln(A_0/A)$  grafikleri(a: 293,15K, b: 298,15K, c: 303,15K, d: 308,15K).

Tablo 4.4 : D2EHPA ve TBP ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler için kinetik hesaplama bulguları.

Sıcaklık(K)	$k_1(\text{dk}^{-1})$	$k_2(\text{dk}^{-1})$	$k_2/k_1$	$t_{B\max}(\text{dk})$	$C_{B\max}(\text{ppm})$	$J_d^{\max}(\text{dk})$	$J_a^{\max}(\text{dk})$
293,15	0,032	0,192	6,01	10	29,18	-0,022	0,022
298,15	0,033	0,574	17,40	5	11,32	-0,028	0,028
303,15	0,026	0,207	7,95	10	25,30	-0,019	0,019
308,15	0,018	0,358	19,88	5	33,40	-0,015	0,015

## 4.2.2 Taşıyıcı ligant D2EHPA ile yapılan sürekli ekstraksiyon çalışmaları

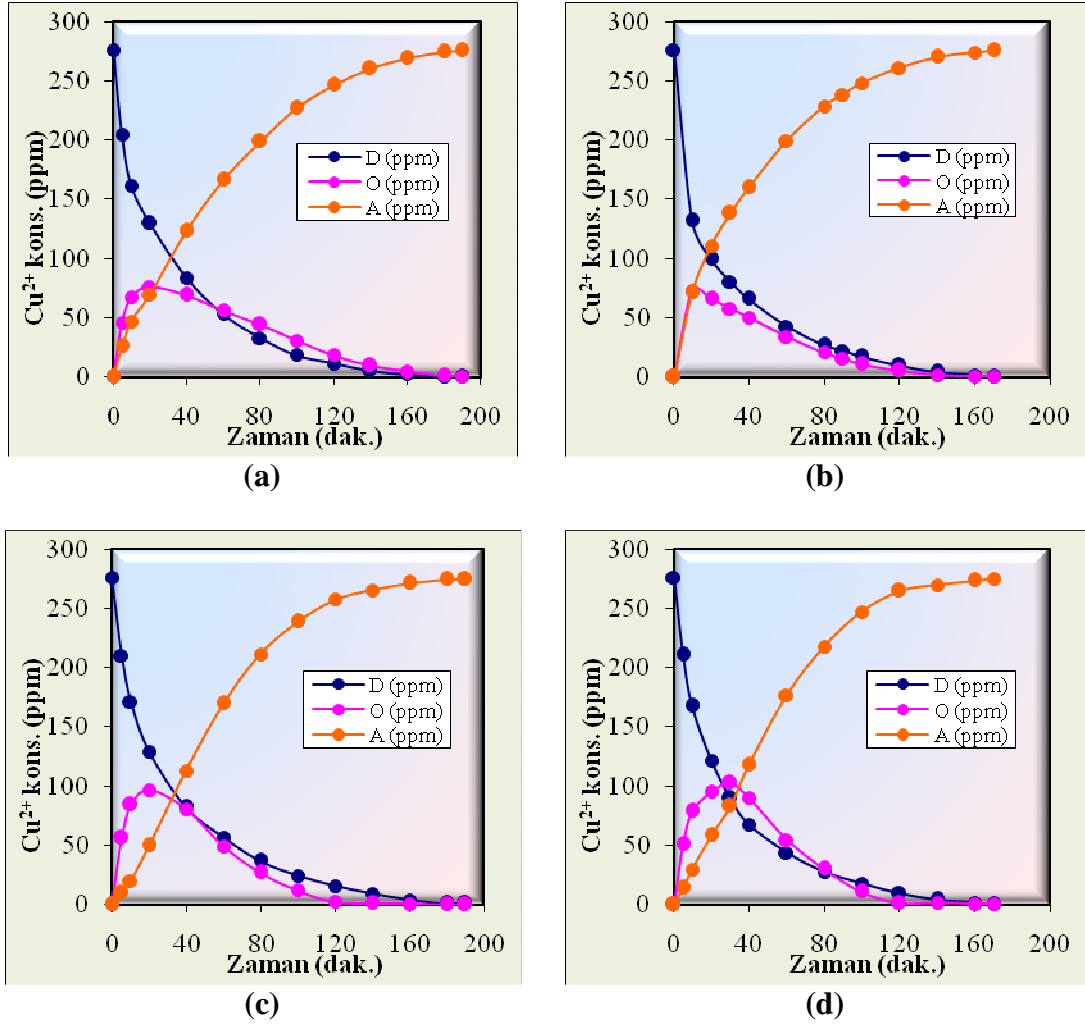
### 4.2.2.1 Ortam sıcaklığının etkisi

Ortam sıcaklığının etkisi incelenirken; donör ve akseptör faz hacimleri 100 mL, donör fazın pH'ı 4,4, organik faz hacmi 90 mL, organik fazdaki D2EHPA derişimi  $2,32 \times 10^{-3}$  mol/L ve peristaltik pompanın çözelti aktarım hızı 125 mL/dk olarak sabit tutulmuştur. Dört farklı sıcaklık için (293,15, 298,15, 303,15, 308,15K ) sulu ve organik fazlardaki Cu(II) iyonlarının konsantrasyonlarının zamanla değişimi incelenmiştir. Bir önceki çalışmadan farkı taşıyıcı ligant D2EHPA ile birlikte faz düzenleyici olan TBP'nin kullanılmamasıdır. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylerden elde edilen veriler kullanılarak, oluşturulan Tablo 4.5'te, her üç fazdaki Cu(II) iyonlarının konsantrasyonlarının zamanla değişim değerleri görölmektedir. Şekil 4.5'te ise farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler için üç fazdaki Cu(II) iyonlarının derişimlerinin değişiminin zamana karşı oluşturulan grafikleri verilmiştir.

Tablo 4.5 ve Şekil 4.5'ten göröldüğü üzere çalışılan dört sıcaklık (293,15, 298,15, 303,15 ve 308,15K) için Cu(II) iyonlarının donör fazdan akseptör faza transport verimleri sırasıyla %99,80, %99,82, %99,41 ve %99,58 olarak bulunmuştur. D2EHPA ile farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen sürekli ekstraksiyon çalışmalarında ekstraksiyon verimlerinin sıralaması  $298,15 > 293,15 > 308,15 > 303,15K$  şeklindedir. Dört farklı sıcaklıkta yapılan çalışmalarda Cu(II) iyonlarının geri alım verimleri >99'dan daha yüksek çıktığı ve Cu(II) iyonlarının organik faza bir önceki çalışmada elde edilen  $C_{Bmax}$  ve  $t_{Bmax}$  değerlerinden daha büyük değerler aldığı gözlenmiştir. Geri alım süresinde bir miktar artışın ve elde edilen verilere göre Cu(II) iyonlarının taşınımında taşıyıcı ligant olarak sadece D2EHPA'nın kullanılmasıyla sürekli ekstraksiyon sisteminde en yüksek verim alınabilecek sıcaklık 298,15K seçilmesine karar verilmiştir. Tüm sıcaklıklarda elde edilen yüzde geri alım verimleri arasında bariz farkın olmadığı için hemen hemen tüm sıcaklıklarda Cu(II) iyonlarının ekstraksiyon çalışmaları laboratuvar ortamında gerçekleştirilebilir. Fakat endüstriyel uygulamalarda düşük ve yüksek sıcaklığın ekonomik olmaması nedeniyle de 298,15K sıcaklığı en uygun sıcaklık olarak alınabilir.

Tablo 4.5 : D2EHPA İle sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, fazlardaki bakır derişiminin farklı sıcaklıklarda zamanla değişim değerleri.

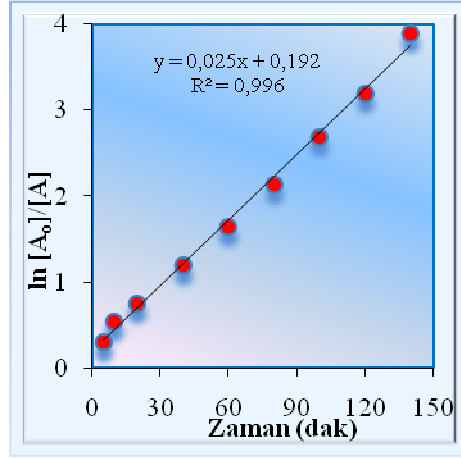
T=293,15K				T=298,15K			
t(dk)	D (ppm)	O (ppm)	A (ppm)	t(dk)	D (ppm)	O (ppm)	A (ppm)
0	276,15	0,00	0,00	0	276,15	0,00	0,00
5	204,46	45,87	25,83	10	131,83	73,04	71,28
10	161,75	67,23	47,17	20	99,35	65,78	111,02
20	129,77	76,37	70,01	30	80,31	57,64	138,20
40	83,76	69,21	123,18	40	65,91	50,17	160,07
60	53,03	56,50	166,62	60	42,71	34,02	199,42
80	32,86	44,28	199,01	80	27,03	20,80	228,32
100	18,68	30,75	226,72	90	22,23	15,72	238,20
120	11,28	18,68	246,19	100	17,43	10,82	247,90
140	5,60	9,94	260,61	120	9,75	5,19	261,21
160	2,14	4,79	269,22	140	4,31	1,51	270,33
180	0,40	1,28	274,46	160	1,43	0,78	273,94
190	0,09	0,48	275,59	170	0,15	0,35	275,65
T=303,15K				T=308,15K			
t(dk)	D (ppm)	O (ppm)	A (ppm)	t(dk)	D (ppm)	O (ppm)	A (ppm)
0	276,15	0,00	0,00	0	276,15	0,00	0,00
5	210,01	56,11	9,54	5	210,84	50,65	14,10
10	171,38	84,27	20,00	10	167,36	78,72	29,51
20	129,03	96,69	49,94	20	121,74	95,36	58,48
40	82,05	80,68	112,92	30	89,58	102,83	83,18
60	56,71	49,29	169,66	40	67,60	90,09	117,90
80	36,93	27,20	211,52	60	43,80	54,84	176,95
100	24,56	12,20	238,88	80	27,72	30,25	217,61
120	15,76	2,47	257,43	100	17,88	10,95	246,76
140	9,42	0,91	265,33	120	10,00	1,00	264,59
160	4,01	0,62	271,02	140	4,42	1,75	269,42
180	1,23	0,10	274,32	160	1,47	0,80	273,31
190	1,08	0,07	274,51	170	0,16	0,44	274,99



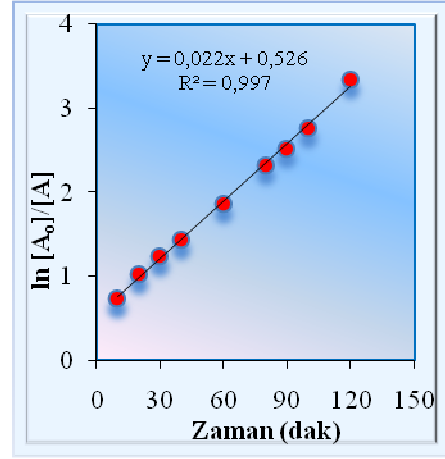
Şekil 4.5 : D2EHPA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, fazlardaki bakır derişiminin farklı sıcaklıklarda zamanla değişim grafikleri (a: 293,15K, b: 298,15K, c: 303,15K, d: 308,15K ).

Şekil 4.6 ve Tablo 4.6'dan görüldüğü üzere sürekli sistemde taşıyıcı ligant D2EHPA ile yapılan sıcaklık çalışmalarında reaksiyon hız sabiti değerleri, değişen sıcaklıklarda (293,15, 298,15, 303,15 ve 308,15K) sırasıyla; 0,025, 0,022, 0,022, 0,025dk<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır. Buna göre:  $k_1(293,15K) = k_1(308,15K) > k_1(303,15K) = k_1(298,15K)$  olduğu görülmektedir. Tablodan reaksiyon hız sabitlerinin birbirine oranına ( $k_2/k_1$ ) bakıldığında 298,15K'den itibaren düzenli bir azalışın ve artan sıcaklıkla beraber  $t_{Bmax}$  değerlerinde ise artışın olduğu görülmektedir. Diğer parametrelerin belirlenmesi amacıyla membran sistemi sıcaklık 298,15K'de sabit tutulup, akseptör fazın optimum derişiminin belirlenmesine geçilmiştir.

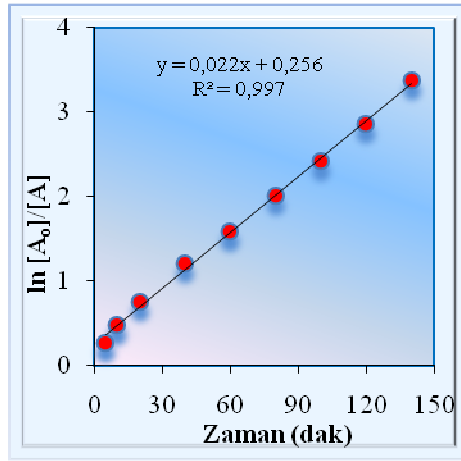




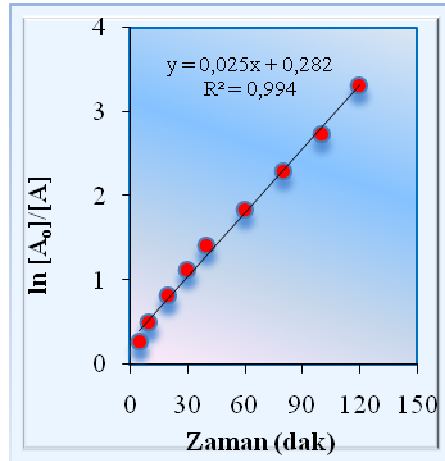
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 4.6 : D2EHPA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler için oluşturulan zamana karşı  $\ln(A_0/A)$  grafikleri (a: 293,15K, b: 298,15K, c: 303,15K, d: 308,15K).

Tablo 4.6 : D2EHPA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler için kinetik hesaplama bulguları.

Sıcaklık(K)	$k_1$ (dk <sup>-1</sup> )	$k_2$ (dk <sup>-1</sup> )	$k_2/k_1$	$t_{Bmax}$ (dk)	$C_{Bmax}$ (ppm)	$J_d^{max}$ (dk)	$J_a^{max}$ (dk)
293,15	0,025	0,064	2,57	20	76,37	-0,014	0,014
298,15	0,022	0,133	6,045	10	73,04	-0,015	0,015
303,15	0,022	0,052	2,39	20	96,69	-0,012	0,012
308,15	0,025	0,033	1,317	30	102,83	-0,01	0,01

#### 4.2.2.2 Akseptör faz derişiminin etkisi

Akseptör faz derişiminin etkisi incelenirken; donör ve akseptör faz hacimleri 100 mL, donör fazın pH'ı 4,4, organik faz hacmi 90 mL, organik fazdaki D2EHPA derişimi  $2,32 \times 10^{-3}$  mol/L, sıcaklık 298,15K ve peristaltik pompanın çözelti aktarım hızı 125 mL/dk olarak sabit tutulmuştur. Akseptör fazda farklı H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimleri kullanılarak gerçekleştirilen deneylerden elde edilen veriler Tablo 4.7'de, görülmektedir. Şekil 4.7'de deneyler için, Cu(II) iyonlarının derişimlerinin zamana karşı oluşturulan grafikleri verilmiştir. Yukarıdaki şartlarda çalıştırılan sürekli ekstraksiyon sistemi kullanılmış ve akseptör fazında geri alım reaktifi olarak yedi farklı derişimde sülfürik asit kullanılarak zamanla değişim değerleri incelenmiştir.

Tablo 4.7 ve Şekil 4.7'den görüldüğü üzere akseptör fazda yedi farklı H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi (0,5, 0,75, 1,00, 1,25, 1,50, 1,75 ve 2,00M) ile çalışılan deneyler için Cu(II) iyonlarının donör fazdan akseptör faza geçiş verimleri sırasıyla %99,97, %99,47, %99,58, %99,29, %99,82, %99,73 ve %99,47 olarak bulunmuştur. Akseptör faz için yedi farklı sülfürik asit ile organik fazdan Cu(II) iyonlarının geri alım sürelerinin 170 ile 240 dk. arasında değiştigi görülmektedir. Akseptör fazdaki sülfürik asidin derişimi 1,50M olarak kullanıldığında ise geri alım süresi 170 dk. olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre bakır iyonlarının ekstraksiyon veriminin >%99 üzerinde çıkması ve akseptör fazda kullanılan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişiminin düşük veya yüksek konsantrasyonlarda da çalışılabileceği görülmektedir.

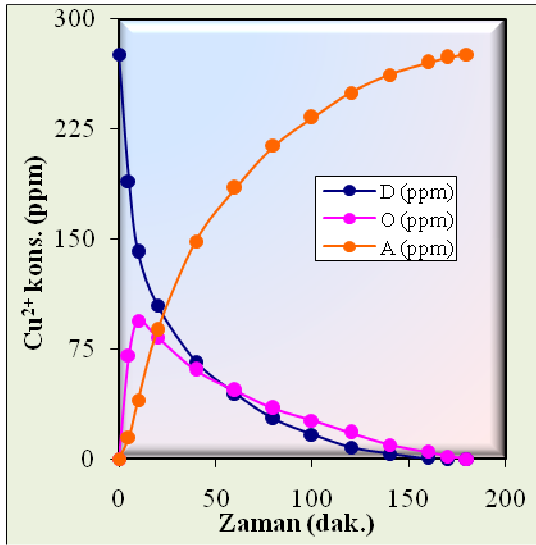
Siu Hua Chang vd. (2011), tarafından yapılan çalışmada organik fazdan Cu(II) iyonlarının geri alımı (elüsyonu) için H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> ve HCl çözeltilerinin farklı derişimlerini (0,05-2M) kullanmışlar ve en yüksek geri alım verimini H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (>99, 1,5M) ile gerçekleştirmişlerdir. Kullandıkları üç farklı mineral asitin geri alım verimleri sırasıyla H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> > HCl > HNO<sub>3</sub> şeklinde olduğunu tespit etmişlerdir. [113].

Tablo 4.7 : D2EHPA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, farklı derişimlerde hazırlanan akseptör fazın (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) zamanla değişim değerleri.

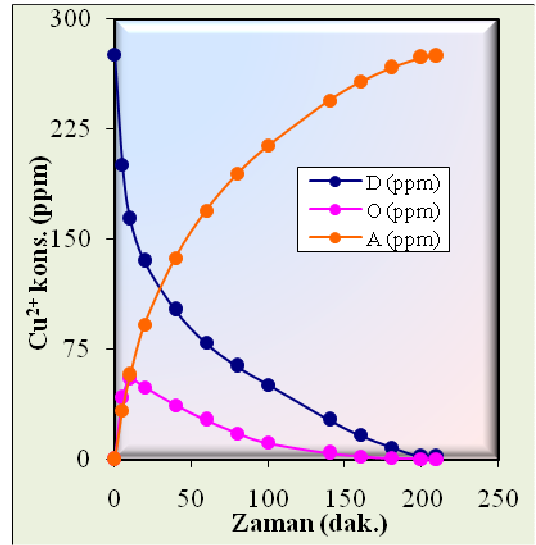
[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]=0,50M				[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]=0,75M			
t(dk)	D (ppm)	O (ppm)	A (ppm)	t(dk)	D (ppm)	O (ppm)	A (ppm)
0	276,15	0,00	0,00	0	276,15	0,00	0,00
5	189,89	71,11	15,15	5	200,94	41,74	33,48
10	141,15	94,64	40,37	10	163,88	54,71	57,56
20	104,86	83,24	88,05	20	135,22	49,12	91,81
40	66,73	60,72	148,71	40	101,81	36,81	137,53
60	44,58	46,86	184,70	60	79,48	26,97	169,70
80	27,52	34,70	213,94	80	63,65	17,78	194,73
100	16,75	26,46	232,94	100	50,82	11,41	213,92
120	7,99	18,05	250,11	140	26,91	4,28	244,96
140	3,84	9,96	262,35	160	16,62	1,96	257,57
160	0,45	5,12	270,57	180	8,07	0,92	267,16
170	0,15	1,96	274,05	200	1,73	0,29	274,13
180	0,01	0,09	276,06	210	1,42	0,04	274,69
[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]=1,0M				[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]=1,25M			
t(dk)	D (ppm)	O (ppm)	A (ppm)	t(dk)	D (ppm)	O (ppm)	A (ppm)
0	276,15	0,00	0,00	0	276,15	0,00	0,00
10	149,84	75,96	50,36	5	205,25	41,98	28,92
20	117,99	85,05	73,12	10	173,44	47,93	54,79
40	84,25	74,38	117,52	20	141,96	38,59	95,60
60	66,84	63,07	146,25	40	101,86	26,76	147,53
80	55,07	55,80	165,28	60	73,94	18,66	183,55
100	44,56	44,68	186,92	80	54,82	13,06	208,27
120	35,14	37,11	203,90	100	40,77	6,03	229,35
150	26,35	25,56	224,23	120	27,24	1,17	247,74
180	15,84	14,25	246,06	140	17,08	0,60	258,47
210	4,86	4,15	267,14	160	10,31	0,27	265,56
230	1,88	1,35	272,93	180	3,72	0,17	272,27
240	0,78	0,39	274,98	190	1,35	0,62	274,18

Tablo 4.7'nin devamı

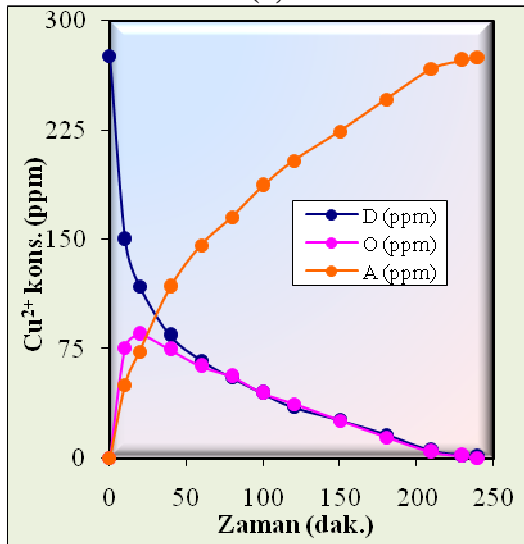
[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]=1,50M				[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]=1,75M			
t(dk)	D (ppm)	O (ppm)	A (ppm)	t(dk)	D (ppm)	O (ppm)	A (ppm)
0	276,15	0,00	0,00	0	276,15	0,00	0,00
10	131,83	73,04	71,28	5	200,25	45,40	30,50
20	99,35	65,78	111,02	10	153,60	72,16	50,40
30	80,31	57,64	138,20	20	121,41	67,65	87,09
40	65,91	50,17	160,07	40	84,84	51,11	140,21
60	42,71	34,02	199,42	60	64,52	37,63	174,00
80	27,03	20,80	228,32	80	48,92	27,16	200,08
90	22,23	15,72	238,20	100	35,91	16,79	223,45
100	17,43	10,82	247,90	120	23,56	11,76	240,83
120	9,75	5,19	261,21	140	14,95	8,02	253,19
140	4,31	1,51	270,33	160	6,82	4,94	264,39
160	1,43	0,78	273,94	180	1,46	2,00	272,70
170	0,15	0,35	275,65	190	0,16	0,60	275,40
[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]=2,00M							
t(dk)	D (ppm)	O (ppm)	A (ppm)				
0	276,15	0,00	0,00				
5	200,94	41,74	33,48				
10	163,88	54,71	57,56				
20	135,22	49,12	91,81				
40	101,81	36,81	137,53				
60	79,48	26,97	169,70				
80	63,65	17,78	194,73				
100	50,82	11,41	213,92				
120	38,63	7,24	230,29				
140	26,91	4,28	244,96				
170	12,34	1,35	262,46				
190	4,43	0,61	271,12				
210	1,42	0,04	274,69				



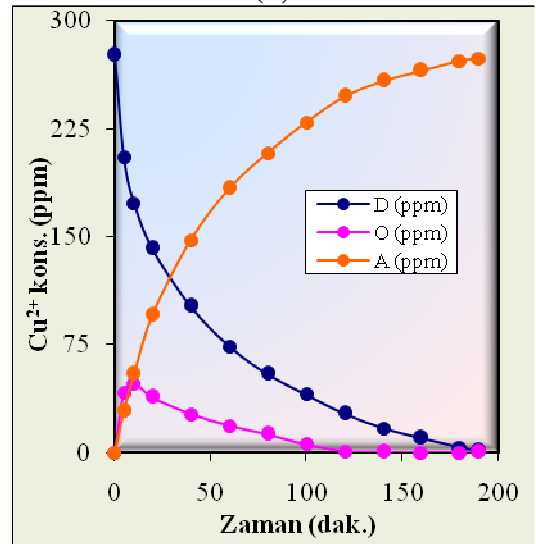
(a)



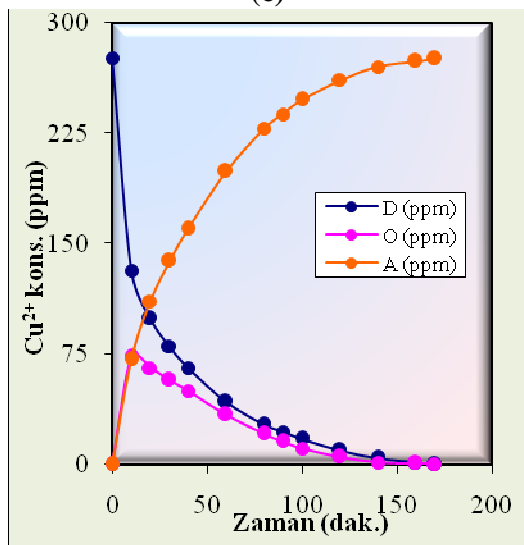
(b)



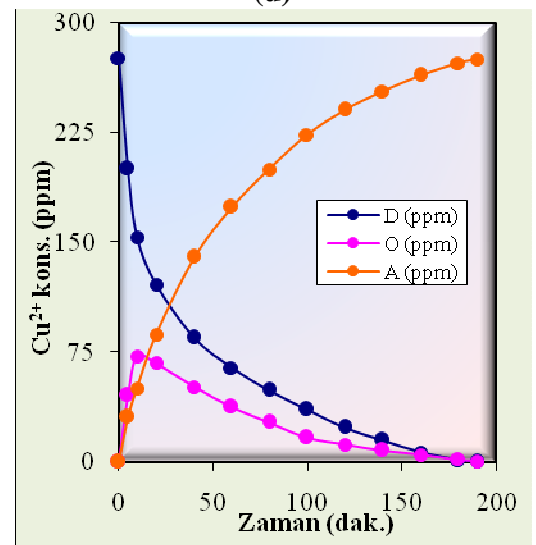
(c)



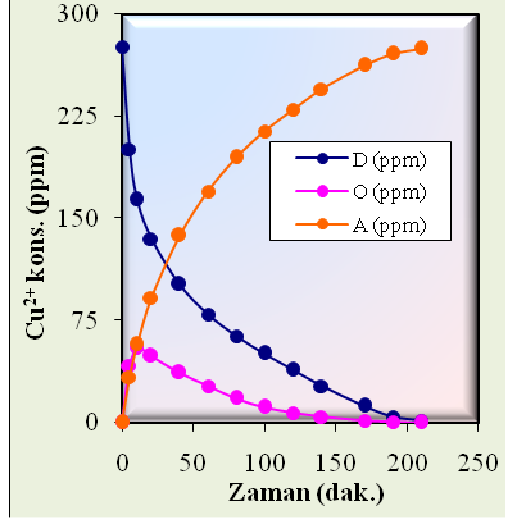
(d)



(e)



(f)

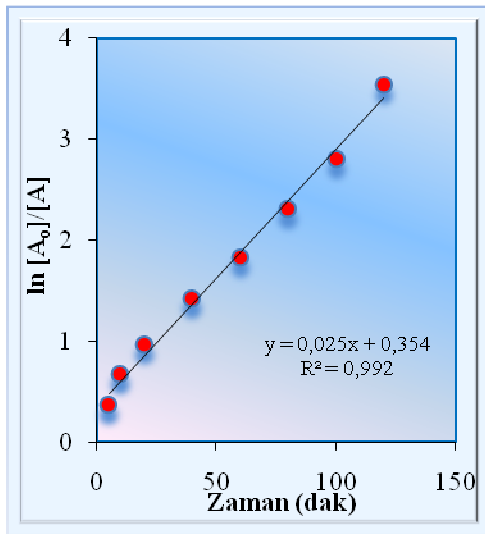


(g)

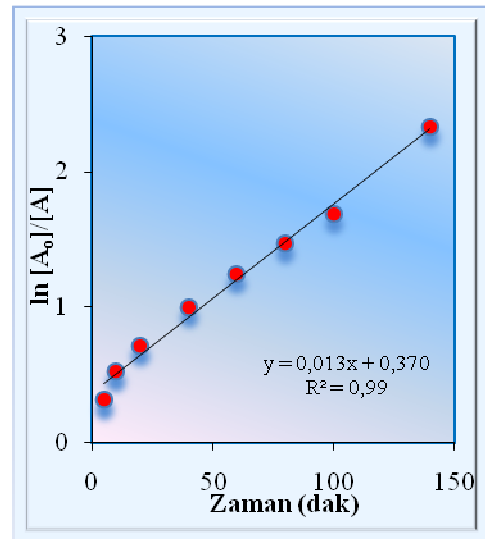
Şekil 4.7 : D2EHPA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, farklı derişimlerdeki akseptör fazlar ile gerçekleştirilen deneyler için fazlardaki bakır derişiminin zamanla değişim grafikleri [a) [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]: 0,50M, b) [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]: 0,75M, c) [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]: 1,0M, d) [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]: 1,25M, e) [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]: 1,50M, f) [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]: 1,75M, g) [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]: 2,00M].

Şekil 4.8'de ise bu deneylerden elde edilen verilere ait ekstraksiyon kinetiği grafikleri verilmiştir. Elde edilen verilere göre yedi farklı H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi için sırasıyla k<sub>1</sub> değerleri 0,025, 0,013, 0,012, 0,017, 0,022, 0,017 ve 0,013dk<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. En küçük kareler metodu kullanarak elde edilen bu doğruların R<sup>2</sup> değerleri bire oldukça yakındır. R<sup>2</sup> değerinin bire çok yakın olması elde edilen verilerin birbiriyle uyumlu olduğunu ve değişkenler arasında tam bir doğrusal ilişkinin var olduğunu göstermektedir.

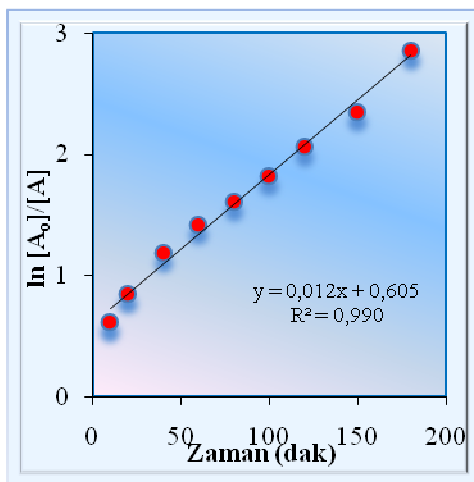
D2EHPA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı derişimlerdeki akseptör fazlar ile gerçekleştirilen deneyler için hesaplanan kinetik veriler, Tablo 4.8'de toplu olarak verilmiştir. Reaksiyon hız sabitlerinin birbirine oranı (k<sub>2</sub>/k<sub>1</sub>) tablodan görüldüğü üzere sülfürik asidin derişimi değiştikçe değişkenlik göstermektedir. Organik fazda Cu(II) iyonlarının t<sub>Bmax</sub> değerleri (1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hariç) 10 dk. olarak bulunmuştur. Yukarıda da ifade edildiği gibi Cu(II) iyonlarının ekstraksiyon veriminin >%99 üzerinde çıkması ve akseptör fazda kullanılan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişiminin düşük veya yüksek konsantrasyonlarda da çalışılabileceği görülmektedir.



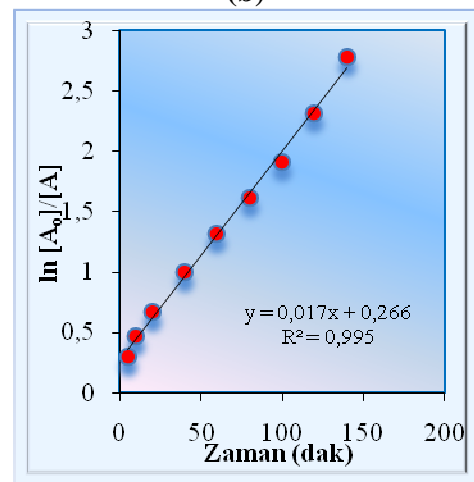
(a)



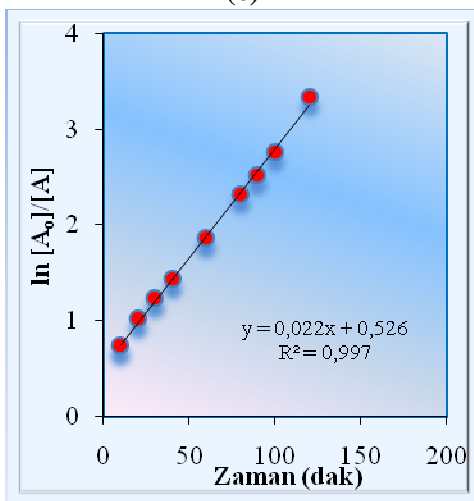
(b)



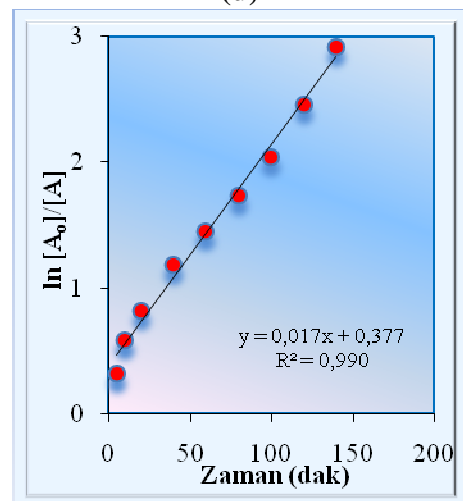
(c)



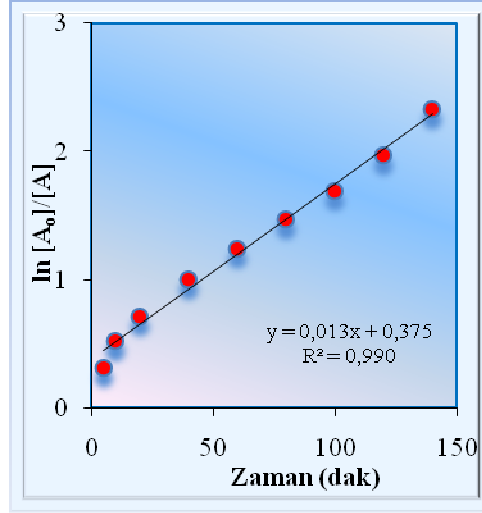
(d)



(e)



(f)



Şekil 4.8 : D2EHPA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, farklı derişimlerdeki akseptör fazlar ile gerçekleştirilen deneyler için zamana karşı  $\ln(A_0/A)$  grafikleri [a)  $[H_2SO_4]: 0,50M$ , b)  $[H_2SO_4]: 0,75M$ , c)  $[H_2SO_4]: 1,0M$ , d)  $[H_2SO_4]: 1,25M$ , e)  $[H_2SO_4]: 1,50M$ , f)  $[H_2SO_4]: 1,75M$ , g)  $[H_2SO_4]: 2,00M$ ].

Tablo 4.8 : D2EHPA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı derişimlerdeki akseptör fazlar ile yapılan deneyler için kinetik hesaplama bulguları.

Kons.(M)	$k_1(dk^{-1})$	$k_2(dk^{-1})$	$k_2/k_1$	$t_{Bmax}(dk)$	$C_{Bmax}(ppm)$	$J_d^{max}(dk)$	$J_a^{max}(dk)$
0,50	0,025	0,107	4,28	10	94,64	-0,016	0,016
0,75	0,013	0,162	12,45	10	54,71	-0,01	0,01
1,00	0,012	0,059	4,91	20	85,05	-0,008	0,008
1,25	0,017	0,175	10,30	10	47,93	-0,013	0,013
1,50	0,022	0,133	6,05	10	73,04	-0,015	0,015
1,75	0,017	0,134	7,89	10	72,16	-0,013	0,013
2,00	0,013	0,162	12,45	10	54,71	-0,010	0,010

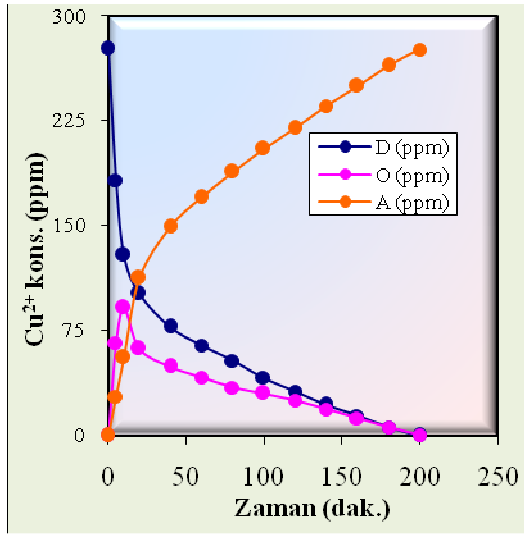


#### 4.2.2.3 Organik fazın sulu fazlar içinden aktarım hızının etkisi

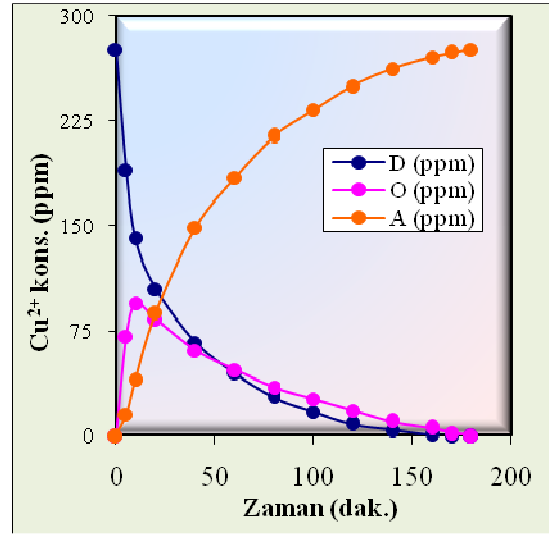
Membran sistemimizde donör ve akseptör fazdan organik fazın geçiş hızı Cu(II) iyonlarının donör fazdan taşıyıcı ligant D2EHPA tarafından alması akseptör fazda ise elüsyon D2EHPA ile kompleks olan Cu(II) iyonlarının elüsyonunu etkileyen bir parametredir. Fazlar arası organik fazın aktarım hızının etkisi incelenirken; donör ve akseptör faz hacimleri 100 mL, donör fazın pH'ı 4,4, organik faz hacmi 90 mL, organik fazdaki D2EHPA derişimi  $2,32 \times 10^{-3}$  mol/L ve sıcaklık 298,15K olarak sabit tutulmuştur. Bu şartlarda, fazlardaki bakır iyonu derişiminin peristaltik pompanın farklı devirleri (75mL/dk, 100mL/dk, 125mL/dk, 150mL/dk) ayarlanarak, zamanla değişim değerleri incelenmiştir. Farklı peristaltik pompa hızlarında çalıştırılan sistemde gerçekleştirilen deneylerden elde edilen veriler ile oluşturulan Tablo 4.9'da fazlardaki Cu(II) iyonlarının zamanla değişim değerleri görölmektedir. Şekil 4.9'da peristaltik pompa hızının değiştii deneyler için, fazlardaki bakır derişimlerinin zamana karşı oluşturulan grafikleri verilmiştir. Tablo 4.9 ve Şekil 4.9'dan göröldüğü üzere organik fazın sulu fazlar içinden aktarım hızının çalışıldığı dört deney için Cu(II) iyonlarının donör fazdan akseptör faza transport verimleri sırasıyla %99,84, %99,97 ve %99,86 (75mL/dk.hariç) olarak bulunmuştur. Organik fazın peristaltik pompa ile aktarım hızının 75 mL/dk olarak kullanıldığında geri alım süresinin uzadığı, aktarım hızının artırılması durumunda ise geri alım süresinin azaldığı tespit edilmiştir. Sanayi işletmelerinde organik fazın aktarım hızının yüksek olması, laboratuvar şartlarında kinetik hesaplamalar için ise orta hızda olması istenen bir durumdur. Tablo 4.9 ve Şekil 4.9'dan göröldüğü üzere farklı aktarım hızlarında çalışıldığında (75mL/dk.hariç) Cu(II) iyonlarının geri alım verimi >%99 olarak bulunmuştur. Organik fazın aktarım hızının 75ml/dk olarak yapılan deneysel çalışmalarımızda sürenin uzaması birtakım deneysel hataları da beraberinde getirmektedir. Zaman zaman donör ve akseptör fazdan Cu(II) iyonlarının konsantrasyonlarını belirlemek için sistem durdurularak spektrofotometrik ölçüm için numuneler alınmış ve sulu fazların hacimlerinde azalmalar meydana gelmiştir. Ayrıca organik fazda kullanılan kerosenin uçucu olması nedeniyle organik fazın miktarında azalmalar olduğundan sistemin çalışması için zaman zaman ilaveler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre laboratuvar şartları ve kinetik veriler açısından optimum peristaltik pompanın çözelti aktarım hızının dakikada 125mL olması gerektiği kanaatine varılmıştır.

Tablo 4.9 : D2EHPA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, farklı peristaltik pompa hızlarında gerçekleştirilen deneyler için fazlardaki bakır derişiminin zamanla değışim değeri.

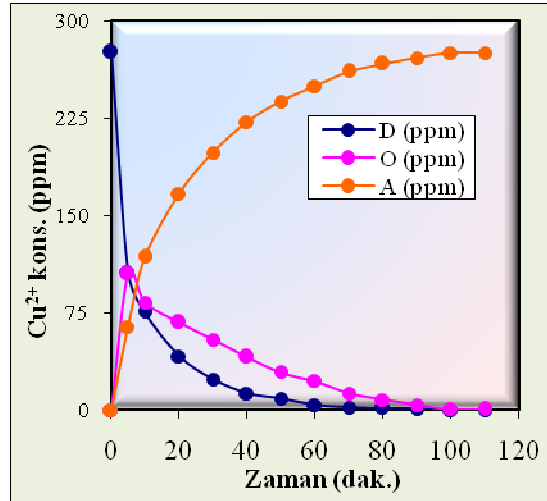
P.Pompa Hızı=100mL/dk				P.Pompa Hızı=125mL/dk			
t (dk)	D (ppm)	O (ppm)	A (ppm)	t (dk)	D (ppm)	O (ppm)	A (ppm)
0	276,15	0,00	0,00	0	276,15	0,00	0,00
5	182,23	66,11	27,81	5	189,89	71,11	15,15
10	128,93	91,59	55,63	10	141,15	94,64	40,37
20	101,61	62,21	112,33	20	104,86	83,24	88,05
40	77,87	49,26	149,01	40	66,73	60,72	148,71
60	64,44	41,61	170,10	60	44,58	46,86	184,70
80	53,39	34,41	188,35	80	27,52	34,70	213,94
100	41,30	30,02	204,83	100	16,75	26,46	232,94
120	31,44	24,99	219,71	120	7,99	18,05	250,11
140	21,74	18,93	235,49	140	3,84	9,96	262,35
160	13,98	12,34	249,84	160	0,45	5,12	270,57
180	5,91	5,69	264,55	170	0,15	1,96	274,05
200	0,01	0,44	275,71	180	0,01	0,09	276,06
P.Pompa Hızı=150mL/dk				P.Pompa Hızı=75mL/dk			
t (dk)	D (ppm)	O (ppm)	A (ppm)	t(dk)	D (ppm)	O (ppm)	A (ppm)
0	276,15	0,00	0,00	0	294,281	0,000	0,000
5	106,85	105,24	64,05	20	228,016	62,285	3,979
10	75,42	82,82	117,90	30	204,295	80,870	9,115
20	41,61	67,53	167,01	40	193,716	88,405	12,159
30	23,52	54,29	198,33	50	187,145	88,698	18,437
40	12,69	41,18	222,27	70	175,284	90,286	28,710
50	8,69	29,34	238,11	80	170,636	87,134	36,510
60	3,80	22,44	249,90	90	168,071	86,084	40,124
70	2,17	12,99	260,99	100	162,782	84,525	46,973
80	1,28	7,89	266,97	110	157,172	84,237	52,871
90	0,83	3,76	271,55	130	148,838	82,299	63,143
100	0,00	0,72	275,42	140	147,235	78,765	68,271
110	0,00	0,37	275,77	170	133,932	76,659	83,689
				190	122,392	72,980	98,909
				200	120,308	70,688	103,284
				210	116,622	71,711	105,948
				240	109,721	64,716	119,835
				250	104,921	64,578	124,781
				260	100,914	62,877	130,488
				270	97,388	62,409	134,484



(a)



(b)

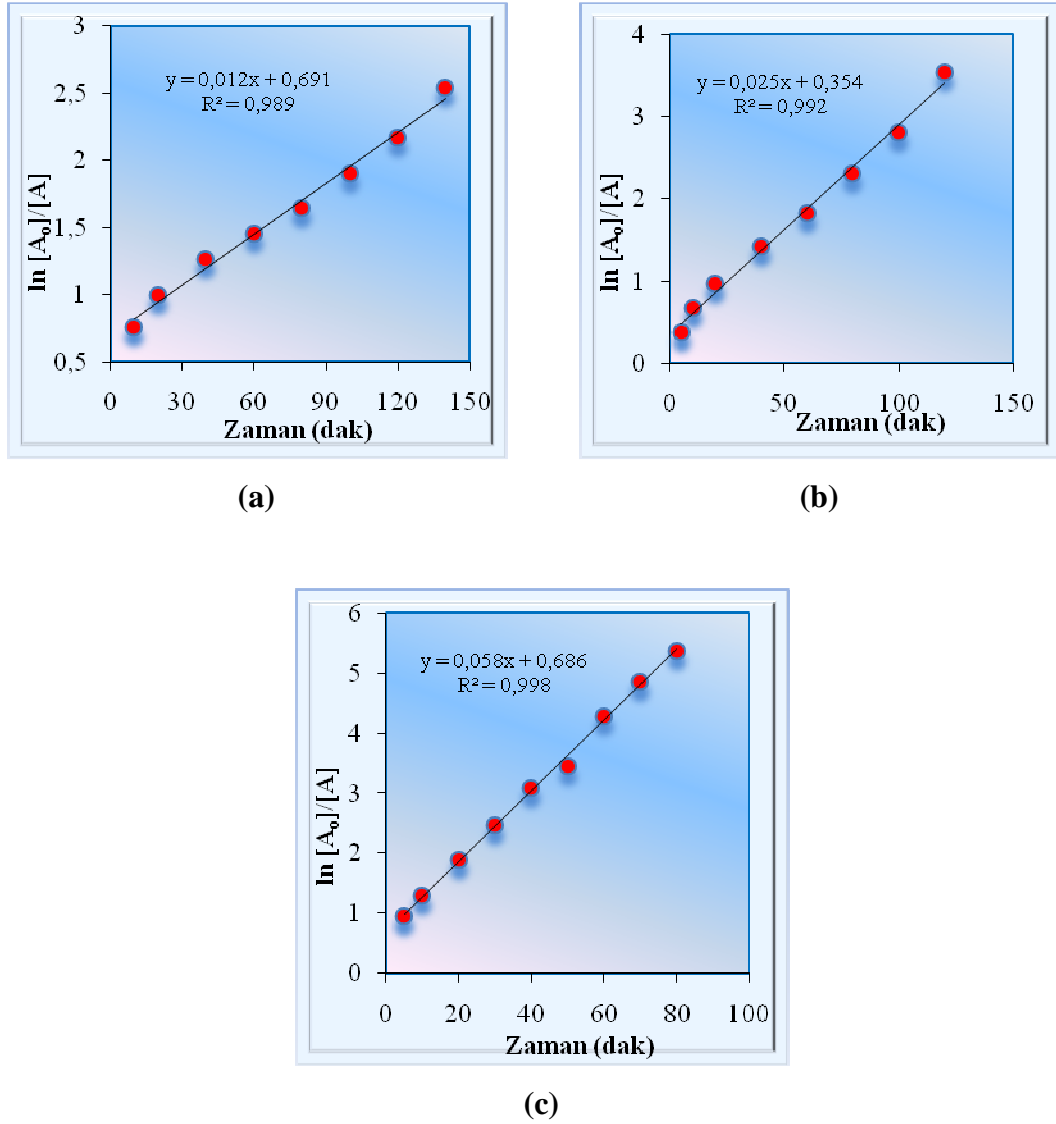


(c)

Şekil 4.9 : D2EHPA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, farklı peristaltik pompa hızlarında gerçekleştirilen deneyler için fazlardaki bakır derişiminin zamanla değişim grafikleri (a: 100mL/dk, b: 125mL/dk, c: 150mL/dk ).

Şekil 4.10'da ise bu deneylerden elde edilen verilere ait ekstraksiyon kinetiği grafikleri verilmiştir. Her üç grafikte  $R^2$  değerleri bire yakın olup,  $R^2$  değerinin bire çok yakın olması elde edilen verilerin birbiriyle uyumlu olduğunu ve değişkenler arasında tam bir doğrusal ilişkinin var olduğunu göstermektedir. D2EHPA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında peristaltik pompa ile organik fazın farklı devir hızlarında

aktarımının gerçekleştirilmesiyle elde edilen sonuçlara göre hesaplanan kinetik veriler Tablo 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.10 : D2EHPA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, farklı peristaltik pompa hızlarında gerçekleştirilen deneyler için zamana karşı  $\ln(A_0/A)$  grafikleri (a: 100mL/dk, b: 125mL/dk, c: 150mL/dk ).

Tablo 4.10'dan görüldüğü üzere sürekli ekstraksiyon sisteminde peristaltik pompanın çözelti aktarım hızının artırılmasıyla reaksiyon hız sabitlerinin birbirlerine oranları ( $k_1/k_2$ ) artarken ( $k_2/k_1$ ) azalmaktadır. Peristaltik pompanın çözelti aktarım hızının artmasıyla Cu(II) iyonlarının transportu da hız kazanmaktadır. Yüksek peristaltik pompa hızlarında çalışıldığında  $t_{Bmax}$  değerinin düştüğü  $C_{Bmax}$  değerinin ise bir miktar arttığı görülmektedir. Sürekli ekstraksiyon sistemi için kinetik verilere göre

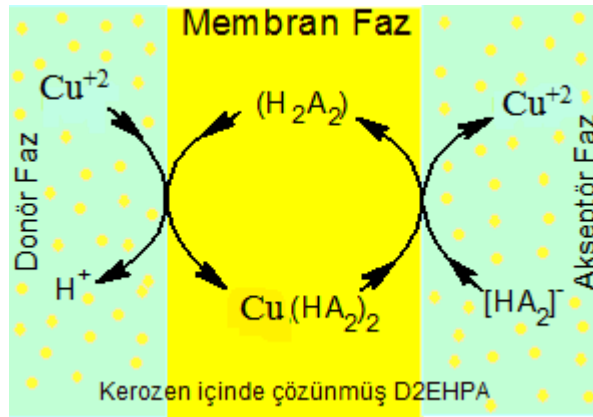
optimum peristaltik pompa çözelti aktarım hızı ne çok yüksek ne de çok düşük olmalıdır ki bu nedenle, 125mL/dk olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.10 : D2EHPA İle Sürekli Ekstraksiyon Çalışmalarında Farklı Peristaltik Pompa Hızlarında Gerçekleştirilen Deneyler İçin Kinetik Hesaplama Bulguları

P. Pompa hızı (mL/dk)	$k_1$ (dk <sup>-1</sup> )	$k_2$ (dk <sup>-1</sup> )	$k_1/k_2$	$k_2/k_1$	$t_{Bmax}$ (dk)	$C_{Bmax}$ (ppm)	$J_d^{max}$ (dk)	$J_a^{max}$ (dk)
100	0,012	0,11	0,11	9,20	10	91,59	-0,009	0,009
125	0,025	0,107	0,23	4,29	10	94,64	-0,016	0,016
150	0,058	0,193	0,30	3,33	5	105,24	-0,035	0,035

#### 4.2.2.4 Cu(II) iyonlarının D2EHPA ligandı ile taşınım mekanizması

Sıvı-sıvı ekstraksiyonunda Cu(II) iyonlarının ve D2EHPA'nın membran transport mekanizmaları Şekil 4.11'te verilmiştir.



Şekil 4.11 : Cu(II) iyonlarının ve D2EHPA'nın membran transport mekanizması. [116].

Ekstraksiyon ve elüsyon mekanizmasına kısaca değinecek olursak; deneysel çalışmalarımızda donör fazdaki bakır, asetik asit ortamında bulunmaktadır.



Membran fazındaki  $\text{H}_2\text{A}_2$ 'nin yapısından hidronyum iyonlarının ayrılması reaksiyonu aşağıda (4.3) bağıntısıyla verilmiştir .



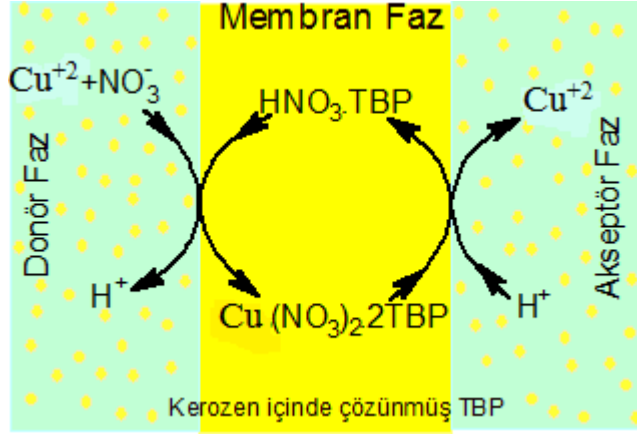
Donör-membran ara yüzeyinde ise  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $[\text{HA}_2]^-$  tepkimeye girerek  $\text{Cu}(\text{HA}_2)_2$  şeklinde kompleks oluşturur.



Membran fazında  $\text{Cu}(\text{HA}_2)_2$  konsantrasyonu, donör-membran ara yüzeyinin membran tarafında birikir ve konsantrasyon gradienti nedeniyle membran-akseptör ara yüzeyine doğru yayılır. Membran-akseptör ara yüzeyindeki  $\text{Cu}(\text{HA}_2)_2$  kompleksi, akseptör çözeltisinde bulunan,  $\text{SO}_4^{2-}$  iyonları ile etkileşir ve bakır sülfat olarak akseptör fazında ayrılır.  $[\text{HA}_2]^-$  de membran faza geri döner.

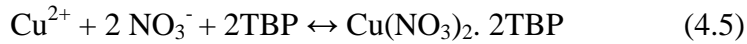
#### 4.2.3 Cu(II) iyonlarının TBP ligandı ile taşınım mekanizması

Bakırın organik fazdaki TBP ile ekstraksiyonuna ait transport mekanizması Şekil 4.12'de verilmiştir.



Şekil 4.12 : Bakırın TBP ile ekstraksiyonuna ait transport mekanizması.

Nitrik asit varlığında bakır iyonlarının TBP ile ekstraksiyonu aşağıdaki denklem ile verilebilir:



#### 4.3 Cd(II) İyonları İçin Sürekli Ekstraksiyon Bulguları

Sürekli ekstraksiyon çalışmaları boyunca her iki faz için (donör ve akseptör) ikili reaktör sistemi kullanılmıştır. Belirlenen süreler sonunda donör ve akseptör fazdan alınan örnek spektrofotometrik olarak analiz edilmiş; donör, akseptör ve organik fazdaki Cd(II) iyonlarının derişimleri belirlenmiştir.

### **4.3.1 Tri oktil amin(TOA) ile yapılan sürekli ekstraksiyon çalışmaları**

Cd(II) iyonlarının sıvı membran düzeneği ile ekstraksiyonunda, donör faz olarak 100 ppm'lik Cd(II) çözeltisi, akseptör faz olarak 0,5M amonyum asetat çözeltisi ve organik faz olarak da kerosenle seyreltilmiş TOA çözeltisi kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarımızda Cd(II) iyonlarının ekstraksiyonunda parametre olarak, donör fazdaki tuz derişiminin ve ortam sıcaklığının etkisi incelenmiştir.

#### **4.3.1.1 Donör fazdaki tuz derişiminin etkisi**

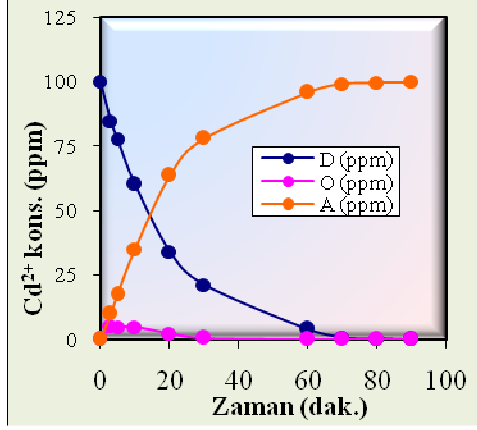
Donör fazdaki tuz derişiminin etkisi incelenirken; donör ve akseptör faz hacimleri 100mL, donör fazın pH'ı 2,5, organik faz hacmi 90 mL, organik fazdaki TOA derişimi 0,007 mol/L, sıcaklık 298,15K ve peristaltik pompanın çözelti aktarım hızı 125 mL/dk olarak sabit tutulmuştur. Donör fazda farklı derişimlerde tuzlar kullanılarak, gerçekleştirilen deneylerden elde edilen veriler ile oluşturulan Tablo 4.11'de, sulu ve organik fazlardaki kadmiyum derişiminin zamanla değişim değerleri görölmektedir. Şekil 4.13'te ise farklı derişimde tuz çözeltileri ile gerçekleştirilen deneyler için, fazlardaki Cd(II) iyonlarının derişimlerinin zamana karşı oluşturulan grafikleri verilmiştir.

Tablo 4.11 ve Şekil 4.13'ten göröldüğü üzere donör fazda beş farklı derişimde tuz çözeltileri (0,20, 0,40, 0,60, 0,80 ve 1,0 M NaCl) ile çalışılan deneyler için Cd(II) iyonlarının donör fazdan akseptör faza transport verimleri sırasıyla, %100, %94,28, %96,04, %92,1 ve %95,15 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre donör fazdaki tuz derişiminin 0,20M olması durumunda yüksek verimli sonuçlar alındığını görmek mümkündür. Başlangıç çözeltisinde hiç tuz bulunmadığı durumda da ekstraksiyon sisteminde %100'lük bir verimle Cd(II) iyonlarının geri alımı gerçekleşmektedir.

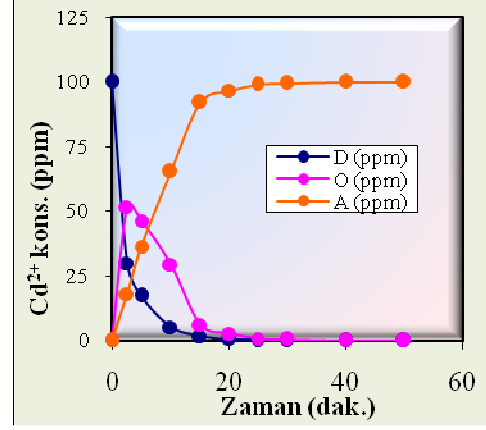
Tablo 4.11 : TOA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, farklı derişimde tuz çözeltileri ile gerçekleştirilen deneyler için fazlardaki kadmiyum derişiminin zamanla değişim değerleri.

[NaCl]=0,0M				[NaCl]=0,20M			
t (dk)	D (ppm)	O (ppm)	A (ppm)	t (dk)	D (ppm)	O (ppm)	A (ppm)
0	100	0	0	0	100,00	0,0	0
3	84,83	5,20	10,01	2,5	30,03	51,9	18,12
5	77,72	4,90	17,41	5	17,26	46,3	36,47
10	60,18	4,70	35,09	10	5,30	29,3	65,36
20	34,20	2,3	63,55	15	1,82	6,1	92,08
30	21,29	0,6	78,13	20	0,63	2,7	96,64
60	4,08	0	95,92	25	0,17	0,8	99,03
70	0,77	0	99,24	30	0,06	0,4	99,54
80	0,28	0	99,72	40	0,00	0,1	99,94
90	0	0	100	50	0,00	0,0	100
[NaCl]=0,40M				[NaCl]=0,60M			
t (dk)	D (ppm)	O (ppm)	A (ppm)	t (dk)	D (ppm)	O (ppm)	A (ppm)
0	100	0	0	0	100	0	0
2,5	42,63	52,3	5,05	2,5	54,69	39,4	5,88
5	19,31	63,2	17,54	5	24,18	57,6	18,19
10	5,6	51,6	42,81	10	5,85	53,3	40,88
15	0,49	31,5	67,97	20	0,61	27	72,42
20	0,06	18,2	81,73	40	0	15,6	84,40
25	0	13,5	86,48	50	0	11,8	88,24
40	0	7,9	92,12	60	0	9,4	90,59
50	0	5,7	94,28	90	0	4,4	95,60
60	0	5,7	94,28	100	0	4	96,04
[NaCl]=0,80M				[NaCl]=1,0M			
t (dk)	D (ppm)	O (ppm)	A (ppm)	t (dk)	D (ppm)	O (ppm)	A (ppm)
0	100	0	0	0	100	0	0
2,5	39,88	54,6	5,52	2,5	49,15	47,3	3,53
5	19,36	61,1	19,53	5	24,6	61,4	13,95
10	9,1	47,4	43,46	10	9,93	56,8	33,31
20	1,93	28	70,10	20	1,6	44	54,44
30	0,28	19,3	80,42	30	0,39	31,9	67,68
40	0,06	15,4	84,50	40	0	24,9	75,07
50	0	12,6	87,42	70	0	13,2	86,76
80	0	8,5	91,45	90	0	7,3	92,7
100	0	7	92,100	110	0	4,9	95,15

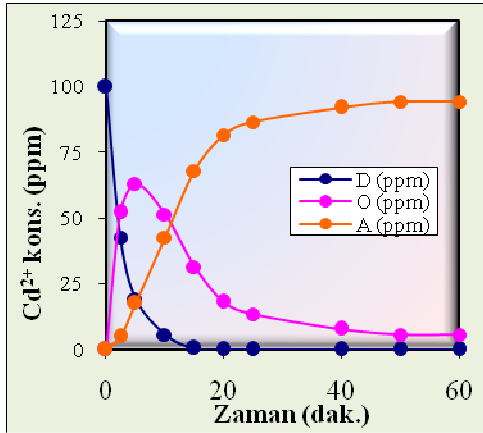




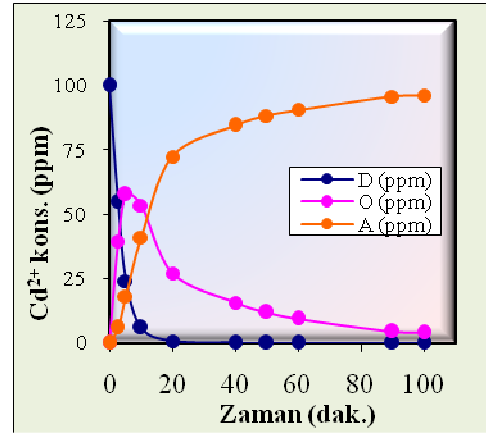
(a)



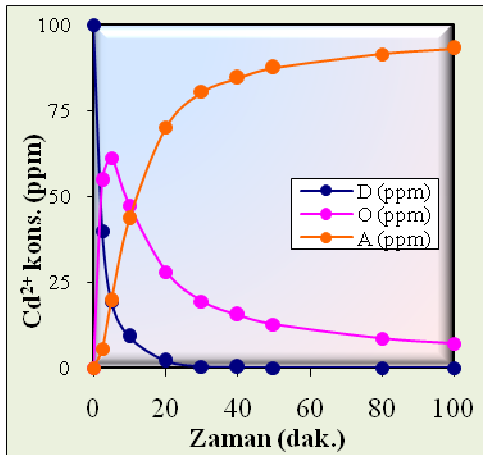
(b)



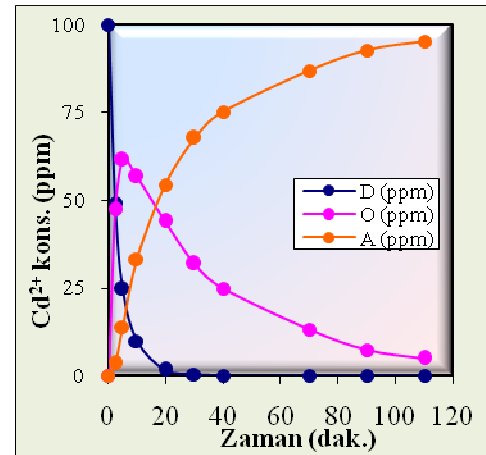
(c)



(d)



(e)



(f)

Şekil 4.13 : TOA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, farklı derişimde hazırlanan tuz çözeltileri ile gerçekleştirilen deneyler için fazlardaki kadmiyum derişiminin zamanla değişim grafikleri [a) [NaCl]: 0,0M, b) [NaCl]: 0,20M, c) [NaCl]: 0,40M, d) [NaCl]: 0,60M, e) [NaCl]: 0,80M, f) [NaCl]: 1,0M).

Dingsheng He ve Ming Ma (2000), kadmiyum ile ilgili yaptıkları benzer çalışmada seyreltici olarak ksilen, taşıyıcı ligant olarak TOA ve geri alım için 0,5 M  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  kullanmışlardır. Donör fazdan  $[0,1\text{M HCl}+8,90 \times 10^{-4} \text{ M Cd(II)}]$  0,4 M NaCl varlığında kütle sıvı membran sistemini kullanarak  $> \%98$  üzerinde bir verimle Cd(II) iyonlarının geri alımını gerçekleştirmişlerdir. [117].

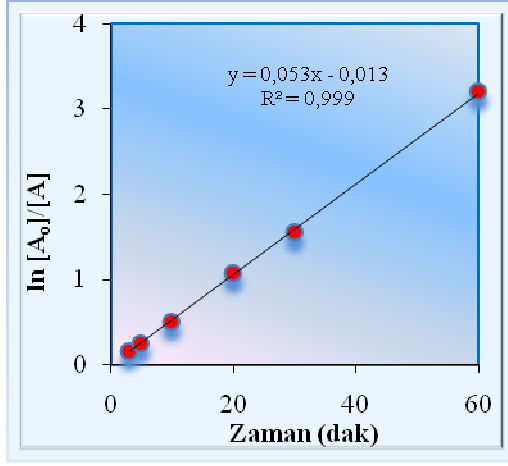
Donör fazda tuz kullanılmadan ve artan derişimlerde tuz kullanılarak yaptığımız çalışmalarla karşılaştırıldığında çalışmalarımızda kullandığımız sıvı membran düzeneğimizin diğer sıvı membran tekniklerine göre çok daha avantajlı olduğu görülmektedir. Kadmiyum iyonlarının donör fazdan organik faza ve organik fazdan tekrar akseptör faza ekstraksiyonunda, diğer çalışmalarda TOA ligandının derişimi bizim kullandığımız derişimden on kat daha fazla kullanıldığında yaklaşık aynı geri alım verimini elde etmektedirler. [27].

Şekil 4.14'te ise bu deneylerden elde edilen verilere ait ekstraksiyon kinetiği grafikleri verilmiştir.

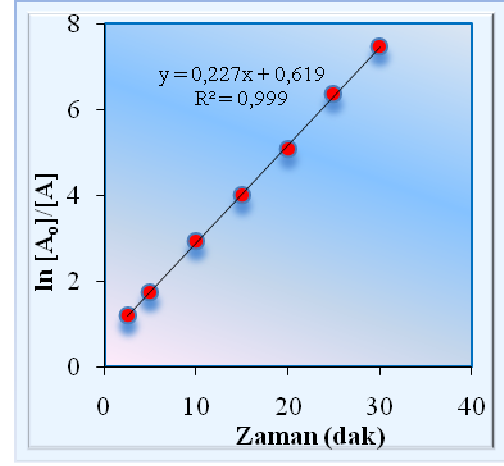
TOA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı derişimlerde tuz bulunduran Cd(II) çözeltileri ile gerçekleştirilen deneyler için hesaplanan kinetik veriler, Tablo 4.12'te verilmiştir.

Tablo 4.12 : TOA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı derişimde hazırlanan tuz çözeltileri ile gerçekleştirilen deneyler için kinetik hesaplama bulguları.

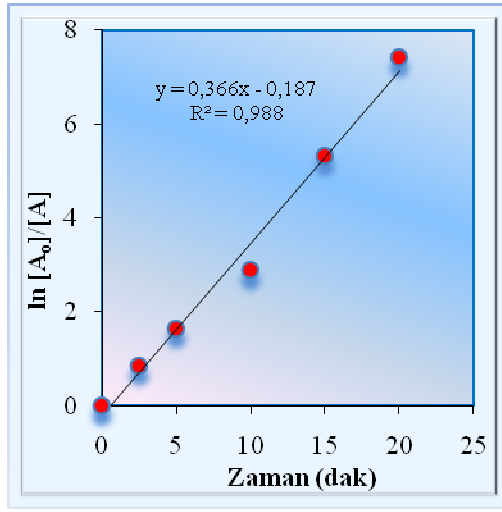
Donör fazdaki tuz kons. (M)	$k_1$ ( $\text{dk}^{-1}$ )	$k_2$ ( $\text{dk}^{-1}$ )	$k_2/k_1$	$t_{B\text{max}}$ ( $\text{dk}^{-1}$ )	$C_{B\text{max}}$ (ppm)	$J_d^{\text{max}}$ ( $\text{dk}$ )	$J_a^{\text{max}}$ ( $\text{dk}$ )
0,00	0,053	0,995	18,77	3,00	5,20	-0,045	0,045
0,20	0,227	0,262	1,16	2,50	51,90	-0,090	0,090
0,40	0,366	0,092	0,25	5,00	63,20	-0,058	0,058
0,60	0,257	0,110	0,43	5,00	57,60	-0,058	0,058
0,80	0,17	0,099	0,58	5,00	61,10	-0,046	0,046
1,00	0,174	0,098	0,56	5,00	61,40	-0,047	0,047



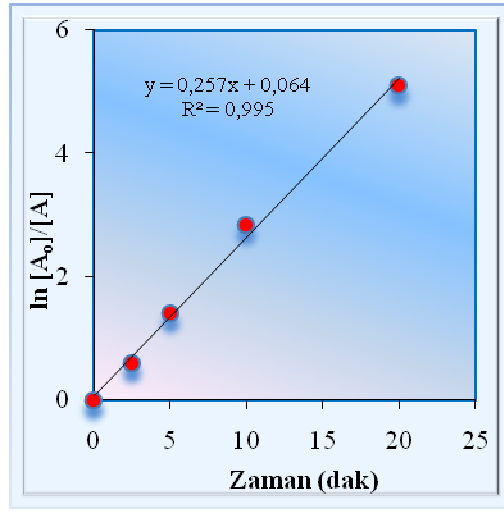
(a)



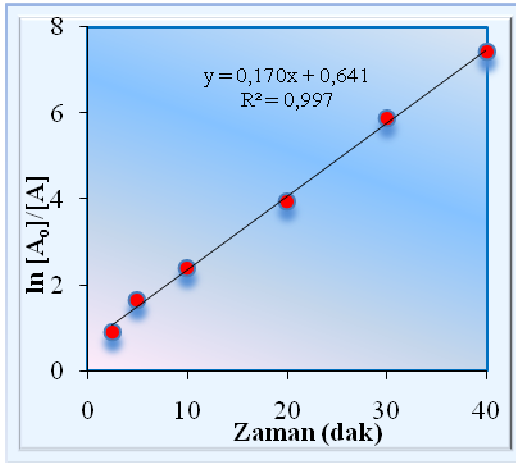
(b)



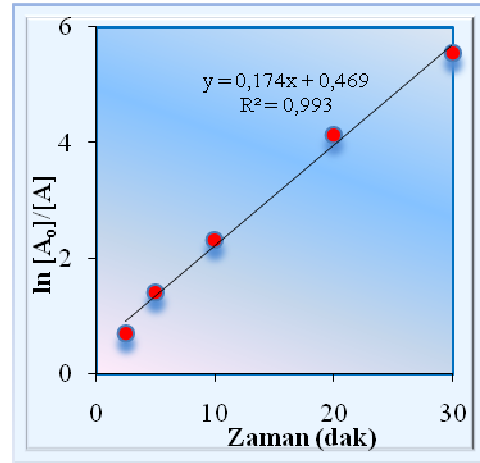
(c)



(d)



(e)



(f)

Şekil 4.14 : TOA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, farklı derişimde hazırlanan tuz çözeltileri ile gerçekleştirilen deneyler için zamana karşı  $\ln(A_0/A)$  grafikleri [a] [NaCl]: 0,00M, b) [NaCl]: 0,20M, c) [NaCl]: 0,40M, d) [NaCl]: 0,60M, e) [NaCl]: 0,80M, f) [NaCl]: 1,00M]

Tablo 4.12'den görüldüğü üzere donör fazda tuz kullanılmadan yapılan çalışmada  $C_{Bmax}$  değeri düşük iken tuz varlığında ise bariz bir şekilde yükselmenin olduğu,  $t_{Bmax}$  değerinin ise tuz varlığında (0,2M NaCl hariç) sabit kaldığı ve 0,4-0,8 M NaCl arasında yapılan çalışmada ise  $k_2/k_1$  oranının arttığı tespit edilmiştir ve Cd(II) iyonlarının ekstraksiyonunda ortam sıcaklığının etkisini incelemek için deneysel işlemlere devam edilmiştir.

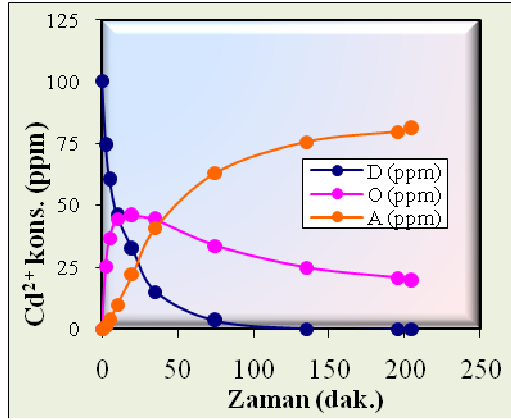
#### 4.3.1.2 Ortam sıcaklığının etkisi

Ortam sıcaklığının etkisi incelenirken; donör ve akseptör faz hacimleri 100 mL, donör fazın pH'ı 2,5, organik faz hacmi 90 mL, organik fazdaki TOA derişimi 0,007 mol/L ve peristaltik pompanın çözelti aktarım hızı 125mL/dk olarak sabit tutulmuştur. Beş farklı sıcaklık için (288,15, 293,15, 298,15, 303,15, 308,15K) sulu ve organik fazlardaki Cd(II) iyonlarının konsantrasyonlarının zamanla değişimi incelenmiştir. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylerden elde edilen veriler kullanılarak, oluşturulan Tablo 4.13'te, her üç fazdaki kadmiyumun zamanla değişim değerleri görülmektedir. Şekil 4.15'te ise farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler için üç fazdaki Cd(II) iyonlarının derişimlerinin değişiminin zamana karşı oluşturulan grafikleri verilmiştir.

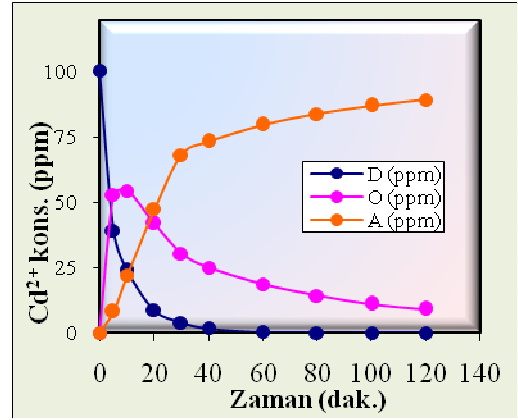
Tablo 4.13 ve Şekil 4.15'ten görüldüğü üzere çalışılan beş sıcaklık (288,15, 293,15, 298,15, 303,15K, 308,15K) için Cd(II) iyonlarının donör fazdan akseptör faza transport verimleri sırasıyla %80,53, %88,80, %99,27, %99,79 ve %99,68 olarak bulunmuştur. TOA ile farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen sürekli ekstraksiyon çalışmalarında ekstraksiyon verimlerinin sıralaması  $303,15 > 308,15 > 298,15 > 293,15 > 288,15K$  şeklindedir. Ortam sıcaklığının artması ile Cd(II) iyonlarının donör fazdan organik faza ve organik fazdan tekrar akseptör faza geri alım verimlerinin arttığı gözlenmiştir. Bu sonuçlardan anlaşılacağı üzere 293,15 ile 313,15K arasında çalışmanın yapılabileceği ve bu sıcaklık aralıklarında en yüksek verimle geri alım gerçekleştirilebileceği tespit edilmiştir.

Tablo 4.13 : TOA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, fazlardaki kadmiyum derişiminin farklı sıcaklıklarda zamanla değişim değerleri.

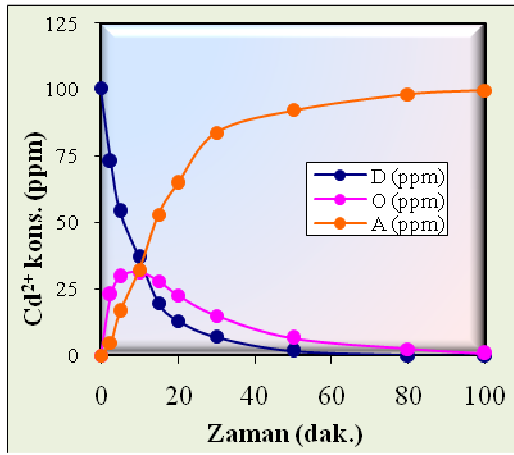
T=288,15K				T=293,15K			
t (dk)	D (ppm)	O (ppm)	A (ppm)	t (dk)	D (ppm)	O (ppm)	A (ppm)
0	100,6	0	0	0	100,6	0	0
2,5	74,26	25,48	0,85	5	39,34	53,01	8,20
5	60,45	36,79	3,39	10	23,89	54,48	22,21
10	45,97	44,65	9,93	20	8,76	42,10	47,54
20	32,34	45,98	22,22	30	4,02	30,44	68,24
35	15,14	44,43	41,05	40	1,90	25,23	73,48
75	3,39	33,79	63,34	60	0,45	18,68	79,72
135	0	24,93	75,69	80	0	14,42	83,98
195	0	20,83	79,74	100	0	11,13	87,26
205	0	19,50	81,01	120	0	9,07	89,33
T=298,15K				T=303,15K			
t (dk)	D (ppm)	O (ppm)	A (ppm)	t (dk)	D (ppm)	O (ppm)	A (ppm)
0	100,6	0	0	0	100,6	0	0
2,5	73,00	22,83	4,76	2,5	53,45	41,8	5,36
5	54,29	29,66	16,66	5	40,17	45,3	15,14
10	36,89	31,43	32,27	10	20	46,3	34,27
15	19,70	27,88	53,09	20	8,64	26,4	65,52
20	13,09	22,74	64,80	30	3,94	15,9	80,77
30	7,08	14,95	83,84	50	0,71	8,7	91,15
50	1,72	6,52	92,44	70	0,06	3,1	97,15
80	0	2,37	98,25	80	0	2,1	98,53
100	0	0,73	99,87	100	0	0,2	100,39
T=308,15K							
t (dk)	D (ppm)	O (ppm)	A (ppm)				
0	100,6	0	0				
2,5	58,2	37,1	5,30				
5	44,21	42	14,43				
10	24,54	43,2	32,90				
20	9,4	25,4	65,80				
30	4,1	11,9	84,59				
40	1,75	5,8	93,01				
60	0,28	2,2	98,15				
80	0	0,7	99,89				
100	0	0,3	100,28				



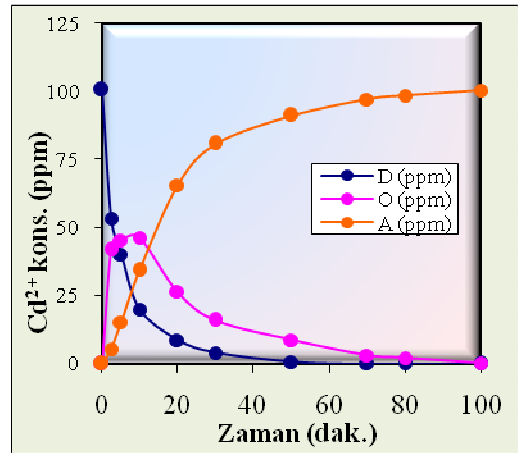
(a)



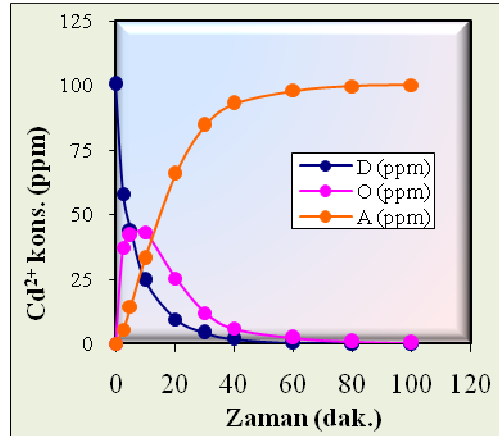
(b)



(c)

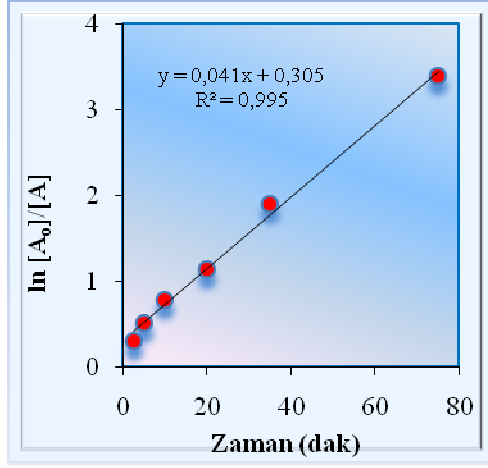


(d)

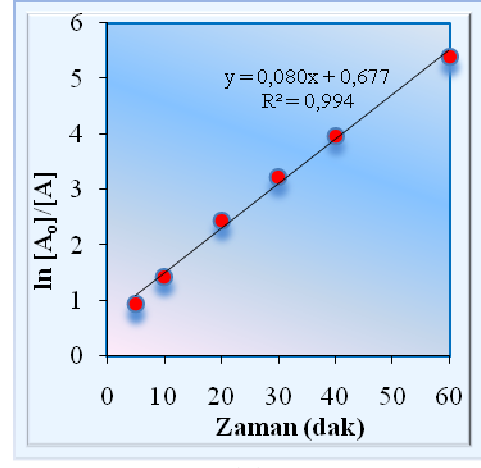


(e)

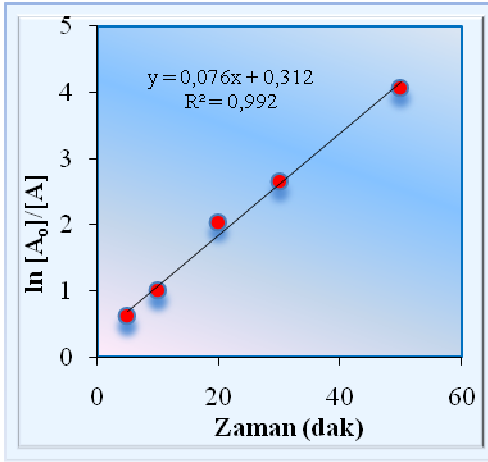
Şekil 4.15 : TOA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler için fazlardaki kadmiyum derişiminin zamanla değişim grafikleri (a: 288,15K , b: 293,15K , c: 298,15K, d: 303,15K, e: 308,15K).



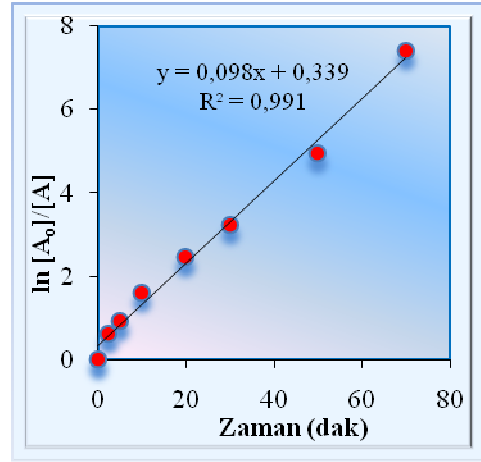
(a)



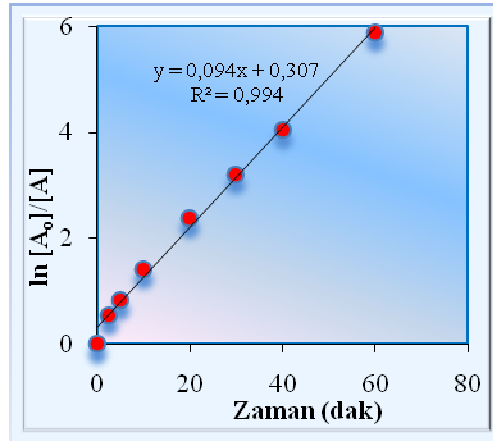
(b)



(c)



(d)



(e)

Şekil 4.16 : TOA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler için zamana karşı  $\ln(A_0/A)$  grafikleri (a: 288,15K, b: 293,15K , c: 298,15K, d: 303,15K, e: 308,15K).

Şekil 4.16’da ise bu deneylerden elde edilen verilere ait ekstraksiyon kinetiği grafikleri verilmiştir.

TOA organik ligandı kullanılarak yapılan sürekli ekstraksiyon çalışmalarımızda değişen sıcaklıklarda gerçekleştirilen deney sonuçları için hesaplamalar sonucu elde edilen kinetik veriler Tablo 4.14’te verilmiştir.

Tablo 4.14’ten görüldüğü gibi; sürekli sistemde TOA organik ligandı ile yapılan sıcaklık çalışmalarında, reaksiyon hız sabitlerinin birbirine oranlarından  $k_1/k_2$  değerlerinin  $k_2/k_1$  değerlerinden yüksek olması sulu fazdan organik faza geçişin iyi; organik fazdan sulu faza geçişin ondan daha düşük verimde olduğunu göstermektedir. 288,15 K ile yapılan ekstraksiyon çalışmalarında  $t_{Bmax}$  20 dk. iken diğer sıcaklıklarda 10 dk. olarak gözlenmiştir.

Tablo 4.14 : TOA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler için kinetik hesaplama bulguları.

Sıcaklık (K)	$k_1$ (dk <sup>-1</sup> )	$k_2$ (dk <sup>-1</sup> )	$k_1/k_2$	$k_2/k_1$	$t_{Bmax}(dk)$	$C_{Bmax}$ (ppm)	$J_d^{max}$ (dk)	$J_a^{max}$ (dk)
288,15	0,041	0,034	1,21	0,829	20	45,98	-0,014	0,014
293,15	0,080	0,064	1,26	0,794	10	54,48	-0,026	0,026
298,15	0,076	0,116	0,65	1,531	10	31,43	-0,034	0,034
303,15	0,098	0,078	1,26	0,791	10	46,3	-0,032	0,032
308,15	0,094	0,085	1,11	0,90	10	43,2	-0,033	0,033



## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar özet halinde önerilerle birlikte aşağıda verilmiştir.

Yüksek lisans deneysel çalışmalarında, taşıyıcı ligant seçimi için literatürde sıkça karşılaşılan taşıyıcı ligant türleri dikkate alınmış kadmiyum ve bakır iyonların donör fazdan organik faza alımı ve organik fazdan tekrar akseptör faza geri alım çalışmaları sürekli süreçlerle gerçekleştirilmiştir.

Sürekli ekstraksiyon sistemi ile kadmiyum iyonlarının Aliquat 336 taşıyıcısı ile ekstraksiyon çalışmalarına ilişkin deneysel verilere göre taşıyıcı ligandın kadmiyum iyonlarını donör fazdan organik faza alımı yine organik fazdan kadmiyum iyonlarını akseptör faza bırakma hızı ve süresi çok uzun gerçekleşmiştir. Kadmiyum iyonlarının taşınımına ilişkin ekstraksiyon işleminin çok uzun sürmesi, organik fazdaki Aliquat 336 derişiminin daha fazla olmasını gerektirmesi ve geri alım reaktif seçimi için fazla sayıda deneysel işlemlere ihtiyaç duyulması nedeniyle çalışılmamasına karar verilmiştir.

Sistemimizde ve metal iyonlarının taşınmasında ligant türlerini belirledikten sonra metal iyonlarını içeren çözeltilerden donör fazdan organik faza metal iyonlarının taşınımı için kesikli süreçlerle ön denemeler yapılmıştır. Kesikli olarak yapılan ön denemelerde bakır iyonları için taşıyıcı ligant olarak D2EHPA ve TBP, kadmiyum için ise TOA ile çalışılmasına karar verilmiştir.

Bakır(II) iyonlarının sıvı membran düzeneği ile ekstraksiyonunda, donör faz olarak bakır(II) çözeltisi, akseptör faz olarak H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi ve organik faz olarak da kerosenle seyreltilmiş D2EHPA+TBP çözeltisi kullanılıp ortam sıcaklığının etkisi incelenmiştir. D2EHPA ve TBP ile farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen sürekli ekstraksiyon çalışmalarında ekstraksiyon verimlerinin sıralaması 298,15 > 303,15 > 308,15 > 293,15K şeklinde bulunmuştur. Yapılan çalışmalarda sıcaklık arttıkça ekstraksiyon veriminin azaldığı (293,15K hariç) tespit edilmiştir.

D2EHPA ve TBP organik ligandı ile yapılan sıcaklık çalışmalarında reaksiyon hız sabiti değerleri ( $k_1$ ), değişen sıcaklıklarda (293,15, 298,15, 303,15 ve 308,15K) sırasıyla; 0,032, 0,033, 0,026, 0,018dk<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Bu verilere göre her bir sıcaklık için:  $k_1(298.15K) > k_1(293.15K) > k_1(303.15K) > k_1(308.15K)$  olduğu tespit edilmiştir.

Bakır iyonlarının ekstraksiyonunda sadece taşıyıcı ligant olarak D2EHPA kullanılarak farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen sürekli ekstraksiyon çalışmalarında ekstraksiyon verimlerinin sıralaması 298,15 > 293,15 > 308,15 > 303,15K şeklinde bulunmuştur. Dört farklı sıcaklıkta yapılan çalışmalarda Cu(II) iyonlarının geri alım verimlerinin >99'dan daha yüksek çıktığı ve Cu(II) iyonlarının organik faza bir önceki çalışmada elde edilen  $C_{Bmax}$  ve  $t_{Bmax}$  değerlerinden daha büyük değerler aldığı gözlenmiştir. Elde edilen verilere göre Cu(II) iyonlarının taşınımında taşıyıcı ligant olarak sadece D2EHPA'nın kullanılmasıyla sürekli ekstraksiyon sisteminde en yüksek verim alınabilecek sıcaklığın 298,15K seçilmesine karar verilmiştir. D2EHPA ile yapılan sıcaklık çalışmalarında reaksiyon hız sabiti değerleri, değişen sıcaklıklarda (293,15, 298,15, 303,15 ve 308,15K) sırasıyla; 0,025, 0,022, 0,022, 0,025 dk<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Reaksiyon hız sabitlerinin birbirine oranına ( $k_2/k_1$ ) bakıldığında 298,15K'den itibaren düzenli bir azalışın ve artan sıcaklıkla beraber  $t_{Bmax}$  değerlerinde ise artışın olduğu görülmüştür.

Bakır iyonlarının organik fazdan akseptör faza geri alımında yedi farklı H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi (0,50, 0,75, 1,00, 1,25, 1,50, 1,75 ve 2,00M) ile çalışılmış, bakır (II) iyonlarının donör fazdan akseptör faza geçiş verimleri sırasıyla %99,97, %99,47, %99,58, %99,29, %99,82, %99,73 ve %99,47 olarak bulunmuştur. Akseptör fazı için yedi farklı sülfürik asit ile organik fazdan Cu(II) iyonlarının geri alım sürelerinin 170 ile 240 dk. arasında değiştiği tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre bakır iyonlarının ekstraksiyon veriminin >%99 üzerinde çıkması ve akseptör fazda kullanılan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişiminin düşük veya yüksek konsantrasyonlarda da çalışılabileceği görülmüştür. Farklı derişimlerde H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılarak yapılan çalışmada  $k_1$  değerleri sırasıyla 0,025, 0,013, 0,012, 0,017, 0,022, 0,017 ve 0,013dk<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. En küçük kareler metodu kullanarak elde edilen bu doğruların R<sup>2</sup> değerleri bire oldukça yakındır. R<sup>2</sup> değerinin bire çok yakın olması elde edilen verilerin birbiriyle uyumlu olduğunu ve değişkenler arasında tam bir doğrusal ilişkinin var olduğunu göstermiştir. Reaksiyon hız sabitlerinin birbirine oranının

( $k_2/k_1$ ) sülfürik asidin derişimi değiştikçe değişkenlik gösterdiği ve organik fazda Cu(II) iyonlarının  $t_{Bmax}$  değerlerinin (1,0M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hariç) 10 dk olarak bulunduğu görölmüştür.

Fazlar arası organik fazın aktarım hızının etkisi incelenirken; donör ve akseptör faz hacimleri 100 mL, donör fazın pH'ı 4,4, organik faz hacmi 90 mL, organik fazdaki D2EHPA derişimi  $2,32 \times 10^{-3}$  mol/L ve sıcaklık 298,15K olarak sabit tutularak çalışılmış, organik fazın sulu fazlar içinden aktarım hızının çalışıldığı dört deney için bakır(II) iyonlarının donör fazdan akseptör faza transport verimleri sırasıyla %99,84, %99,97 ve %99,86 olarak bulunmuştur. Sürekli ekstraksiyon sisteminde peristaltik pompanın çözeltili aktarım hızının artırılmasıyla reaksiyon hız sabitlerinin birbirlerine oranları ( $k_1/k_2$ ) artarken ( $k_2/k_1$ ) oranının azaldığı, yüksek peristaltik pompa hızlarında çalışıldığında  $t_{Bmax}$  değerinin düştüğü  $C_{Bmax}$  değerinin ise bir miktar arttığı tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre laboratuvar şartları ve kinetik veriler açısından optimum peristaltik pompa çözeltili aktarım hızının dakikada 125mL olması gerektiği kanaatine varılmıştır.

Cd(II) iyonlarının sıvı membran düzeneği ile ekstraksiyonunda, donör faz olarak 100 ppm'lik Cd(II) çözeltilisi, akseptör faz olarak 0,5 M amonyum asetat çözeltilisi ve organik faz olarak da kerosenle seyreltilmiş TOA çözeltilisi kullanılmıştır.

Donör fazdaki tuz derişiminin etkisi incelenirken; donör ve akseptör faz hacimleri 100mL, donör fazın pH'ı 2,5, organik faz hacmi 90mL, organik fazdaki TOA derişimi 0,007 mol/L, sıcaklık 298,15K ve peristaltik pompanın çözeltili aktarım hızı 125 mL/dk olarak sabit tutularak deneysel işlemler gerçekleştirilmiştir. Donör fazda beş farklı derişimde tuz çözeltileri (0,2, 0,4, 0,6, 0,8 ve 1,0 M NaCl) ile çalışılan deneyler için Cd (II) iyonlarının donör fazdan akseptör faza transport verimleri sırasıyla, %100, %94,28, %96,04, %93,00 ve %95,15 olarak bulunmuştur. Donör fazda tuz kullanılmadan ve artan derişimlerde tuz kullanılarak yapılan çalışmalar, diğer araştırmacıların yaptıkları çalışmalarla karşılaştırıldığında çalışmalarımızda kullandığımız sıvı membran düzeneğimizin diğer sıvı membran tekniklerine göre çok daha fazla avantaja sahip olduğu görölmüştür. Bu avantajlardan bir tanesi kadmiyum iyonlarının donör fazdan organik faza ve organik fazdan tekrar akseptör faza ekstraksiyonunda diğer çalışmalarda TOA ligandının derişimi bizim kullandığımız derişimden on kat daha fazla kullanarak yaklaşık aynı verimi elde etmiş olmalarıdır. [27].

Donör fazda tuz kullanılmadan yapılan çalışmada  $C_{Bmax}$  değeri düşük iken tuz varlığında ise bariz bir şekilde yükselmenin olduğu,  $t_{Bmax}$  değerinin ise tuz varlığında (0,2M NaCl hariç) sabit kaldığı ve 0,4-0,8 M NaCl arasında yapılan çalışmada ise  $k_2/k_1$  oranının arttığı tespit edilmiştir.

Ortam sıcaklığının etkisi incelenirken; donör ve akseptör faz hacimleri 100 mL, donör fazın pH'ı 2,5, organik faz hacmi 90 mL, organik fazdaki TOA derişimi 0,007 mol/L ve peristaltik pompanın çözelti aktarım hızı 125 mL/dk olarak sabit tutulmuştur. Beş farklı sıcaklık için (288,15, 293,15, 298,15, 303,15, 308,15K) sulu ve organik fazlardaki Cd (II) iyonlarının konsantrasyonlarının zamanla değişimi incelenmiştir. Çalışılan beş sıcaklık (288,15, 293,15, 298,15, 303,15K, 308,15K) için Cd (II) iyonlarının donör fazdan akseptör faza transport verimleri sırasıyla %80,53, %88,80, %99,27, %99,79 ve %99,68 olarak bulunmuştur. TOA ile farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen sürekli ekstraksiyon çalışmalarında ekstraksiyon verimlerinin sıralamasının 303,15 > 308,15 > 298,15 > 293,15 > 288,15K şeklinde gerçekleştiği tespit edilmiştir. Ortam sıcaklığının artması ile Cd (II) iyonlarının donör fazdan organik faza ve organik fazdan tekrar akseptör faza geri alım verimlerinin arttığı gözlenmiştir. Kadmiyum iyonları için sürekli sistemde TOA organik ligandı ile yapılan sıcaklık çalışmalarında, reaksiyon hız sabitlerinin birbirine oranlarından  $k_1/k_2$  değerlerinin  $k_2/k_1$  değerlerinden yüksek olması sulu fazdan organik faza geçişin iyi; organik fazdan sulu faza geçişin ondan daha düşük verimde olduğunu göstermektedir. 288,15 K ile yapılan ekstraksiyon çalışmalarında  $t_{Bmax}$  20 dk iken diğer sıcaklıklarda 10 dk. olarak gözlenmiştir.

Elde edilen sonuçları kısaca özetlemek gerekirse; deneylerimizde kullandığımız taşıyıcı ligantlarla imalatı yaptırılan sıvı membran deney düzeneğinde verimli sonuçlar alınabilmektedir. Bu organik ekstraktantların her biri farklı deney şartlarında en olumlu sonuçları göstermiştir.

Deneysel çalışmalarımızda kullandığımız sıvı membran düzeneğinin bakır ve kadmiyum içeren gerçek maden atık sularında da uygulanarak, bakır ve kadmiyum iyonlarının seçimli olarak saflaştırılması ve seçimli ekstraksiyonu için optimum şartların belirlenmesi yapılabilir. Sıvı membran sistemindeki organik faz diğer donör ve akseptör fazlardan ayrıldıktan ve organik faz gerekli rejenerasyon işlemlerinden geçirildikten sonra tekrar ekstraktör olarak kullanılabilir.

Sistemdeki donör fazdaki metal iyonlarının derişimi azaldıkça metal iyonu takviye edilebilecek şekilde donör faz için reaktör tasarımı yeniden yapılarak deneysel çalışmalar yapılabilir. Bu tasarım içinde sistemin her iki reaktördeki sulu fazlarda pH değerinin değişimini kontrol edebilecek şekilde dizayn edilebilir.

Akseptör fazda metal iyonlarının geri alımında kimyasal maddeler kullanıldığında metal iyonlarının ayrılması ve saflaştırılması için ek maliyetler getirmektedir. Kullandığımız bu sistemde akseptör faz için kullanılan reaktöre elektroliz sistemi yerleştirerek elektrolizle metal iyonlarının akseptör fazda toplanması sağlanarak yüksek saflıkla metal elde edilebilir.

Deneysel çalışmalarımızda kullandığımız sıvı membran düzeneği, uygun donör, ekstraktant ve akseptör çözeltilerinin seçilmesi ve çalışma koşullarının araştırılması ile ağır metal endüstrilerinden kaynaklanacak ve çevresel etki oluşturabilecek farklı metal iyonlarının da giderimi konusunda yapılan çalışmalara alternatif ve ekonomik bir giderme prosesi olabilecektir.

Sıvı membran prosesindeki gelişmeler; modelleme, rejenerasyon ve gerçek endüstriyel atıklar ile tüm sistemin test edilmesi gibi konularda daha fazla araştırmayı gerektirmektedir. Sıvı membran teknolojisinin mevcut prosesler ile yarışabilmesi ve uygulanabilir olması için, öncelikle yüksek ekstraksiyon gücüne sahip ve ilgili metal iyonuna karşı seçimli davranan ekstraktantların varlığında çalışılması ve sistemin ekonomik olması gerekmektedir. Bunun yanında teknik performansın yani işletim kalitesinin de ilave bazı tasarımlarla geliştirilmesi, sıvı membran düzeneğinin daha etkin çalışmasına katkıda bulunacaktır. Ayrıca solvent ekstraksiyonu (SX) prosesi gibi ticarileşmiş ekstraksiyon proseslerine rakip olabilecek daha seçimli donör, ekstraktant ve akseptör bileşenleri seçilerek, farklı uygulama alanlarında da kullanımı incelenmelidir.

## KAYNAKLAR

- [1] **Gündüz, T.**, 1994: *Çevre Sorunları*, A.Ü. Fen Fak.Kimya Bölümü, Ankara.
- [2] **Pirinççi, H. B.**, 2004: Sülfürik Asitle Dehidrate Edilen Buğday Kepeği İle Cd(II) ve Pb(II) İyonlarının Giderilmesi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Elazığ.
- [3] **Taşkaya, B.**, 2004: *Çevre ve Çevre Sorunları*, TEAE-bakış, 5:1-8.
- [4] **Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., Timur, S.** 2004: *Metallerin Çevresel Etkileri- I*, İTÜ Metalurji Mühendisliği.
- [5] **Adriano, D. C.**, 2001: Trace Elements In Terrestrial Environments Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals, Springer-Verlag, New York, 867p.
- [6] **Aydın, M. E., Senar, Ö. ve Sarı S.**, 2004: Ağır metallerin doğal killerle uzaklaştırılması, *1. Ulusal Çevre Kongresi*, 13-15 Ekim, Sivas, 1-7.
- [7] **Tchobanoglous, G. ve Burton, F.L**, 1991: Wasterwater Engineering; Treatment, Disposal and Reuse, McGraw-Hill, Inc., Singapore.
- [8] **Lanouette, H. K. and Paulson, G. E.**, 1977: Heavy Metal Removal, Chemical Engineering Deskbook Issue, Industrial Pollution Control Inc., 73-80.
- [9] **Koçak, İ.**, 2007: Ters Osmoz Sistemi ile Sudan Borun Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [10] **Ho, W. S. and Srikar, K. K.**, 1992: *Membrane Handbook*, Van Nostrand Reinhold, New York, 954p.
- [11] **Gürel L., Büyükgüngör H.**, 2006: Liquid membranes in advanced treatment. *J. Engineering and Natural Sci.*, 30-44.
- [12] **Gürel L., Büyükgüngör H.**, 2006: Liquid membranes in advanced treatment, *Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 2.
- [13] **Noble, R. D., and Way, J.D.**, 1987: Liquid Membranes, Theory and Applications, *ACS Symposium Series (347)*, American Chemical Society, Washington DC, 189p.
- [14] **Tavlarides, L.L., Bae, J.H. and Lee, C.K.**, 1987: Solvent extraction, membranes, and ion exchange in hydrometallurgical dilute metals separation, *Separation Science and Technology*, 22: 581-615.
- [15] **Mulder, M.**, 1990: Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic, Netherlands, 363p.
- [16] **Saito, K., Uezu, K., Hori, T., Furusaki, S., Sugo, T. and Okamoto, J.**, 1988: Performance analysis of a fixed bed charged with capillary fiber form chelating resin

for recovery of uranium from seawater, *The American Institute of the Chemical Engineers Journal*, 34, 411.

[17] **Friesen, D.T., Babcock, W.C., Brose, D.J. and Chambers, A.R.**, 1991: Recovery of citric acid from fermentation beer using supported liquid membranes, *Journal of Membrane Science*, 56:127-141.

[18] **Gholivand, M. B., Khorsandipoor, S.**, 2000: Selective and efficient uphill transport of Cu(II) through bulk liquid membrane using N-ethyl-2-aminocyclopentene-1-dithiocarboxylic acid as carrier, *Journal of Membrane Science*, fascicolo: 1, 180, 115 – 120.

[19] **Trtić-Petrović, T. M. and Jönsson, J. Å.**, 2002: Application of SLM extraction for investigation of metal-humic acid bindings, *Desalination*, 148, 247-251.

[20] **Leóna, G., Guzmán, M. A.**, 2007: Facilitated transport of copper through bulk liquid membranes containing different carriers: compared kinetic study, *Desalination*, 223, 330–336.

[21] **Alaguraj, M., Palaniveluk, K., Velan, M.** 2009: Removal of Cu (II) using emulsion liquid membrane, *International Journal of ChemTech Research*, 1(3), 722-726.

[22] **Reddy, R. T., Ramkumar, J., Chandramouleeswaran, S., Reddy, A. V. R.**, 2010: Selective transport of copper across a bulk liquid membrane using 8-hydroxy quinoline as carrier. *Journal of Membrane Science* 351, 11–15.

[23] **Chang, S. H., Teng, T. T., Ismail, N.**, 2010: Extraction of Cu(II) from aqueous solutions by vegetable oil-based organic solvents, *Journal of Hazardous Materials* 181, 868–872.

[24] **Chang, S. H., Teng, T. T., Ismail, N., Abbas F.M. Alkarkhib**, 2011: Selection of design parameters and optimization of operating parameters of soybean oil-based bulk liquid membrane for Cu(II) removal and recovery from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 190, 197–204.

[25] **Chang, S. H., Teng, T. T., Ismail, N.**, 2011: Cu(II) transport through soybean oil-based bulk liquid membrane: Kinetic study, *Chemical Engineering Journal*, 173, 352– 360.

[26] **Mortaheb, H. R., Zolfaghari, A., Mokhtarani, A., Amini, M. H., Mandanipour, V.**, 2010: Study on removal of cadmium by hybrid liquid membrane process, *Journal of Hazardous Materials*, 177, 660–667.

[27] **Ahmad, A. L., Kusumastuti, A., Derek, C. J. C., Ooi, B. S.**, 2012: Emulsion liquid membrane for cadmium removal: Studies on emulsion diameter and stability, *Desalination*, 287, 30-34.

[28] **Comesaña, A., Rodríguez-Monsalvea, J., Cerpab, A., Alguacila, F. J.**, 2011: Non-dispersive solvent extraction with strip dispersion (NDSXSD) pertraction of Cd(II) in HCl medium using ionic liquid CYPHOS IL101. *Chemical Engineering Journal*, 175, 228– 232.

[29] **Marchese, J., Campderrós, M., Acosta, A.**, 1995: Transport and separation of cobalt, nickel and copper ions with alamine liquid membranes, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 64(3), 293-297.

- [30] **El Reefy, S. A., Selim, Y. T., and Hisham, F. ALY**, 1997: Equilibrium and Kinetic Studies on the Separation of Uranium and Thorium from Nitric Acid Medium by Liquid Emulsion Membrane Based on Trioctylphosphine Oxide Extractant, *Analytical Sciences*, 13(3), 333-337.
- [31] **Kasaini, H., Nakashio1, F., Goto, M.**, 1998: Application of emulsion liquid membranes to recover cobalt ions from a dual-component sulphate solution containing nickel ions, *J. Membrane Sci.*, 146, 159-168.
- [32] **Kumar, A., Haddad, R., Benzal, G., Ninou, R., Sastre, A.M.**, 2000: Use of modified membrane carrier system for recovery of gold cyanide from alkaline cyanide media using hollow fiber, supported liquid membranes: feasibility studies and mass transfer modeling, *J. Membrane Sci.*, 174, 17-30.
- [33] **Juang, R. S., Kao, H. C., and Wu, W. H.**, 2004: Liquid membrane transport and separation of  $Zn^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  from sulfate media using organophosphorus acids as mobile carriers, *J. CHem. Technol. Biotechnol.* 79, 140–147.
- [34] **Juang, R.S., Kao, H.C., Wu, W.H.**, 2004: Liquid membrane transport and separation of  $Zn^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  from sulfate media using organophosphorus acids as mobile carriers, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79(2), 140-147.
- [35] **Ribeiro, C. P. Jr., Costa, A. O. S., Lopes, I. P. B., Campos, F. F., Ferreira, A. A., Salum, A.**, 2004: Cobalt extraction and cobalt–nickel separation from a simulated industrial leaching liquor by liquid surfactant membranes using Cyanex 302 as carrier, *J. Membrane Sci.*, 241, 45-54.
- [36] **Sabrya, R., Hafeza, A., Khedra, M., El-Hassanin, A.**, 2007: Removal of lead by an emulsion liquid membrane Part I, *Desalination*, 212, 165–175.
- [37] **Ansari, S. A., Mohapatra P. K., Prabhu D. R., Manchanda V. K.**, 2008: Transport of lanthanides and fission products through supported liquid membranes containing N,N,N',N'-tetraoctyl diglycolamide (TODGA) as the carrier, *Desalination*, 232, 254–261.
- [38] **Kumbasar, R. A.**, 2009: Extraction of chromium (VI) from multicomponent acidic solutions by emulsion liquid membranes using TOPO as extractant. *J. Haz. Mat.*, 167(1-3), 1141-1147.
- [39] **Panja, S., Mohapatra, P. K., Tripathi, S. C., Manchanda, V. K.**, 2010: Transport of Thorium(IV) Across a Supported Liquid Membrane Containing N,N,N',N'-Tetraoctyl-3-oxapentanediamide (TODGA) as the Extractant , *Separation Science and Technology*, 45(8), 1112-1120.
- [40] **Tian, M. M. Mu, F. T., Jia, Q. O., Quan, X. J., Liao, W. P.**, 2011: Solvent Extraction Studies of Zinc(II) and Cadmium(II) from a Chloride Medium with Mixtures of Neutral Organophosphorus Extractants and Amine Extractants, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 56(5), 2225-2229.
- [41] **Kazemi, S. Y., Hamidi, A. S.**, 2011: Competitive Removal of Lead(II), Copper(II), and Cadmium(II) Ions through a Bulk Liquid Membrane Containing Macrocyclic Crown Ethers and Oleic Acid as Ion Carriers, *Journal of Chemical and Engineering Data* , 56(2), 222-229.
- [42] **Goyal, R. K., Jayakumar, N. S., Hashim M. A.**, 2011: Chromium removal by emulsion liquid membrane using [BMIM][NTf2]– as stabilizer and TOMAC as extractant, *Desalination*, 278(1-3), 50-56.



- [43] **Palaty, Z., Bendova, H.**, 2011: Transport of nitric acid through anion-exchange membrane in the presence of sodium nitrate. *Journal of Membrane Science* 372, 277–284.
- [44] **Kandwal, P., Ansari, S.A., Mohapatra, P.K.**, 2012: A highly efficient supported liquid membrane system for near quantitative recovery of radio-strontium from acidic feeds. Part II: Scale up and mass transfer modeling in hollow fiber configuration, *Journal of Membrane Science*, 405–406, 85–91.
- [45] **DPT**, 2001: *Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu Metal Madenler Alt Komisyonu Bakır-Pirit Çalışma Grubu Raporu*, T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı Yayın No: DPT 2627-ÖİK; 638.
- [46] **Kılavuz, O.**, 1988: “Bakır”, *Madencilik Ana Planı Özel İhtisas Komisyonu, Demir Dışı Metal Madenleri Çalışma Gurubu Raporu*, T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı Yayın No:DPT 2121-ÖİK, 326, Mart.
- [47] **İkiz, D.**, 2005: “Kalkopirit Cevherinden Bakırın Hipoklorit Çözeltisi ile Çözünme Kinetiği”, Yüksek Lisans Tezi, Haziran, S.A.Ü.
- [48] **Gülfe, M.**, 2002: “Kalkopirit Cevherindeki Bakırın Sülfürik Asit Çözeltisinde Çözünürlüğünün İncelenmesi”, Doktora Tezi, Şubat.
- [49] <http://tr.wikipedia.org/wiki/Bak%C4%B1r>.
- [50] **Türkiye Sınai Kalkınma Bankası A.S.**, 1997: “Ek Araştırmalar-Bakır”, Kimya Sektör Araştırması, TE-TA Ltd. Sti., İstanbul.
- [51] **Ünlü, B.S., Köksal, N.S., Atik, E.**, 2003: “Bakır esaslı bronz ve pirinç yatakların tribolojik özelliklerinin karşılaştırılması”, *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 5(2): 103-108.
- [52] **Koçak, H.**, 2006: “*Bakır alaşımları el kitabı*”, Sağlam Metal, İstanbul, 1-32.
- [53] **Hüseyin, K.**, 2002: “Kula Kili Kullanılarak Bakır Atıklarının Temizlenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayer Ü., Manisa.
- [54] **Ün, R.**, 1968: *Metal Kimyası Dersleri*, İstanbul Üniversitesi Yayınları, Şirketi Mürettebiye Basımevi, İstanbul.
- [55] <http://www.parikhenterprisesltd.com/index.html>.
- [56] <http://www.nkfu.com/kadmiyum-nedir-kadmiyum-elementinin-ozellikleri/>.
- [57] **Langard, S., Vigander, T.**, 1983: Occurrence of lung cancer in workers producing chromium pigments, *British Journal Of Industrial Medicine*. 40, 71-74.
- [58] **Last, M., Wallace, B.**, 1992: 13th ed. *Public Health Preventive Medicine*. Prentice-Hall International Inc, Newyork: 381-399.
- [59] **Elinder, C.G.**, 1983: Cadmium exposure from smokin cigarettes variations with time and country where purchased, *Environmental Resarch*. 32: 220-227.
- [60] **Bas, A. L., ve Demet, Ö.**, 1992: Çevresel Toksikoloji Yönünden Bazı Ağır Metaller. *Ekoloji Çevre Dergisi*, 2(5), 42-46.
- [61] **Sağlam, H. B.**, 2002: Çay Türlerinde İki Farklı Demleme Metodu Kullanılarak Kadmiyum Ve Vanadyum Tayini, Sakarya Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Enstitüsü, Adapazarı, Kasım.

- [62] <http://www.kimyamuhendisi.com/>
- [63] [www.metalurji.org.tr/dergi/dergi136/d136\\_4753.pdf](http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi136/d136_4753.pdf).
- [64] <http://www.mta.gov.tr/madenler/turmaden/alan.html#kursun>.
- [65] **Duran, H.**, 2012: Sulu Çözeltilerden Cu(II), Pb(II), Cd(II) ve Cr(II) Gideriminde Şarap Üretim Artığı Üzüm Saplarının Kullanılabilirliği, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Elazığ.
- [66] **LI, N. N.**, 1968: US Patent No. 3416194, Nov. 12.
- [67] **Othman, N., Goto, M., Mat, H.**, 2004: Liquid Membrane Technology for Precious Metals Recovery from Industrial Waste, *Regional Symposium on Membrane Science and Technology*, 21-25 April 2004, Puteri Pan Pacific Hotel, Johor Bahru, Johor, Malaysia.
- [68] **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.
- [69] **Wilder, J., Loreth, M. J., Katrak, F. E. Agawal, J. C.**, 1986: Gallium, in *Encyclopedia of Chemical Processing and Design* (Ed. McKetta), Vol. 24, 79-92, pp.
- [70] **Kışık, V.S.**, 2010: Liquid Membranes Principle and Applications in Chemical Separations and Wastewater Treatment, *Elsevier*, Amsterdam-The Netherlands, 978-0-444-53218-3.
- [71] **Safavi, A., and Shams, E.**, 1999: Selective and efficient liquid membrane transport of gold as gold cyanide using an anion carrier, *Journal of Membrane Science*, 157, 171.
- [72] **Dai, X. P., Yang, Z. F., Luo, R. G., Sirkar, K. K.**, 2000: Lipase-Facilitated Separation of Organic Acids in a Hollow Fiber Contained Liquid Membrane Module, *Journal of Membrane Science*, 171(2), 183-196.
- [73] **Bal, M.**, 2006: Seyreltik Bakır Çözeltilerinden Destekli Sıvı Membran Prosesi ile Bakırın Ekstraksiyonu, Sakarya Üniversitesi, Yüksek Lisans, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [74] **Aydiner, C.**, 1999: Sıvı Membran Teknolojisi ile Sulu Ortamdan Siyanür İyonlarının Tasınım Kinetiği, Kocaeli Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, 110 s, Gebze.
- [75] **Porter, M. C.**, 1990: *Handbook of Industrial Membrane Technology*, Noyes Publications, New Jersey-USA, 0815512058.
- [76] **Bartsch, R. A., Way, J. D.**, 1996: *Chemical Separations with Liquid Membranes*, ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington DC, 9780841234475.
- [77] **Başhoğlu, B.**, 2012: Karboksilli Asitlerin Sulu Ortamdan Sıvı Membran Tekniği Kullanılarak Ayrılmasının İncelenmesi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Temel İşlemler ve Termodinamik Programı.
- [78] **Pattillo, C.**, 1995: *Membranes: Liquid Membranes in Particular*, Rensselaer Polytechnic Institute, <http://www.rpi.edu/dept/chem-eng/Biotech-Environ/pattillo/membrane.biochem/mem.html>.

- [79] **Klein, D. H., Et Al.**, 1975: Pathways of Thirty-Seven Trace Elements Through Coal- Fired Alumina Power-Plants Environ. Sci. Technol. 9(10), 973-979.
- [80] **Ahimina**, 1979: Process Feasibility Study and Preliminary Plant Design, *Task 2 Report: Comparison of Two Processes*, Kaiser Engineers, Prepared for U.S. Bureau of Mines, Contact, No. J 0265048.
- [81] **DPT**, 2001: *Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu*, 2622-ÖİK: 633, Ankara.
- [82] **Kolthoff, I. M., Elwing, P. J.**, 1961: Treatise on Analytical Chemistry, Part II, 13-17, *Interscience Publishers*, New York-London.
- [83] **Hildebrand, W. F., Landell, G. E. F., Bright, H. A., Hoffman, J. I.**, 1953: Gallium in Applied Inorganic Analysis, 2nd ed., Chap. 28, Wiley, New York.
- [84] **Gastinger, E. Z.**, 1953: Anal. Chem., 140, 244.
- [85] **Nachtrieb, N. H., Fryxell, R. E. J.**, 1949: The extraction of gallium chloride by isopropyl ether, J. Am. Chem. Soc, 71, 4035-4039.
- [86] **Kumrić K., Trtić-Petrović T., Koumarianou, E., Archimandritis, S., and Čomor, J. J.**, 2006: Supported liquid membrane extraction of <sup>177</sup>Lu(III) with DEHPA and its application for purification of <sup>177</sup>Lu-DOTA-lanreotide, *Separation and Purification Technology*, 51(3), 310-317.
- [87] **Skelland, A. H. P., and Meng, X.**, 1999: Non-newtonian conversion solves problems of stability, permeability and swelling in emulsion liquid membranes. *Journal of Membrane Science*, 158, 1-15.
- [88] **Sheica, I. A., Clans I. S., and Mityureva, T. T.**, 1996: The Chemistry of Gallium, *Elsevier*, Amsterdam.
- [89] **Kirgios, L., Schügerl, K., and Degener, W.**, 1994: Process for Separating and Concentrating Gallium From an Aqueous Solutions Containing Gallium, Together with Aluminum, Zinc and Copper, US Patent No.5, July 5, 326-441.
- [90] **Alpoğuz, H. K.**, 2002: Sıvı membranlarda makrosiklik bileşikler kullanılarak bazı katyonların transport özelliklerinin incelenmesi, Doktora tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 91s.
- [91] **Sarıkaya, Y.**, 1997: *Fizikokimya*, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 537s.
- [92] **Cox, B. G., and Schneider, H.**, 1992: Coordination and Transport Properties of Macrocyclic Compounds in Solution, *Journal of the American Chemical Society*, 114, 9243.
- [93] **Saier, M. H., and Stiles, C. D.**, 1975: Molecular Dynamics in Biological Membranes, *Springer*, Verlag, NY.
- [94] **Osa, T., and Atwood J. L.**, (eds.), 1991: Inclusion Aspects of Membrane Chemistry, Kluwer Academic Publishers, Netherland, 110p.
- [95] **Morf, W. E.**, 1981: The Principles of Ion-Selective Electrodes and Membran Transport, *Elseiver*, Amsterdam.
- [96] **Behr, J. P., Kirch, M., and Lehn, J. M.**, 1985: Carrier-mediated transport through bulk liquid membranes dependence of transport rates and selectivity on carrier properties in a diffusion-limited process, *Journal of American Chemical Society*, 107:241.

- [97] **Neame, K. D., and Richards, T. G.**, 1972: Elementary Kinetics of Membrane Carrier Transport, *Blackwell*, Oxford.
- [98] **Lamb, J. D., Christensen J. J., Izatt, S. R., Bedke, K., Astin, M. S., and Izatt, R.M.**, 1980: Effects of salt concentration and anion on the rate of carrier-facilitated transport of metal cations through bulk liquid membranes containing crown ethers, *Journal of American Chemical Society*, 102, 3399-3403.
- [99] **Lamb, J. D., Izatt, R. M., Garrick, D. G., Bradshaw, J. S., and Christensen, J. J.**, 1981: The influence of macrocyclic ligand structure on carrier-facilitated cation transport rates and selectivities through liquid membranes, *Journal of Membrane Science*, 9, 83-107.
- [100] **Lehn, J. M.**, 1983: Physical Chemistry of Transmembrane Ion Motions, *Elsevier*, Amsterdam, 181p.
- [101] **Yoshida, S., and Hayano, S.**, 1986: Relationship between the extractability and the rate of transfer of potassium ion by macrocyclic carriers in liquid membrane systems, *Journal of American Chemical Society*, 108, 3903-3907.
- [102] **Stolwijk, T., B., Sudholter, E. J. R., and Reinhoudt, D. N.**, 1989: Effect of crown ether lipophilicity on the facilitated transport of guadinium thiocyanate through an immobilized liquid membrane, *Journal of American Chemical Society*, 111, 6321-6329.
- [103] **Şenvar, C.**, 1977: *Kimyasal Kinetik ve Makromoleküler*, Marmara Üniversitesi Yayın no: 435, Atatürk Eğitim Fakültesi Yayın no:1.
- [104] **Erdoğan, F., ve Şahmurat, F.**, 2007: Mathematical fundamentals to determine the kinetic constants of first-order consecutive reactions, *Journal of Food Process Engineering*, 30, 407-420.
- [105] **Gündüz, T.**, 1993: *Enstrümental Analiz*, Bilge Yayıncılık. – Ankara.
- [106] **Yıldız, A., Genç, Ö.**, 1993: *Enstrümental Analiz*, H.Ü. Yayınları Ankara – 1993.
- [107] **Baver, H. H., Christian, G. D., O'reilly, J. E.**, 1978: *İnstrümental analysis*, Allyn and Bacon Inc., Boston, London, Sydney, Toronto.
- [108] **Çotura, S.**, 1994: 'Bulaşık Makinalarında kullanılan parçaların UV- GB'de Spektroskopik Analizi. E.Ü. Bit. Tezi.- İzmir.
- [109] **Ersöz, A.**, 2010: *Aletli Analiz*, Anadolu Üniversitesi Yayınları, 370s.
- [110] **Singh, S. K., Misra, M., Sudersanan, A., Dakshinamoorthy, S. K., Munshi and Dey, P.K.**, 2007: Carrier-mediated transport of uranium from phosphoric acid medium across TOPO/n-dodecane-supported liquid membrane, *Hydrometallurgy*, 87, 190–196.
- [111] **Krea, M., and Khalaf, H.**, 2000: Liquid–liquid extraction of uranium and lanthanides from phosphoric acid using a synergistic DOPPA–TOPO mixture, *Hydrometallurgy*, 58, 215-225.
- [112] <http://www.chemicalbook.com>.
- [113] **Chang, S. H., Teng, T. T., Ismail, N.**, 2011: Efficiency, stoichiometry and structural studies of Cu(II) removal from aqueous solutions using di-2-

ethylhexylphosphoric acid and tributylphosphate diluted in soybean oil, *Chemical Engineering Journal* 166, 249–255.

[114] **El-Sweify, F. H., Abdel-Fattah, A. A., Ali, S. M.,** 2008: Extraction thermodynamics of Th(IV) in various aqueous organic systems, *J. Chem. Thermodyn.*, 40, 798–805.

[115] **Devi, N. B., Mishra, S.,** 2010: Solvent extraction equilibrium study of manganese(II) with Cyanex 302 in kerosene, *Hydrometallurgy*, 103, 118–123.

[116] **Singh, S. K., Misra, M., Sudersanan, A., and Dakshinamoorthy, S. K.,** 2009: Studies on the recovery of uranium from phosphoric acid medium by D2EHPA/ n-dodecane supported liquid membrane, *Separation Science and Technology*, 44, 169-189.

[117] **Dingsheng, H., Ma, M.,** 2000: Effect of paraffin and surfactant on coupled  $\text{Zn}^{2+}$ /transport of cadmium II ions through liquid membranes, *Hydrometallurgy* 56 157–170.

## **ÖZGEÇMİŞ**



**Ad Soyad: Melike İlknur EYİCE**

**Doğum Yeri ve Tarihi: DENİZLİ – 22.03.1988**

**Adres: Erdemkent mah. Toki Konutları 6.Ada F1-A D:1 Edremit/VAN**

**Lisans Üniversite: Pamukkale Üniversitesi**