

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

**DESTEKLİ SIVI MEMBRANLARDA Cr(VI) METAL
KATYONUNUN TAŞINIM KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NEFİSE AYHAN

DENİZLİ, OCAK – 2015

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



**DESTEKLİ SIVI MEMBRANLARDA Cr(VI) METAL
KATYONUNUN TAŞINIM KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NEFİSE AYHAN

DENİZLİ, OCAK – 2015

KABUL VE ONAY SAYFASI

NEFİSE AYHAN tarafından hazırlanan “Destekli Sıvı Membranlarda Cr(VI) Metal Katyonunun Taşınım Kinetiğinin İncelenmesi” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 05.01.2015 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Prof. Dr. H. Korkmaz ALPOĞUZ

Üye
Prof. Dr. Emin KARAPINAR

Üye
Doç. Dr. Ahmet SÜRÜCÜ

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 14.01.2015 tarih ve ...02/25.... sayılı kararıyla onaylanmıştır..

Prof. Dr. Orhan KARABULUT

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

**Bu tez alışması Bilimsel Araştırma Projesi (BAP) tarafından 2013
FBE045 nolu proje ile desteklenmiştir.**

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

N. Ay

NEFİSE AYHAN

ÖZET

DESTEKLİ SIVI MEMBRANLARDA Cr(VI) METAL KATYONUNUN TAŞINIM KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NEFİSE AYHAN

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

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

DENİZLİ, OCAK – 2015

Bu çalışmada, destekli sıvı membran sisteminde taşıyıcı olarak p-tert-bütıl kaliks[4]aren türevi kullanılarak Cr(VI) metal katyonunun donör fazdan akseptör faza transportu incelenmiştir. Yapılan çalışmalarda taşıyıcı ligand derişiminin, donör faz asit türü ve konsantrasyonun, karıştırma hızının, çözücünün ve akseptör faz derişimlerinin etkileri ve optimum şartlarda Celgard 2500 ve Celgard 2400 destek tabakalarının transport verimine etkileri incelenmiştir. Her bir parametre için belirli zaman aralıklarında alınan numunelerin konsantrasyon değerleri UV-Visible spektrofotometresinde tayin edilmiştir. Deneyler sonucunda hız sabiti (k), akış hızı (J), geçirgenlik katsayısı (P) ve geri kazanım faktörü (% RF) kinetik verileri hesaplanmıştır. Aynı zamanda kaliks[4]aren türevi bağlanmış Celgard 2500 membranının yüzey morfolojisindeki değişmeler SEM ve AFM cihazları ile karakterize edilmiştir.

Sonuç olarak kaliksaren bileşiminin destekli sıvı membranlarda taşıyıcı olarak kullanılabildeği ve Cr(VI) metal katyonunun transportunun başarılı bir şekilde gerçekleştiği gözlenmiştir.

ANAHTAR KELİMELELER: Destekli Sıvı Membran, Kaliks[4]aren, Cr(VI) Metal Taşınımı, Taşınım Kinetiği.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF TRANSPORT KINETIC OF Cr(VI) METAL CATION IN SUPPORTED LIQUID MEMBRANES

MSC THESIS

NEFİSE AYHAN

**PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
CHEMISTRY**

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

DENİZLİ, OCAK - 2015

In this study, the transport of Cr(VI) metal cation donor phase from acceptor phase through a SLM containing p-tert-butyl calix[4] arene used as a carrier was investigated. The influence of carrier ligand concentration, the influence of donor phase acid type and concentration, influences of solvents, influence of acceptor phase components and concentration, influence of stirring speeds, the influences of Celgard 2500 and Celgard 2400 support layers under the optimum conditions examined on the transport efficiency. Concentration values of samples taken at specific intervals for each parameter were determined by using UV-Visible techniques. As a result of the experiments the rate constant (k), flow rate (J) and permeability coefficient values (P) were calculated. Moreover, Celgard 2500 membrane containing calixarene surface morphology changes have been characterized by using AFM and SEM techniques measurements.

It is concluded; it was showed that calixarene compound can be used as carrier in SLM's for transport of Cr(VI) metal cation.

KEYWORDS: Supported Liquid Membrane, Calix[4]arene, Cr(VI) metal Transport, Transport Kinetics.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

| | |
|---|------|
| ÖZET..... | i |
| ABSTRACT | ii |
| İÇİNDEKİLER | iii |
| ŞEKİL LİSTESİ..... | v |
| TABLO LİSTESİ | vii |
| SEMBOL LİSTESİ..... | viii |
| ÖNSÖZ..... | x |
| 1. GİRİŞ..... | 1 |
| 1.1 Tezin Amacı | 3 |
| 1.2 Literatür Araştırması | 3 |
| 2. MEMBRANLARIN TANIMI VE ÇEŞİTLERİ..... | 8 |
| 2.1 Membran Prosesleri..... | 9 |
| 2.1.1 Mikrofiltrasyon (MF)..... | 10 |
| 2.1.2 Ultrafiltrasyon (UF) | 11 |
| 2.1.3 Nanofiltrasyon (NF)..... | 12 |
| 2.1.4 Ters osmoz (RO)..... | 12 |
| 2.1.5 Gaz ayırma | 13 |
| 2.1.6 Pervaporasyon (PV) | 14 |
| 2.1.7 Diyaliz..... | 15 |
| 2.1.8 Elektrodializ (ED)..... | 16 |
| 2.2 Sıvı Membranlar..... | 16 |
| 2.2.1 Sıvı Membran Çeşitleri | 18 |
| 2.2.1.1 Yığın Sıvı Membran (BLM) | 18 |
| 2.2.1.2 Emülsiyon Sıvı Membranlar (ELM) | 19 |
| 2.2.1.3 Polimer İçerikli Membranlar (PIM)..... | 21 |
| 2.2.1.4 Destekli Sıvı Membranlar (SLM) | 21 |
| 2.2.1.4.1 Delikli lif destekli sıvı membran (HF-SLM)..... | 25 |
| 2.2.1.4.2 Düz tabaka destekli sıvı membran (FL-SLM)..... | 26 |
| 2.2.1.4.3 Spiral sarmal destekli sıvı membran (SW-SLM)..... | 26 |
| 2.2.1.4.4 Jel destekli sıvı membran..... | 26 |
| 2.2.2 Sıvı Membranlarda Ara Yüzeylerde Gerçekleşen Olaylar..... | 27 |
| 2.2.3 Transport Çeşitleri..... | 28 |
| 2.2.3.1 Tek Maddeli Transport..... | 28 |
| 2.2.3.2 Karşılıklı Transport | 29 |
| 2.2.3.3 Ortak Transport | 30 |
| 2.2.4 Sıvı Membranlarda Transport Olayı | 30 |
| 2.2.4.1 Taşıyıcı Transportun Temel İlkeleri..... | 30 |
| 2.2.4.2 Transportu Etkileyen Parametreler | 31 |
| 2.2.4.2.1 Membran Özellikleri..... | 32 |
| 2.2.4.2.2 Taşıyıcı Özellikleri | 32 |
| 2.2.4.2.3 Çözücü Özellikleri | 33 |
| 2.2.4.2.4 pH..... | 34 |
| 2.2.4.2.5 Ortam Sıcaklığı..... | 34 |
| 3. KALİKSARENLER..... | 35 |
| 4. YÜZEY KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİ..... | 38 |

| | | |
|-----------|--|-----------|
| 4.1 | Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) | 38 |
| 4.2 | Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)..... | 39 |
| 4.3 | Spektroskopik Teknikler | 41 |
| 4.3.1 | Ultraviyole spektroskopisi | 43 |
| 4.3.1.1 | Tek ışın demetli spektrofotometreler | 43 |
| 4.3.1.2 | Çift ışın demetli spektrofotometreler | 44 |
| 5. | YÖNTEM | 47 |
| 5.1 | Kullanılan Cihazlar..... | 47 |
| 5.2 | Kullanılan Kimyasal Maddeler..... | 47 |
| 5.3 | Kullanılan Ligand | 48 |
| 5.4 | Deney Düzeneği | 49 |
| 5.5 | Kullanılan Destekli Sıvı Membranın Hazırlanması | 50 |
| 5.6 | 1,5-Difenil Karbazitin Hazırlanması | 51 |
| 5.7 | Destekli Sıvı Membran Transport Deneyleri | 52 |
| 5.8 | Alınan Numunelerin Analizi | 52 |
| 6. | BULGULAR | 59 |
| 6.1 | Taşıyıcı Ligand Değişimi Etkisi..... | 61 |
| 6.2 | Çözücü Etkisi..... | 64 |
| 6.3 | Akseptör Faz Bileşenlerinin Etkisi | 67 |
| 6.4 | Akseptör Faz Değişimi Etkisi | 68 |
| 6.5 | Donör Faz Asit Türü ve Konsantrasyonun Etkisi..... | 70 |
| 6.6 | Karıştırma Hızı Etkisi..... | 73 |
| 6.7 | Optimum Şartlarda Celgard 2500 ve 2400 Destek Tabakalarının Transporta Etkisi | 74 |
| 6.8 | Yüzey Morfolojisi | 76 |
| 7. | SONUÇ VE ÖNERİLER | 81 |
| 8. | KAYNAKLAR..... | 83 |
| 9. | ÖZGEÇMİŞ | 96 |

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

| | |
|--|----|
| Şekil 2.1: Şematik olarak bir membranın gösterimi | 8 |
| Şekil 2.2: Osmotik basınç ve ters ozmos | 13 |
| Şekil 2.3: Pervaporasyon prosesinin şematik gösterimi | 15 |
| Şekil 2.4: Diyaliz prosesinin şematik gösterimi | 16 |
| Şekil 2.5: Elektrodializ (ED) prosesi akım şematiği | 16 |
| Şekil 2.6: Sıvı membran sisteminin şematik olarak gösterimi | 17 |
| Şekil 2.7: Yığın sıvı membran | 19 |
| Şekil 2.8: (a) U Tüpü , (b) Eş Merkezli Halka..... | 19 |
| Şekil 2.9: Emülsiyon sıvı membran | 20 |
| Şekil 2.10: Destekli sıvı membranlar için kullanılan deney düzeneği | 22 |
| Şekil 2.11: Destekli sıvı membran çeşitleri (a) Delikli lif destekli sıvı membran(HF-SLM), (b) Düz tabaka destekli sıvı membran (FL-SLM) (Kislik 2010; Saf 2010),(c) Spiral sarmal destekli sıvı membran (SW-SLM)..... | 25 |
| Şekil 2.12 a-b: Çözelti-membran fazı ve ara yüzeylerde meydana gelen olayların şematik olarak gösterimi | 27 |
| Şekil 2.13: Taşıyıcı ile tek bir A maddesinin şematik transport..... | 29 |
| Şekil 2.14: Karşılıklı transport işleminin şematik mekanizması | 29 |
| Şekil 2.15: Ortak transport işleminin şematik mekanizması | 30 |
| Şekil 3.1: Halkalı tetramerin eldesi ve değişik yapı modelleri..... | 36 |
| Şekil 3.2: Kaliks[n]arenler..... | 37 |
| Şekil 4.1: Bir SEM cihazının şematik olarak görünüşü | 39 |
| Şekil 4.2: AFM genel çalışma prensibi | 41 |
| Şekil 4.3: Bir spektrofotometre düzeneği | 43 |
| Şekil 4.4: Tek ışın demetli spektrofotometre | 43 |
| Şekil 4.5: Çift ışın yollu spektrofotometre | 45 |
| Şekil 4.6: Deneysel çalışmamızda kullanılan UV-Visible Spektrofotometresi | 46 |
| Şekil 5.1: Cr(VI) transport çalışmalarında taşıyıcı olarak kullanılan ligand (5,17,Di- <i>ter</i> -butil-11,23-Bis[(1,4-dioksa-8-azaspiro[4,5]dekanil)metil]- 25,26,27,28-tetra-hidroksi kaliks[4]aren) yapısı..... | 49 |
| Şekil 5.2: SLM deneyleri için kullanılan deney düzeneği şeması | 49 |
| Şekil 5.3: SLM deneyleri için kullanılan deney düzeneği..... | 50 |
| Şekil 5.4: Cr(VI) ile DPC arasındaki reaksiyon şeması | 53 |
| Şekil 5.5: Farklı konsantrasyonlardaki potasyum dikromat çözeltisinin Absorbans-Derişim grafiği..... | 54 |
| Şekil 5.6: $\ln(C/C_i) - t$ grafiği | 58 |
| Şekil 6.1: Destekli sıvı membran transport çalışmamızda kullanılan kromat anyonu ile kaliks[4]aren türevi için önerilen transport mekanizması..... | 60 |
| Şekil 6.2: Farklı taşıyıcı konsantrasyonlarındaki $\ln(C/C_i)$ -t grafiği | 62 |
| Şekil 6.3: Farklı taşıyıcı derişimleri için zamana karşı % RF grafiği..... | 63 |
| Şekil 6.4: Farklı çözücüler için k-P-J grafiği | 66 |
| Şekil 6.5: Farklı akseptör faz bileşenlerine karşı %RF grafiği | 68 |

| | |
|--|----|
| Şekil 6.6: Farklı akseptör faz derişimleri için k-P-J grafiği..... | 70 |
| Şekil 6.7: Farklı donör faz asit derişimlerine karşı % RF grafiği..... | 73 |
| Şekil 6.8: Optimum şartlar için Celgard 2400 ve Celgard 2500 membranlarının kinetik verilerinin (k, P, J) karşılaştırılması | 76 |
| Şekil 6.9: Orijinal Celgard 2500 destek tabakasına ait AFM görüntüsü | 77 |
| Şekil 6.10: Kaliks[4] aren / Celgard 2500 / 2-NPOE ve CH ₂ Cl ₂ destekli sıvı membrana ait AFM görüntüsü | 78 |
| Şekil 6.11: Orijinal Celgard 2500 destek tabakasına ait SEM görüntüsü..... | 79 |
| Şekil 6.12: Kaliks[4]aren / Celgard 2500 / 2-NPOE ve CH ₂ Cl ₂ destekli sıvı membranına ait SEM görüntüsü..... | 79 |

TABLO LİSTESİ

| | <u>Sayfa</u> |
|--|--------------|
| Tablo 2.1: Membran proseslerinin özellikleri | 10 |
| Tablo 2.2: Mikrofiltrasyonun uygulama alanları | 11 |
| Tablo 2.3: Ultrafiltrasyonun uygulama alanları | 12 |
| Tablo 2.4: Düz tabaka destekli sıvı membran çalışmalarında kullanılan polimer destek maddeleri ve özellikleri | 23 |
| Tablo 5.1: SLM deneylerinde kullanılan kimyasal maddeler ve formülleri | 48 |
| Tablo 5.2: Celgard 2500 PP membrana ait özellikler | 51 |
| Tablo 5.3: Farklı konsantrasyonlardaki potasyum dikromat çözeltilerinin absorpsiyon değerleri..... | 53 |
| Tablo 5.4: Farklı zamanlardaki donör ve akseptör faz konsantrasyonları | 55 |
| Tablo 5.5: $\ln(C/C_i) - t$ verileri..... | 57 |
| Tablo 5.6: Optimum (1×10^{-3} M) taşıyıcı konsantrasyonunda kinetik veriler... | 58 |
| Tablo 6.1: Farklı taşıyıcı konsantrasyonlardaki kinetik veriler..... | 62 |
| Tablo 6.2: Farklı çözücülerdeki kinetik veriler | 64 |
| Tablo 6.3: Destekli sıvı membran transport çalışmalarımızda kullandığımız çözücülerin dielektrik sabiti ve viskoziteleri..... | 65 |
| Tablo 6.4: Farklı akseptör faz bileşenlerinin kinetik verileri | 67 |
| Tablo 6.5: Farklı akseptör faz derişimlerinin kinetik verileri | 69 |
| Tablo 6.6: Donör fazdaki farklı asit türlerinin kinetik verileri..... | 71 |
| Tablo 6.7: Farklı donör faz asit konsantrasyonlarındaki kinetik veriler | 72 |
| Tablo 6.8: Farklı karıştırma hızlarındaki kinetik veriler | 74 |
| Tablo 6.9: Optimum koşullarda Celgard 2400 ve 2500 destek tabakaları için kinetik veriler | 75 |
| Tablo 6.10: Celgard 2400 ve 2500 destek tabakalarına ait özellikler | 75 |

SEMBOL LİSTESİ

| | | |
|----------------------|---|--|
| 2-NPOE | : | 2-Nitro fenil oktil eter |
| a | : | Akseptör faz |
| A | : | Membran yüzey alanı |
| A_a | : | Akseptör faz absorbanı |
| A_d | : | Donör faz absorbanı |
| A⁰ | : | Angstrom |
| AFM | : | Atomik Kuvvet Mikroskobu |
| BLM | : | Yığın sıvı membran |
| C | : | Başlangıç konsantrasyonu |
| C_a | : | Akseptör faz konsantrasyonu |
| C_d | : | Donör faz konsantrasyonu |
| C_i | : | t anındaki konsantrasyon |
| d | : | Donör faz |
| DOPT | : | Di oktil teraftalat |
| DPC | : | Difenil karbazit |
| ED | : | Elektrodiyaliz |
| ELM | : | Emülsiyon sıvı membran |
| J | : | Akış hızı |
| k | : | Hız sabiti |
| m | : | Membran faz |
| MF | : | Mikrofiltrasyon |
| MR | : | Manyetik rezonans |
| NF | : | Nanofiltrasyon |
| nN | : | Nano Newton |
| NMR | : | Nükleer manyetik rezonans |
| NPPE | : | Nitrofenilpentil eter |
| P | : | Geçirgenlik katsayısı |
| PE | : | Polietilen |
| pH | : | Çözeltideki hidrojen iyonu molar konsantrasyonunun eksi logaritması (-log [H ⁺]) |
| PIM | : | Polimer içerikli sıvı membran |
| PP | : | Polipropilen |
| ppm | : | Parts per million, mg/L veya µg/mL |
| PTFE | : | Politetrafloroetilen |
| PV | : | Pervaporasyon |
| RF | : | Geri kazanma faktörü |
| RO | : | Ters osmoz |
| SEM | : | Taramalı elektron mikroskobu |
| SLM | : | Destekli sıvı membran |
| t | : | Zaman |
| TBEP | : | Tris (2-bütoksi etil) fosfat |
| T2EHP | : | Tris (2-etil hekzil) fosfat |
| TEM | : | Geçirmeli Elektron Mikroskobu |
| UF | : | Ultrafiltrasyon |
| UV | : | Ultraviyole spektroskopisi |
| WHO | : | Dünya Sağlık Örgütü |
| µ | : | Mikron |

μm : Mikrometre
 ϵ : Geçirgenlik yüzdesi

ÖNSÖZ

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

Ayrıca tüm yardımları ve destekleri için Dr. Ahmet KAYA'ya ve Canan ONAÇ'a da teşekkürlerimi sunarım.

Bana her konuda maddi manevi desteğini esirgemeyen sevgili aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

1. GİRİŞ

Yaşamımızı kolaylaştırmak için üretildiği iddia edilen birçok kimyasal, aslında üretimden tüketime kadar, insanın gerek fizyolojik gerekse psikolojik iyi olma bağlamında sağlığı ve çevre açısından küresel bir tehdit oluşturmaktadır. Bunun en önemli nedenlerinden biri, dünyadaki kimyasal sanayinin çoğunlukla çok az deney yapıp, insan sağlığı ve çevreye etkilerini araştırmadan ve bu araştırma bulgularını dikkate almadan her yıl binlerce kimyasal bileşiği üretilip piyasaya sürmesidir. Sözü edilen sanayi sektöründe üretimin sonucunda ortaya çıkan kimyasalların birçoğu toksik madde olarak atılmaktadır. Toksik madde, az miktarlarda bulunduğu, ağız yoluyla alındığında, deri yoluyla emildiğinde insan sağlığı üzerinde akut veya kronik hasarlara veya ölüme neden olan maddelerdir.

Günümüzde endüstrinin gelişmesiyle birlikte çevreye endüstriyel atıklarla bol miktarda bırakılan ve insanoğlu için bir tehdit unsuru olan bu toksik maddeler su kaynaklarına, ırmak, göl ve yeraltı sularına endüstriyel atıklarla veya asit yağmurlarının toprakta bulunan ağır metalleri çözmesi ile geçtiği bilinmektedir. Vücuda alınan toksik metaller enzimlerle etkileşerek proteinlerin yapısını bozmakta ve dokularda birikerek zararlı sonuçlara neden olmaktadır (Saf 2010).

Hızlı endüstrileşmeden kaynaklanan toksik metallerin akarsulardaki artışı, dünya çapında çevresel problem haline gelmiştir (Bessbousse ve ark. 2010). Yeryüzü hızla artan nüfus artışının dolayısıyla gelişen teknolojinin ve sanayileşmenin getirdiği bir sorunla, çevre kirliliğiyle karşı karşıyadır. Çevre kirliliği ilk defa kentsel yaşamın başlaması sonucu ortaya çıkmış ve endüstriyel gelişmeye paralel olarak da artmıştır. Özellikle yirminci yüzyılın ikinci yarısında, nüfus artışıdaki hızlanmaya bağlı olarak artan çevre kirliliği, yaşam kaynaklarının daha fazla kirlenmesine neden olmuş ve sonuçta ekosistemin dengesinin bozulması giderek çok daha ciddi bir hal almıştır. Düzensiz şehirleşme, kontrolsüz nüfus artışı ve endüstrinin plansız gelişmesi sonucunda açığa çıkan ve kirliliğe neden olan maddelere atık denir. Bu atıklar, fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik özellikleri olan, girdikleri ortamın özelliklerini bozarak değişime uğratan katı, sıvı, gaz halindeki maddeler olarak

tanımlanır. Solunum, sindirim veya deri absorpsiyonu ile canlı bünyesine giren ve dışarı atılmayarak girdiği ortamda birikip uzun sürede kronik toksisite ve kanserojen etki gösteren, yeraltı ve yüzeysel suları kirleten atıklar da tehlikeli ve zararlı atıklar sınıfındadır. Bu sınıfa girenler arasında toksisitenin asıl kaynağını ağır metaller oluşturmaktadır. Bazı metaller canlılar için önemli olmasına rağmen belirli bir derişimden sonra canlı bünyesinde birikip toksik etki oluşturmaktadırlar. Bu nedenle özellikle düzenli olarak tüketildiğinden dolayı içme sularının ve yiyeceklerin içerebileceği maksimum konsantrasyon sınır değerleri sınırlandırılmıştır ve yasal kuruluşlar tarafından düzenli olarak kontrol edilmesi zorunludur. Yapılan araştırmalar sonucu; en yüksek yayınıma sahip olan ağır metalin kurşun, toksikolojik olarak en büyük hasara yol açan metalin kadmiyum, yaşamsal özellik göstermesine rağmen aldığı değeriğe göre kanserojen özellik gösteren ağır metalin krom olduğu belirlenmiştir (Kaya 2008; Onaç 2013).

Dolayısıyla bu ağır metallere kaynaklanan çevre kirliliği dünya genelindeki en önemli problemlerden biri olduğu için bu metalleri içeren endüstriyel atıkların çevreye bırakılmadan önce temizlenmesi zorunludur. Bu nedenle endüstriyel atıklarla kirlenen toprak ve sudaki toksik metallerin uzaklaştırılması ile ilgili çalışmalar artmıştır (Saf 2010). Böylece bu çalışmalarla birlikte günümüzde ayırma ve saflaştırma teknolojisi ve prosesleri de oldukça fazla önem kazanmış ve bu amaçla çeşitli teknikler geliştirilmiştir. Kimyasal çöktürme, elektrodializ, iyon değıştirme, destilasyon, ters osmoz, solvent ekstraksiyon, ultrafiltrasyon ve sıvı membranlar bu tekniklerden bazılarıdır (Patterson 1985; Neplenbroek ve diğ. 1992; Kutlu 2012). Bu tekniklerin kullanıldığı ayırma ve saflaştırma proseslerinde, toksik metallerin seçimli olarak ayrılması ve uzaklaştırılması çok önemlidir (Alpoğuz 2002; Onaç 2013).

Günümüzde çok popüler bir bilim haline gelen membran teknolojisinin alternatif metotlarından biri olan sıvı membran tekniğı, Li'nin (1968) yılında bu alandan aldığı ilk patentten sonra hızlı bir şekilde gelişmiştir. Son yıllarda ayırma proseslerinden olan sıvı membran tekniğinin uygulamalarında önemli bir artış gözlenmiş ve bu kapsamda birçok çalışma yapılmıştır (Jafari ve ark. 2009; Trejo ve ark. 2009; Kumbasar 2008; Alpoğuz ve ark. 2007; Saf 2010). Bu açıdan değerlendirildiğinde destekli sıvı membran sistemi, ekstraksiyon ve sıyırma yeteneklerinden dolayı metal iyonlarının sulu sistemlerden ayırmak ve geri

kazanmak için uygun bir metot olarak görülmektedir (Kutlu 2012). 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. Eğer sıvı membranlarda, gözeneklerin zarar görmesi veya basınç farklılığı ve şiddetli çalkantı sonucu kararsız bir hal alması sıvı membran transport çalışmalarının yapılmasını imkansız kılar (Alpoğuz 2002).

Sıvı membran tekniği, tek bir adımda iki procesten meydana gelmektedir. Bu teknikte ilk olarak; sulu donör çözültiden, taşıyıcı molekülleri içeren organik faza metal iyonunun ekstraksiyonu ve daha sonra da, membran fazdaki metal iyonunun akseptör faza ekstraksiyonu proseslerinden oluşmaktadır. Destekli sıvı membran sistemi, ekstraksiyon ve sıyırma yeteneklerinden dolayı, toksik metal iyonlarını sulu sistemlerden ayırmak ve geri kazanmak için uygun bir metottur (Kutlu 2012).

1.1 Tezin Amacı

Çalışmanın amacı; bir ayırma yöntemi olan sıvı membran tekniklerinden destekli sıvı membran tekniğini kullanarak Cr(VI) metal katyonunun ayrılmasını sağlamaktır. Cr(VI) metal katyonunun transport özellikleri incelenerek taşımının sağlanmasında detaylı bir çalışma yapmak hedeflenmiştir. Ayrıca farklı parametrelerde (taşıyıcı ligand derişiminin, donör faz asit türü ve konsantrasyonun, karıştırma hızının, çözücünün, akseptör faz derişimlerinin, yüzey karakterizasyonun etkileri) transport verimliliği incelenerek birbirleri ile kıyaslama yapılması amaçlanmıştır.

1.2 Literatür Araştırması

Kandwal ve diğ. (2011), taşıyıcı ligand olarak kaliks-[4]-bis(2,3-napto)-18-crown-6 (CNC) içeren destekli sıvı membran tabakasıyla sezyumun taşınımını incelemişlerdir. Besleme fazında 3 M nitrik asit içerisinde sezyum nitrat çözültisi ve ayırıcı olarak destile su kullanmışlardır. Membran gözeneklerini 2-nitrofenil-oktil-eter (NPOE) ve sulandırılmış n-dodekan içinde taşıyıcı ligand (CNC) ile

emdirmişlerdir. Membranın her iki yanında ayrılma ve anlık ekstraksiyonuyla kolaylaştırılmış difüzyon taşınım mekanizmasının prensibine uygun bir model geliştirmişler ve çeşitli çalışma koşulları ve sistem kompozisyonları altında besleme çözeltisinden sezyum taşınım oranını önceden tahmin edebilmişlerdir. Deney sonuçlarıyla modelin tahmininin oldukça uyduğunu gözlemlemişlerdir.

Solangi ve diğ. (2013), piridinyum birimleri taşıyan p-tert-butilkaliks[4]arendiamit türevlerini kullanarak destekli sıvı membranlarla Cr(VI) taşınımını incelemişlerdir. Bu taşıyıcıları Celgard 2500 model destekli sıvı membran içinde emdirmişlerdir. Emdirilmiş bu membranları SEM, AFM, FT-IR ve temas açısı ölçümleri gibi analitik teknikler kullanarak karakterize etmişlerdir. Donör fazdan akseptör faza Cr(VI) nın 3 ve 4 için taşınım verimliliğini değerlendirmişlerdir. Deneyleerde, pH etkisi, akseptör fazdaki NaOH'ın rolü, Cr(VI) konsantrasyonu, taşıyıcı miktarı ve temas sürelerini incelemişlerdir. Ayrıca yaptıkları bu çalışmanın güvenilir sonuçları doğrultusunda Cr(VI) ile birlikte mevcut olan diğere metal iyonlarının etkilerinin de aynı yöntemle yapılabileceğini doğrulamışlardır.

Minhas ve diğ. (2013), p-morfolinometilkaliks[4]aren taşıyıcısını kullanarak destekli sıvı membranlarda Cu(II) nin taşınımını incelemişlerdir. Cu(II) taşınımında çözücü, membran dalma zamanı, destek membran, ko-anyonlar, donör ve akseptör pH'ı ve taşıyıcı konsantrasyonu gibi farklı parametrelerin etkilerini incelemişlerdir. Danesi kütle transfer modelini kullanarak geçirgenlik değerlerini hesaplamışlardır. Ko-anyon olarak Cl⁻ kullanarak Celgard 2500'ü 1 saat dalma zamanıyla difenil eterde bekleterek daha yüksek Cu(II) geçirgenliği gözlemlemişlerdir. Donör faz için optimum pH'ı 2 ve akseptör için 10⁻³ M taşıyıcı konsantrasyonunda nötral olarak çalışmışlardır. Wilke-Chang bağıntısıyla difüzyon katsayısını ölçmüşler ve karşılaştırmışlardır. Ekstraksiyon sabitini 1.19.10⁻⁵ m/s olarak hesaplarlarken, difüzyon katsayısını da 1.54.10⁻¹⁰ m/s olarak hesaplamışlardır.

Benjjar ve diğ. (2014), taşıyıcı olarak metil kolat ve resorcinaren kullanmışlar ve SLM tekniğini de kullanarak Cr₂O₇⁻² iyonlarının ekstraksiyonunu incelemişlerdir. SLM için destek maddesi olarak PVDF'nin mikro gözenekli ince tabakasını ve organik faz olarak tolueni kullanmışlardır. Farklı sıcaklıklar için P geçirgenlik ve J₀ başlangıç akışını hesaplamışlardır. Hazırlanan membranların oldukça geçirgen olduklarını gözlemlemişlerdir. Bulunan sonuçlarda J₀ parametresinin değerinin

Arrhenius eşitliğine göre sıcaklığa bağlı olduğunu saptamışlardır. Aktivasyon parametrelerini (E_a , ΔH ve ΔS) hesaplamışlardır. K_{ass} bağıntı sabiti ve D^* görünür difüzyon katsayısı parametrelerini hesaplamışlardır. Tüm sonuçların, K_{ass} ve D^* parametrelerinin sıcaklık faktörüyle önemli bir şekilde değişiyor olduğunu ve $Cr_2O_7^{2-}$ iyonlarının daha iyi ekstraksiyonlarının mümkün olduğunu gözlemlemişlerdir.

Panja ve diğ. (2014), nitrik asit bulunan ortamda Pd(II)'un taşınımı için N,N,N',N'-tetra-(2-etilheksil)ditioldiglikolamit (DTDGA) olarak adlandırılan orijinal bir ligandı destekli sıvı membran için bir taşıyıcı olarak seçmişlerdir. Ayırıcı olarak 0.2 M HNO_3 içinde 0.01 M tiyo üreyle 4.0 M HNO_3 besleme çözeltisinden taşıyıcı olarak n-dodekan içinde 0.025 M DTDGA kullanarak yaklaşık 2 saatlik sürede Pd(II)'un nicel taşınımını gözlemlemişlerdir. Yüksek taşınım oranına ulaşmak için besleme asiditesi, membran fazdaki DTDGA konsantrasyonu, membran gözenekliliği gibi çeşitli parametrelerde araştırma yapmışlardır. Membran destek maddesi olarak 0.2 μm PTFE kullanarak ve 4 M HNO_3 'de besleme asiditesini tutan taşıyıcı olarak 0.025 M DTDGA için en yüksek geçirgenlik katsayısı değerini $2.37 \cdot 10^{-3}$ cm/s olarak gözlemlemişlerdir. İşlemlerin 6 kez tekrarı boyunca membranın kararlı olduğunu bulmuşlardır.

Ruhela ve diğ. (2012), destekli sıvı membran tekniğiyle orijinal bir taşıyıcı olan N,N,N',N'-tetra-(2-etilheksil)tiodiglikolamit, T(2EH)TDGA kullanarak nitrik asit bulunan ortamda Pd(II)'un taşınımını incelemişlerdir. Pd(II)'un, ayırıcı olarak 0.2 M HNO_3 içinde 0.01 M tiyoüre ve taşıyıcı olarak n-dodekan içinde 0.05 M T(2EH)TDGA kullanılan 3.0 M HNO_3 ortamından 2 saat içinde yaklaşık %99.9'unun taşındığını bulmuşlardır. Pd(II) taşınımı, besleme faz asitliği, taşıyıcı konsantrasyonu, membran gözenek boyutu gibi çeşitli parametreleri de çalışmışlardır. Ayrıca difüzyon katsayısı değerini $3.56 \cdot 10^{-5}$ cm²/s bulmuşlardır.

Miguel ve diğ. (2014), taşıyıcı olarak ticari iyonik sıvı CYPHOS IL101 içeren destekli sıvı membranları (SLM) kullanarak Cr(VI) taşınımını incelemişlerdir. Farklı fazlarda ekstraktant, NaOH ve sitrat konsantrasyonunun etkisini incelemişlerdir. Kromun taşınım mekanizmasını incelemişler ve taşınım sürecini detaylı bir şekilde tartışmışlardır. Metal konsantrasyonlarının etkilerini de değerlendirmişlerdir. Cr(VI) içerisinde bulunan (Ca^{+2} , Al^{+3} , NO_3^- , SO_4^{-2} ve Cl^-) karışık iyon oranlarını bir Plackett ve Burman deneysel tasarım matrisini kullanarak çalışmışlardır. 5 saat süre sonunda

0.01 mol/dm³HCl'de Cr(VI)'nın 7 mg/L'sini içeren besleme çözeltisinden %90'lık geri kazanım elde etmişlerdir.

Alpoğuz ve diğ. (2002), taşıyıcı olarak kaliks[4]aren türevleri içeren sıvı membrandan Hg²⁺, Pb²⁺, Na⁺ gibi metallerin taşınımını araştırmışlardır. Ardışık tersinmez reaksiyonlarla kinetik parametreler çalışılmış, CH₂Cl₂, CHCl₃, CCl₄ gibi çözücüler denenerek çözücü etkisi çalışılmıştır. Nitril türevleri için Hg(II) iyonlarının taşınma oranlarının Na⁺ ve Pb²⁺ iyonlarına göre daha etkili ve seçici olduğu ve dinitril türevlerinin tetranitril türevlerine göre daha iyi taşıyıcı olduğu görülmüştür. Membran giriş-çıkış hız sabitlerinin çözücü türüne bağlı olduğu gözlenmiş ve çözücü etkinliğinin CH₂Cl₂> CHCl₃> CCl₄ şeklinde değiştiği tespit edilmiştir.

Molinari ve diğ. (2006), yeni bir taşıyıcı olan 2-hidroksi-5-dodesilbenzaldehit (2H5DBA)'i taşıyıcı olarak kullanarak kerosen çözücüsü ile destekli sıvı membran hazırlamış ve bu membranların kinetik seçicilik ve kararlılığını belirlemişlerdir. Membrandaki kütle transfer katsayısını değerlendirmek için basit bir taşıma modeli türetilmiştir. Kerosendeki di-(2-etilhekzil) fosforik asit (D2EHPA) taşıyıcısı ile membran hazırlayarak (2H5DBA) taşıyıcısı ile kıyaslamışlardır. Besleme fazındaki Cu²⁺ konsantrasyon verilerine göre akışlar hesaplanmıştır. Akışlar ile de Cu²⁺ iyonunun SLM'deki kinetik seçiciliği hesaplanmıştır. 2H5DBA ve D2EHPA taşıyıcıları, optimum taşıyıcı konsantrasyonunda yapılan çalışmalar sonucunda birbiri ile kıyaslandığında 2H5DBA'nın daha düşük akış hızına sahip olduğu belirlenmiştir.

Alpoğuz ve diğ. (2005), kaliksaren taşıyıcısı içeren destekli sıvı membranlar ile Hg(II) taşınımını araştırmışlardır. Destek tabakası olarak Celgard 2400 ve Celgard 2500 model membranlar kullanmışlardır. Hg(II) iyonunun geçirgenlik katsayılarını Hg(NO₃)₂ ve HgCl₂ tuzları ve ksilen, kloroform ve o-NPOE gibi çeşitli organik çözücüler kullanarak tespit etmiştir. Celgard 2500 destek tabakası kullanılarak hazırlanan destekli sıvı membranın daha çok Hg(II) iyonu taşıdığını, Hg(II) iyonu taşınımının kullanılan destek tabakasına, taşıyıcıya bağlı olduğunu belirtmişlerdir.

Tian ve diğ. (2011) yaptıkları çalışmada ağır metal iyonlarının atık sudan adsorpsiyonu için selüloz asetat membranı hazırlamışlardır. Bu membran poli(metakrilik asit) (PMMA) ile yüzey modifikasyonu ve elektrospinning ile

hazırlanmıştır. Membranın morfolojisi ve aşı modifikasyonu SEM ve FTIR-ATR ile karakterize edilmiştir. Adsorpsiyonu yapılan iyonlar; Cu(II), Hg(II) ve Cd(II)'dir. Adsorpsiyon kapasitesinin sistemin başlangıç pH'sı ile arttığı tespit edilmiştir. Bu membran Hg(II) iyonu için daha çok adsorpsiyon seçiciliği göstermiştir. Bu durum adsorbanın –COO- gruplarının Hg(II) iyonu ile daha güçlü kompleks oluşturmaya bağlanmıştır. Ayrıca başlangıç konsantrasyonunun artması ile de bütün metaller için adsorpsiyonun arttığı gözlenmiştir. Adsorplanan metal iyonları membran yüzeyinin etilen dinitrilo tetra asetik asit çözeltisi kullanılarak doyurulması ile membrandan kolaylıkla desorbe olmuşlar ve membran, metal iyon adsorpsiyonu amacıyla yeniden kullanılabilmiştir.

Kaya (2008) sıvı membran sisteminde taşıyıcı olarak p-tert-bütıl kaliks[4]aren amin türevi kullanılarak dikromat halindeki Cr^{6+} iyonunun donör fazdan akseptör faza transportu incelemiştir. Transport verimi üzerine farklı sıcaklık, karıştırma hızı, çözücü, donör ve akseptör faz pH'ları, taşıyıcı ligand derişimleri ve donör faz kromat derişimlerinin etkisini çalışmışlardır. Kinetik verilerin sonucunda Cr^{6+} metal katyonunun Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ ve Pb^{2+} metal katyonlarına göre seçimli olduğu tespit edilmiştir. Farklı sıcaklıklardaki transport deneylerinin sonucu olarak; aktivasyon enerjileri p-tert-bütıl kaliks[4]aren amin türevi bileşigi için kompleksleşme ve de kompleksleşme reaksiyonları için sırasıyla -5.94 kJ/mol ve -12.51 kJ/mol olarak bulunmuşlardır. Sonuç olarak, p-tert-bütıl kaliks[4]aren amin türevinin yığın sıvı membranlarda Cr^{6+} transportu için iyi bir taşıyıcı olduğu gösterilmiştir.

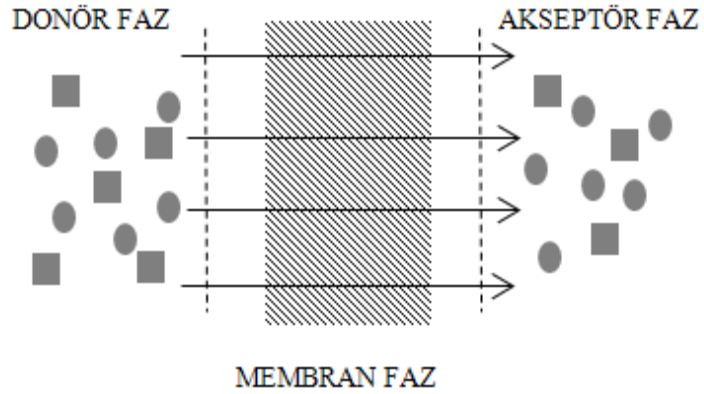
2. MEMBRANLARIN TANIMI VE ÇEŞİTLERİ

Membranlar, bir veya iki yürütücü kuvvetin (itici gücün) etkisiyle türlerin seçici bir şekilde ayırmasını ve taşınımını gerçekleştiren engeller olarak tanımlanabilir.

Membranlar genel olarak:

- ✓ Katı membranlar
- ✓ Sıvı membranlar
- ✓ Gaz membranlar olarak ayrılırlar.

Şematik olarak bir membranın gösterimi Şekil 2.1' de verilmiştir.



Şekil 2.1: Şematik olarak bir membranın gösterimi

Şekil 2.1 'deki donör faz; ayrımı yapılacak türü içeren faz, akseptör faz; ayrımı yapılan türün bulunduğu fazdır. Membran faz ise; donör ve akseptör fazları birbirinden ayırarak bu fazlarla karışmayan ve taşıyıcı vasıtasıyla, taşınma işlemini gerçekleştiren ara faz işlevi görür. Membran fazdaki bileşik ise taşıyıcı olarak isimlendirilmektedir (Pinto ve diğ. 1999; Kutlu 2012).

2.1 Membran Prosesleri

Membran arıtım prosesleri, sulardan çözünmüş ve koloidal bileşenlerin ayrılmasında kullanılır. Membran arıtımında, sudaki bileşenler membranın bir tarafından diğer tarafına basınç, elektriksel potansiyel ve konsantrasyon gradiyentinden kaynaklanan sürücü kuvvetler vasıtasıyla geçmektedirler. İster istemez partiküller membranların mikroskobik gözeneklerinde tutulurlar. Kısaca membran prosesi, suyun ince bir sentetik membrandan geçirilerek içindeki kirleticilerden ayrılması işlemidir (Onaç 2013).

En yaygın kullanılan bazı membran ayırma işlemleri;

- ✓ Mikrofiltrasyon
- ✓ Ultrafiltrasyon
- ✓ Nanofiltrasyon
- ✓ Ters Osmoz (Hiperfiltrasyon)
- ✓ Gaz Ayırma
- ✓ Pervaporasyon
- ✓ Diyaliz ve
- ✓ Elektrodializdir.

Membran proseslerinde üç faz vardır. Bunlar; besleme, süzüntü (permeat) ve konsantre (retentant) kısımlardır. Ayırma işlemi, besleme fazındaki bir bileşenin membran tarafından belli oranda tutulmasıdır. Membrandan geçen kısma süzüntü, geçemeyen kısma ise konsantre denilmektedir. Konsantre kısım derişik bir çözeltili halinde iken süzüntü kısmı genellikle temiz bileşendir (Onaç 2013).

Tablo 2.1: Membran proseslerinin özellikleri (Yalçın 2008; Onaç 2013)

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

2.1.1 Mikrofiltrasyon (MF)

Mikrofiltrasyon (MF) yürütücü kuvveti basınç olan proseslerden biridir. MF’de boyutu 0.1’den 20 μm ’ye kadar olan moleküller membran tarafından tutulurlar. Çoğunlukla borsal ve kapiler membran modülleri tercih edilir. Ayırma mekanizması boyut farklılığına dayanır. MF, fermentasyon ürünlerinden mikroorganizmaları uzaklaştırmak için kullanılabilir gibi, kolloidler, yağ molekülleri ve hücreler gibi heterojen dağılmış parçacıkları da ayrıştırabilir. MF genelde permeat akımının ürün olarak elde edildiği bir saflaştırma işlemi olmakla birlikte süspansiyonların derişiklendirilmesinde kullanılmaktadır (Singh 1998; Fried 2003; Cheremisinof 2002; Salt ve Dinçer 2006).

Tablo 2.2: Mikrofiltrasyonun uygulama alanları (Yalçın 2008)

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

2.1.2 Ultrafiltrasyon (UF)

Ultrafiltrasyon, düşük basınç altında büyüklüklerine göre seçilmiş maddelerin ayrılmasıdır (Url 1). Membran filtrelerle yapılan bu filtrasyonda, moleküllerin boyut, biçim ve/veya yüklerine göre ayrılmaları sağlanır. Ayrımı yapılacak molekülleri içeren çözelti dışarıdan oluşturulan bir kuvvetle yarı geçirgen bir zardan geçmeye zorlanır (Url 2). Membran boyunca kütle akışını sağlayan itici güç basınçtır. UF'nin ilaç ve gıda endüstrisi, fabrika atık sularının arıtılması ve değerlendirilmesinde, meyve suyu ve süt üretiminde uygulamaları mevcuttur (Cheremisinoff 2002; Singh 1998; Kaya 2007; Onaç 2013).

Tablo 2.3: Ultrafiltrasyonun uygulama alanları (Yalçın 2008)

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

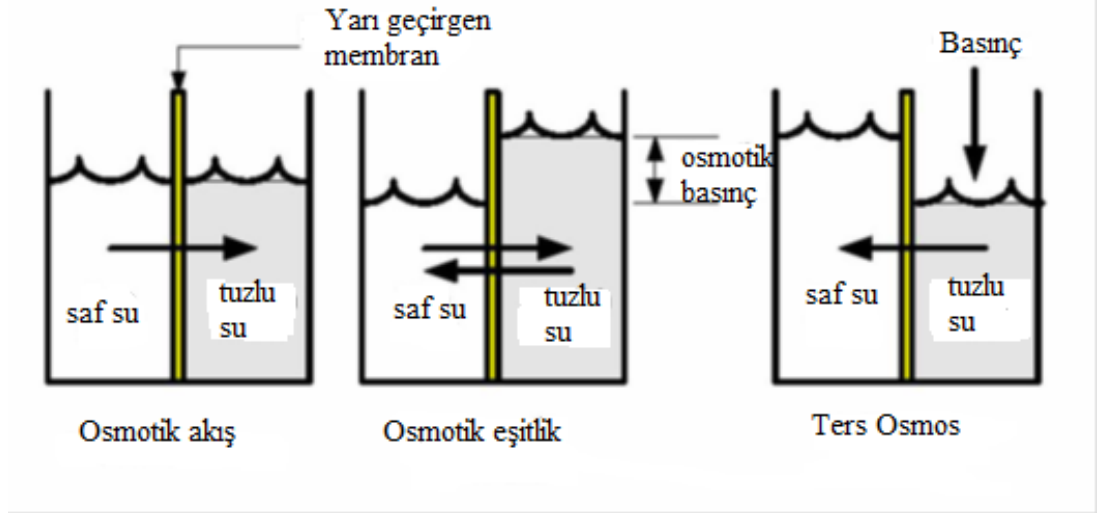
2.1.3 Nanofiltrasyon (NF)

RO (ters osmoz) ve UF (ultrafiltrasyon) membran boyutları arasında gözenek boyutuna sahip membranlar NF membranlar (gözenek boyutu 0.002 µm) olarak adlandırılırlar. Genellikle 200'den büyük molekül ağırlığına sahip organiklerin (laktoz, sükroz ve glikoz gibi) karışımdan uzaklaştırılmasında uygundur. NF membran şeker ve bazı multivalent tuzları (MgSO₄ gibi) tutar, ancak çoğu monovalent tuzu (NaCl gibi) geçirir. NF membran uygulamaları; suyun demineralizasyonu, kalsiyum ve magnezyum gibi iyonların tutularak suyun yumuşatılması, atık sulardaki TOC (toplam organik bileşenlerin) seviyesinin düşürülmesi, ağır metallerin uzaklaştırılması ve odun hamuru akımlarından lignin ve ilgili safsızlıkların uzaklaştırılmasını kapsar. Yaklaşık 1 m³/m² günlük akı için 70 psig'de kullanılabilirler. NF cihazlarında yaygın olarak spiral sargı membran modülleri kullanılmaktadır (Singh 1998; Cheremisinoff 2002; Salt ve Dinçer 2006) .

2.1.4 Ters osmoz (RO)

Yarı geçirgen bir membrandan, çözünen maddenin konsantrasyonunun küçük olduğu yerden, çözünen maddenin konsantrasyonunun büyük olduğu yere her iki tarafındaki kimyasal potansiyel eşit oluncaya kadar su geçişinin meydana geldiği

doğal bir olaydır. Meydana gelen bu dengede membranın her iki tarafındaki basınç farkı da osmotik basınç farkına eşittir. Suyun akış yönünü ters çevirmek için osmotik basınç farkından daha büyük bir basınç uyguladığımızda doğal olarak çözültiden suyun ayrımı gerçekleşir. Bu olaya ise ters osmoz denir ve ayrıca hiperfiltrasyon olarak da adlandırılır (Ho ve diğ. 2001; Mulder 1998; Onaç 2013).



Şekil 2.2: Osmotik basınç ve ters ozmos (Url 3)

RO prosesi su içinde mevcut çözülmüş katı, bakteri, virüs ve diğer mikropları giderebilir. RO membranın gözenek çapı $<0.001 \mu\text{m}$ 'dir. RO'un en önemli kullanım alanı deniz suyundan içme suyu eldesidir (>800 psig). Prosesin en belirgin özelliği hiçbir faz değişiminin olmamasıdır. Nispeten düşük miktarda enerji gerektiren basınç sürücülü (300-1500 psig) bir procestir. İçi boş lif ve spiral sargı modüller tercih edilir. Ayrıca, gıda işleme ve elektronik endüstrileri için ultra saf su üretimi, ilaç sektöründe kullanılacak kalitede su eldesi, kağıt hamuru ve kağıt endüstrisi için su eldesi ve atık su muamelesi gibi geniş bir uygulama alanına sahiptir (Singh 1998; Cheremisinoff 2002; Salt ve Dinçer 2006) .

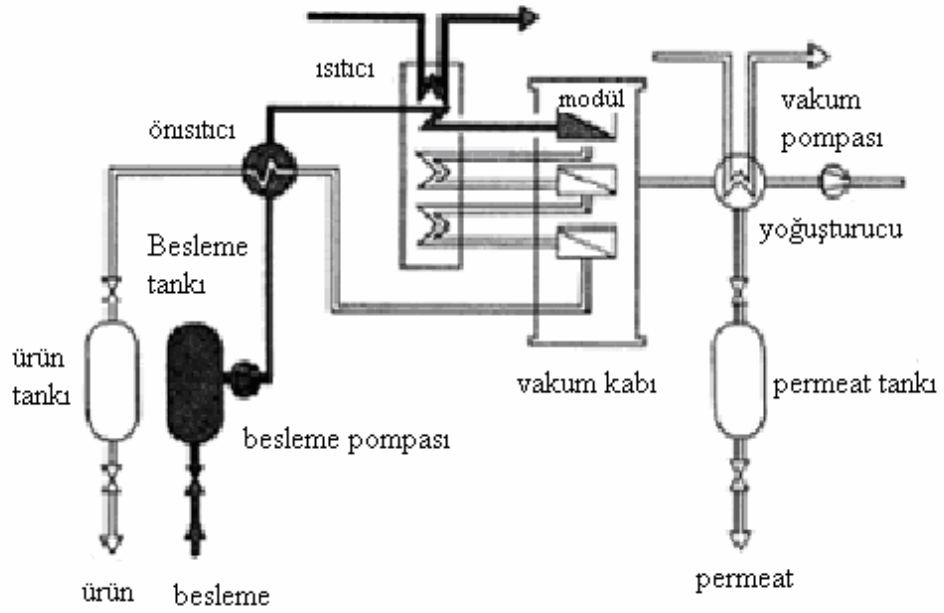
2.1.5 Gaz ayırma

Bir gazın polimerdeki geçirgenliği, genelde gazın boyutunun küçülmesi ve gazın çözünürlüğünün yükselmesi ile artar. Akı ve seçicilik temelinde membranlar gözenekli, gözeneksiz ve asimetrik olarak sınıflandırılabilir. Gözenekli membranlarla

gaz ayırımı yüksek akı ve düşük seçicilik verirken, gözeneksiz membranlar düşük akı ve yüksek seçicilik verir. Gözeneksiz membranların en büyük avantajı, permeantların boyutları aynı olsa bile membrandaki çözünürlükleri farklıysa ayrılabilmesidir. Asimetrik membranlar ise ince bir ayırıcı üst tabaka ve çok daha kalın bir fiziksel destek tabakasından oluşur (Borchardt 2003). Genellikle ince film kompozit polimerik membranlar kullanarak havadan oksijen veya azot ayrılması (silikon kauçuk, polisülfon, etil selüloz, polianilin membranlar), hidrokarbonlardan CO₂ ve H₂S ayrılması (selüloz asetat, polisülfon, polieterimid membranlar), havadan hidrokarbon buharlarının ayrılması (silikon kauçuk membranlar) veya CH₄ veya NH₃'den H₂ ayrılması (polisülfon membranlar) gibi uygulamalar mevcuttur. Kullanılan membran modülleri genellikle içi boş lif ve spiral-sargı modüllerdir (Cassano ve diğ. 2006; Fried 2003; Pandey and Chauhan 2001; Degreve ve diğ. 2001; Salt ve Dinçer 2006).

2.1.6 Pervaporasyon (PV)

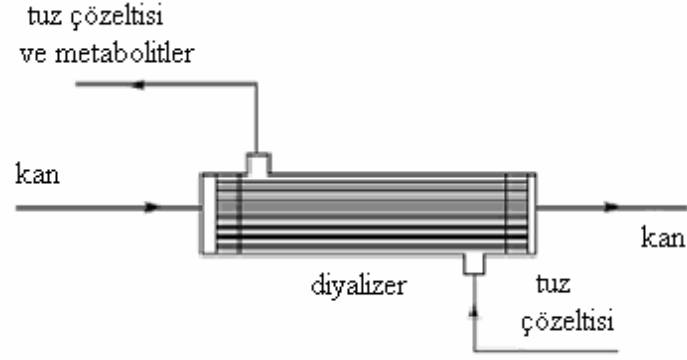
Bir polimerik membran kullanılarak ayırmanın gerçekleştirildiği PV, ayrılması zor veya geleneksel ayırma işlemlerinde fazla enerji maliyeti gerektiren organik-su veya organik-organik karışımların ayrılmasında veya bu karışımlardan bazı bileşenlerin geri kazanılmasında etkin bir proses aracı olarak büyük önem kazanmıştır. PV prosesinde besleme karışımı, besleme bileşenlerinden birini seçici olarak geçiren membranın bir yüzüyle temas halinde tutulmaktadır. Membranın alt tarafına vakum (vakum pervaporasyonu) veya indirgenmiş basınç (süpürücü gaz pervaporasyonu) uygulanmaktadır. Permeat buharı yoğunlaştırıcıda yoğunlaştırılır ve ürün akımı olarak geri kazanılır (Richardson ve diğ. 2002). Bileşenin kısmi basıncı denge buhar basıncının altına düştüğünden bileşen membrandan geçer ve bundan dolayı membrandan buhar olarak ayrılır. Gerçekleşen ayırma, membrandan geçen karışım bileşenlerinin permeasyon hızıyla orantılıdır (Feng ve Huang 1997; Zhang ve Drioli 1995). Bu yüzden PV kaynama noktası yakın olan bileşenlerden oluşan karışımların veya destilasyon veya diğer ayırma işlemleriyle ayrılması güç olan karışımların ayrılmasını mümkün kılar (Salt ve diğ. 2005).



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

2.1.7 Diyaliz

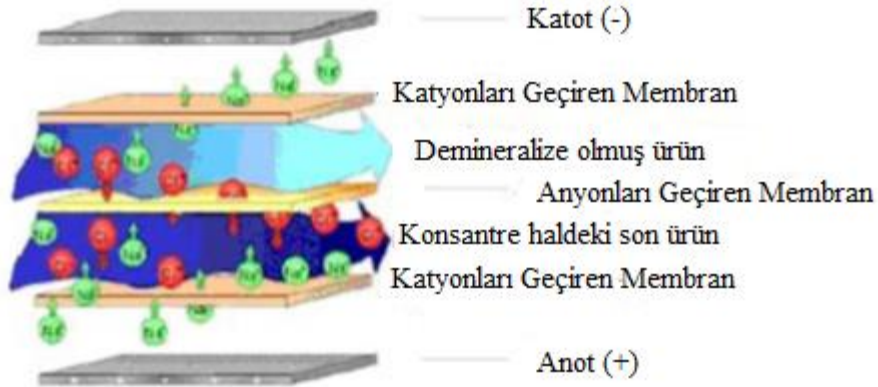
Diyaliz, böbrek yetersizliği olan hastalardaki kandan toksik maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Şekil 2.4’de verilen diyaliz örneği izotonik tuz çözeltisi diyalizör liflerinin dışından ters akımla pompalanırken, kan liflerin merkezinden pompalanır. Böylece kandaki toksik maddeler ve üre tuz çözeltisine geçer. Ayırma için itici güç derişim farkıdır. İşlem oldukça yavaştır ve gerekli miktarda toksik maddenin uzaklaştırılması birkaç saatte gerçekleşir. Diyalizle ayırmalar belirli şartlar altında çözünen ve membran arasındaki yüklerin geri itilmesi ile gerçekleşebilir. Buna Donnan diyalizi adı verilir. Donnan diyalizi membranların belirli yüklü iyonların geçişini engellemesi esasına dayanır (Baker 2004; Fried 2003; Onaç 2013).



Şekil 2.4: Diyaliz prosesinin şematik gösterimi (Baker 2004)

2.1.8 Elektrodializ (ED)

ED prosesi, elektrolit çözeltilerindeki elektrotlar ile doğru akım kullanılarak diyaliz hızını arttırmak amacıyla geliştirilmiş iyon seçici membranların kullanıldığı bir ayırma prosesidir.



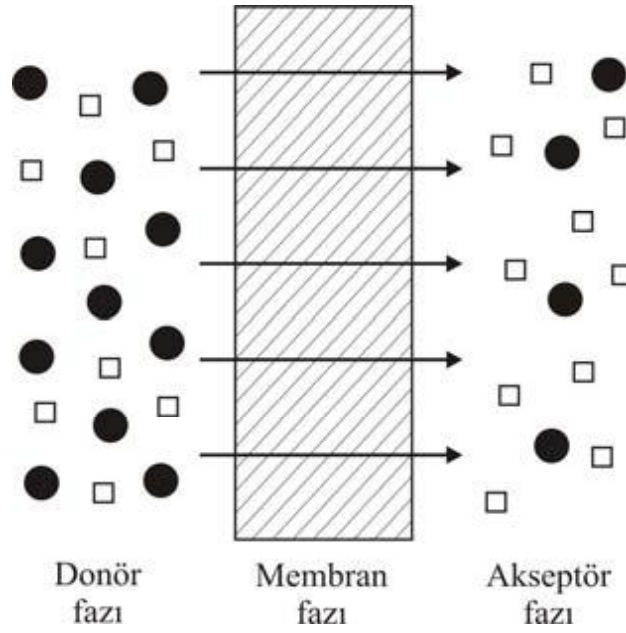
Şekil 2.5: Elektrodializ (ED) prosesi akım şematığı (Url 3)

2.2 Sıvı Membranlar

Sıvı membranlar üzerine ilk araştırmalar 1902 yılında Nerst ve Riesafelt tarafından yapılmıştır ve son yıllarda özel kimyasal reaksiyonlarla yeni, seçici ve kararlı ayırma sistemleri geliştirmek amacıyla sıklıkla kullanılmaktadır. Sıvı membran sistemleri özellikle; hidrokarbonların ayrılmasında, alkali ve toprak alkali metallerin ayrılmasında, eser elementler ve radyoaktif maddelerin tutulmasında,

değerli metallerin geriye kazanılmasında, toksik maddelerin giderilmesinde, biyoteknolojide ve tıbbi uygulamalarda kullanılmaktadır (Puvvada ve G.V. K. 1999).

Aşağıdaki şemada da görüldüğü gibi sıvı membran prosesinin esası; iki homojen ve birbirini içinde tamamen karışabilen sıvıların üçüncü bir sıvı ile ayrılmasıdır. Bu ayırıcı sıvı diğer iki sıvı içinde çözünmeyen ve karışmayan bir grup olup membran fazı oluşturur (Puvvada 1999; Kutlu 2012).



Şekil 2.6: Sıvı membran sisteminin şematik olarak gösterimi
(Usanmaz 2007)

İki sulu faz arasına yerleştirildiğinde bir bileşen, membran içerisinden yüksek konsantrasyonlu bir ortamdan düşük konsantrasyonlu diğer ortama difüzyon prosesiyle taşınabilir. Bununla beraber bir bileşenin, sistemdeki ikinci bir bileşenin mevcut konsantrasyon gradiyentinin bir sonucu olarak kendi konsantrasyon gradiyentine karşı bir membran içerisinden geçebileceği bilinmektedir (çifte taşıma) (Greenwood 1963).

Bir maddenin, belirli pH ve konsantrasyondaki sıvı bir çözeltilerden meydana gelen donör fazdan, kompleks yapıcı bir bileşiğin bulunduğu organik faza ekstraksiyonu ve daha sonra farklı pH'daki akseptör faza taşınarak aktarılması olayı taşıyıcı mekanizmalı membran transport işlemi olarak bilinmektedir. Uygun bir

organik çözücüde çözülmüş herhangi bir bileşikten oluşan organik çözelti membran faz olarak ve membran fazındaki bileşik ise taşıyıcı olarak isimlendirilmektedir. Genellikle taşıyıcı olarak makromoleküler bileşikler kullanılmaktadır (Alpoğuz 2002; Kaya 2008). Son yıllardaki çalışmalarda taşıyıcı olarak genellikle kalikserenler, crown eterler, kriptandlar gibi spesifik maddeler kullanılmaktadır. Sıvı membran prosesinde, sistemin bütün bileşenlerinin optimal duruma getirilmesi (sıyırma ve besleme fazı türleri ve konsantrasyonları, sıcaklık, karıştırma hızları, taşıyıcı türü ve konsantrasyonu, pH gibi) madde taşınımında yüksek seçicilik seviyesine ulaşılmasını sağlar (D.L Gefvert 1989).

2.2.1 Sıvı Membran Çeşitleri

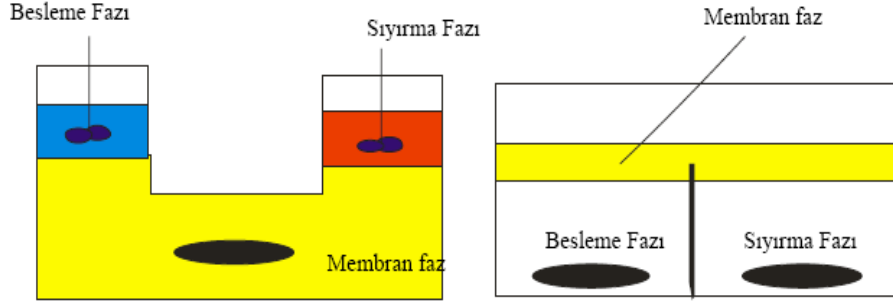
Araştırmalar incelendiğinde sıvı membranların dört temel kategoride sınıflandırıldığı görülmektedir. Bunlar aşağıda sıralanmış ve açıklanmıştır.

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

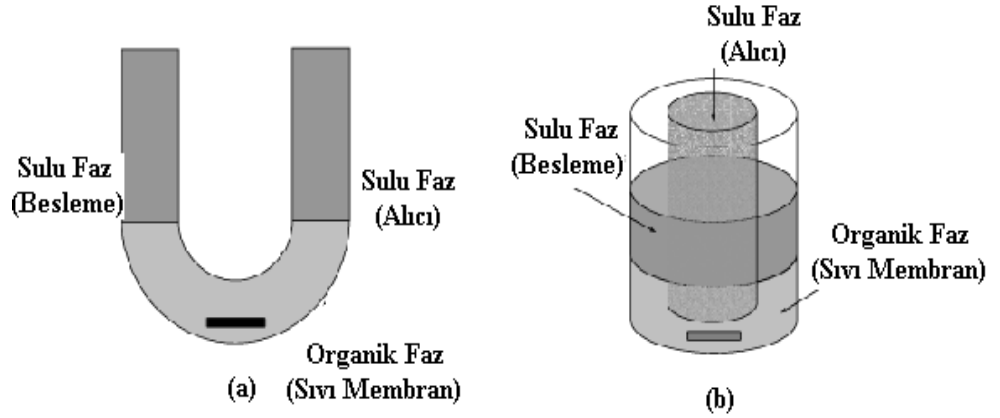
2.2.1.1 Yığın Sıvı Membran (BLM)

Yığın sıvı membranlar, iki sulu faz ve bu fazları ayıran uygun bir organik çözücüde çözülmüş taşıyıcı içeren organik fazdan oluşmaktadır (Şekil 2.7). Her üç fazda da çözülmüş madde konsantrasyonunun deneysel olarak ölçülebilmesi mümkündür (Chrisstoffels ve diğ. 1995). Büyük miktarlarda organik çözücü ve taşıyıcıya gereksinim yoktur (Peterson ve diğ. 1995). Yığın sıvı membranlar, laboratuvar çalışmaları için çok kullanışlıdır ve deneysel çalışmalarda farklı geometrilere sahip sistemler kullanılmaktadır (Fyles 1985; Kutlu 2012). İlk yığın sıvı membran, “Schulman köprüsü” olarak adlandırılan membran şeklindedir. Bir diğer yığın sıvı membran U-tüpü hücresidir (Kolthoff ve Elwing 1961). Diğer bir yığın sıvı membranda “eş merkezli halka” olarak adlandırılır (Hildebrand ve diğ. 1953 ve

Gastinger 1953). Her üç tipte de, karıştırma hızı önemlidir (Klein 1975; Eyüpoğlu 2007).



Şekil 2.7: Yığın sıvı membran

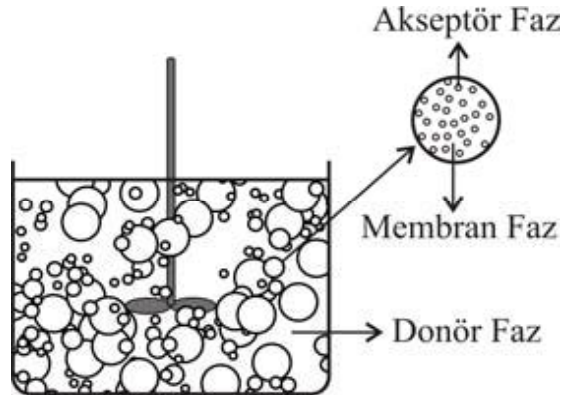


Şekil 2.8: (a) U Tüpü , (b) Eş Merkezli Halka

2.2.1.2 Emülsiyon Sıvı Membranlar (ELM)

Emülsiyon sıvı membranlar 1968 de Norman Li tarafından bulunmuş olup donör faz (dış faz), membran ve akseptör (iç faz) fazlardan meydana gelmektedir (Wan ve Zhang 2002). Donör faz ekstrakte edilecek olan çözünmüş maddeyi içermektedir. Membran faz fiziksel olarak dış ve iç fazları ayırmakta olup emülsiyon kararlılığını sağlamak için yüzey aktif bir madde (sürfaktan) içermektedir (Uddin ve Kathiresan 2000). Membran faz, literatürde çoğunlukla su-yağ emülsiyonları şeklinde tanımlanmış olmasına rağmen ya sulu ya da organik çözeltiler olabilir. ELM sistemleri gerçekte çoklu emülsiyonlar olup, su-yağ-su (W/O/W) veya yağ-su-yağ

(O/W/O) şeklinde tasarlanabilirler. W/O/W sisteminde iki sulu fazı ayıran ve taşıyıcıyı içeren yağ membran fazı oluştururken O/W/O sisteminde ise iki yağ fazı ayıran ve taşıyıcıyı içeren su membran fazı oluşturmaktadır (Saf 2010) (Şekil 2.9).



Şekil 2.9: Emülsiyon sıvı membran (Usanmaz 2007; Onaç 2013)

W/O/W çoklu emülsiyonunda, içerisinde küçük su küreciklerini içeren yağ kürecikleri su fazında dağılmış halde bulunur. O/W/O çoklu emülsiyonlarında ise, içerisinde küçük yağ küreciklerini içeren su kürecikleri yağ fazında dağılmış halde bulunur (Bandyopadhyaya ve diğ. 1998).

ELM çalışmalarında, emülsiyon kararlılığını sağlamak için çeşitli sürfaktanlar denenmiş ve bunlardan Span 80, ECA 4360 gibi birkaç tanesinin uygun olduğu belirlenmiştir. Sürfaktanlar genellikle organik bileşiklerdir ve hem hidrofobik gruba (kuyruk) hem de hidrofilik gruplara (kafa) sahiptirler. Bundan dolayı hem organik çözücülerde hem de suda çözünebilirler. Sürfaktanlar sıvı-sıvı ara yüzeyinde adsorbe edilerek su ve yağ arasındaki ara yüzey gerilimini düşürürler. Yaygın olarak kullanılan sürfaktan türleri şunlardır; (Kislik 2010)

- ✓ Anyonik; Sodyum dodesil sülfat (SDS), amonyum lauril sülfat, yağ asidi tuzları
- ✓ Katyonik; Setiltrimetilamonyumbromit (CTAB)
- ✓ Noniyonik; Alkil poli(etilen oksit), etilen oksit ve poli(propilen oksit), alkil poliglikozit
- ✓ Amfoterik; Dodesilbetain, dodesildimetilamin oksit, kokamidopropilbetain, kokoamphoglisinat

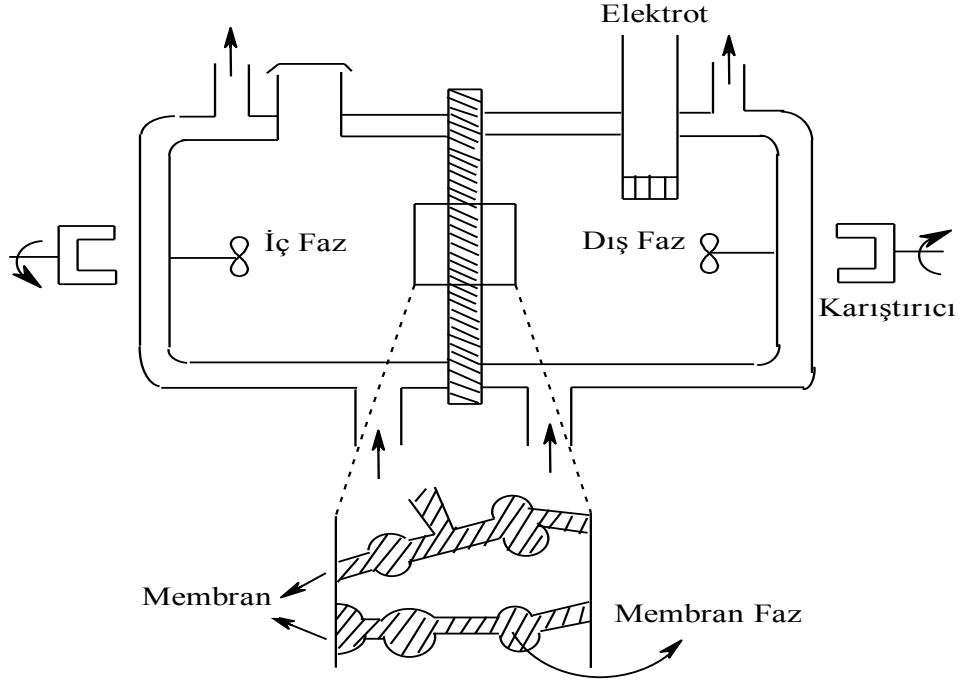
Emülsiyon sıvı membranlar bazı avantajlara ve dezavantajlara sahiptirler. Başlıca avantajları; büyük yüzey alanına sahip olmaları, hızlı ekstrakte olmaları, düşük konsantrasyonlu maddelerin geri kazanılabilmesi, düşük yatırım ve işletme maliyetlerine sahip olmalarıdır (El-Said ve diğ. 2003). Dezavantajları ise; membranın kırılması, membranın şişmesi ve özellikle membran kararlılığının tam olarak sağlanamaması nedeniyle kullanılan taşıyıcının arıtılmakta olan sıvıya geçmesidir (Turan ve diğ. 2004).

2.2.1.3 Polimer İçerikli Membranlar (PIM)

Son yıllarda polimer içeren membranlar (PIM), destekli sıvı membranlara göre madde, gaz geçirgenliği ve seçiciliğinin kontrolü bakımından ve ekonomik olmaları nedeniyle büyük öneme sahip olmuştur. PIM; uzun süreli kararlılıkları, yüksek seçiciliği, hızlı transport ve istenilen şartlara göre membranın tasarlanabilmesi sebebiyle avantaj sağlamaktadır. PIM; polimerik destek, plastikleştirici ve organik bir taşıyıcıdan oluşur (Ersöz 2007). PIM çalışmalarında çoğunlukla polimer destekleyicisi olarak; selüloz triasetat, polivinil klorür, plastikleştirici olarak; o-nitrofeniloktil eter (o-NPOE), o-nitrofenilpentil eter (o-NPPE), taşıyıcı olarak ise makrosiklik bileşikler (taç eterler, kaliksarenler vs.) kullanılmaktadır. Geliştirilen membranlarda, membran materyalinin yüksek seçicilik ve geçirgenliğe sahip olmasının yanında yüksek termal ve mekanik dayanıma da sahip olması istenmektedir (Ersöz 2007; Kutlu 2012).

2.2.1.4 Destekli Sıvı Membranlar (SLM)

Mikro gözenekli polimer veya inorganik destek maddelerinin gözeneklerine membran fazı oluşturan ve içerisinde taşıyıcı bulunan sıvının kapiler kuvvetler ile emdirilmesiyle (veya sabitlenmesiyle) elde edilen membranlar destekli sıvı membranlar olarak tanımlanır. Sabitlenmiş sıvı, membran fazı oluşturur ve mikro gözenekli film ise membran faz için destek maddesi olarak görev yapar. Membran fazın emdirilmiş olduğu polimer destek maddesi donör ve akseptör fazlar arasına yerleştirilerek, bu fazların birbirine karışması önlenmiş olur (Alpoğuz 2002) (Şekil 2.10).



Şekil 2.10: Destekli sıvı membranlar için kullanılan deney düzeneği
(Alpoğuz 2002)

Diğer bütün membran proseslerinde olduğu gibi SLM proseslerinde de membran, transport ve ayırma verimliliğinde anahtar rol oynamaktadır. Geçirgenlik hızı ve ayırma verimliliği SLM'nin yapısında kullanılan destek maddesine, destek maddesinin gözenek şekli ve büyüklüğüne, taşıyıcıyı içeren sıvının türüne, membranın kararlılığına ve mekaniksel kararlılığına bağlıdır. Bu yüzden sıvı membran fazın sabitlenmesi amacıyla çeşitli polimerik ve inorganik mikro gözenekli destek maddeleri kullanılmıştır (Saf 2010). Düz tabaka destekli ve delikli lif destekli sıvı membranlarda sıklıkla kullanılan polipropilen (PP), polietilen (PE) ve politetrafloroetilen (PTFE) gibi polimerik destek maddeleri ve özellikleri Tablo 2.4'de gösterilmiştir.

Tablo 2.4: Düz tabaka destekli sıvı membran çalışmalarında kullanılan polimer destek maddeleri ve özellikleri (Kislik 2010)

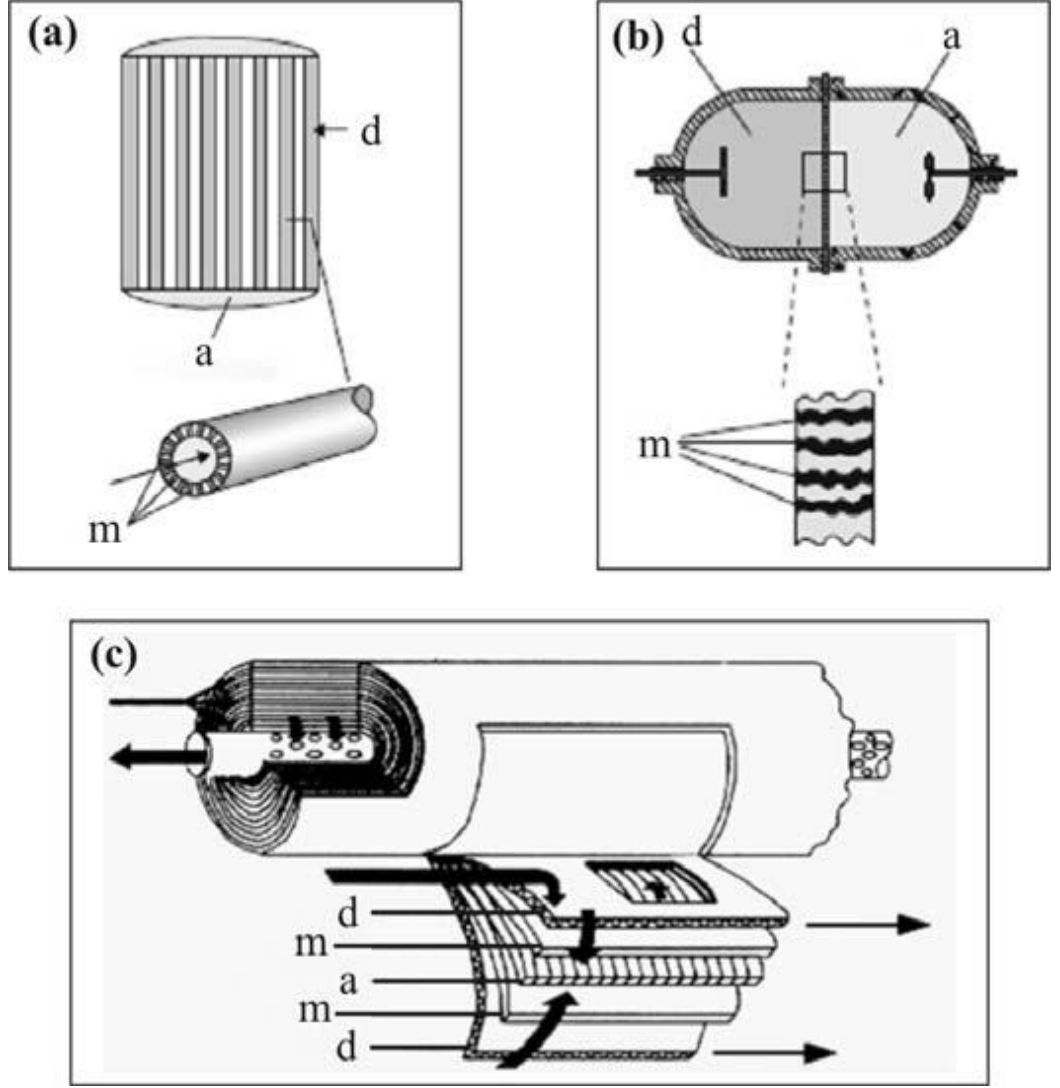
| Ticari ismi | Materyal | Üretici | Kalınlık (μm) | Porozite (%) | Gözenek büyüklüğü (μm) |
|------------------|---------------|--------------|-------------------------------|-----------------|---|
| Celgard 2400 | PP | Celanese | 25 | 38 | 0,02 |
| Celgard 2500 | PP | Celanese | 25 | 45 | 0,04 |
| Accurel | PP | Enka | 100 | 64 | 0,10 |
| Accurel | PP | Enka | 150 | 70 | 0,20-0,40 |
| Accurel | PP | Enka | 160 | 75 | 0,20 |
| Accurel1E-PP | PP | Enka | 75 | 73 | 0,10-0,30 |
| Duragard 2500 | PP | Polyplastics | 25 | 45 | 0,04 |
| FP-DCH | PTFE | FlowLab. | 150 | 80 | 0,45 |
| FHLP | PTFE | Millipore | 60 | 85 | 0,50 |
| FP-045 | PTFE | Sumimoto | 80 | 73 | 0,45 |
| Millipore | PTFE | Millipore | 125 | 68 | 10 |
| Goretex | PTFE | Gore | 60 | 78 | 0,20 |
| Fluoropore FG | PTFE/PE | Millipore | 60/115 | 70 | 0,20 |
| FluoroporeFP-200 | PTFE | Millipore | 100 | 83 | 2,0 |
| FluoroporeFP-045 | PTFE | Millipore | 80 | 75 | 0,45 |
| FluoroporeFP-010 | PTFE | Millipore | 60 | 55 | 0,10 |
| Nucelopore | Polycarbonate | Nucelopore | 10 | 12 | 0,40 |

Metaller, metal oksitler ve zeolitler günümüzde halen inorganik membran destek maddeleri olarak oldukça önemli bir yere sahip olmalarına rağmen SLM'nin verimliliğini artırmak için yeni polimer madde arayışı devam etmektedir. İnorganik membranların genel avantajı mekaniksel kararlılığı, sıcak ortamdaki kararlılığı, kimyasal direnç ve sterilize olabilme özellikleridir. İnorganik destek maddelerinin bu avantajlara sahip olmalarına rağmen SLM yapımı için bu membranların kullanımı ile ilgili çok fazla yayın bulunmamaktadır (Saf 2010).

SLM'lerin avantajları az miktarda organik çözücü ve taşıyıcının kullanılması, bir basamakta kütle transferinin gerçekleşmesi, yüksek ayırma faktörüne

ulaşılabilmesi, ayırma boyunca ekstrakte olan tür ve türlerin ayrılması ve düşük ayırma maliyetine sahip olmasıdır. Bununla birlikte SLM'lerin uygulamalarını kısıtlayan bazı problemler vardır. Esas problem destek maddesi içindeki sıvı membranın kararsızlığıdır. Yani, transport işlemi boyunca membran faz bileşenlerinin membrandan uzaklaşması olayıdır. Ancak uygun polimerik destek maddesinin seçimi, membran faz olarak kullanılan organik çözücü ve membran faz bileşenleri bu kararsızlığı önemli derecede azaltabilmektedir (Saf 2010).

Yaygın olarak kullanılan SLM'ler düz tabaka destekli (FL-SLM), spiral sarmal destekli (SW-SLM) ve delikli lif destekli (HF-SLM) sıvı membranlardır (Şekil 2.11). Bunlardan düz tabaka destekli sıvı membran araştırmalar için daha kullanışlıdır. Ancak yüzey alanının hacme oranı çok küçük olduğundan endüstriyel uygulamalarda kullanılamamaktadır. Spiral sarmal destekli ve delikli lif destekli sıvı membranlar ise sıvı membran modüllerinin en yüksek yüzey alanına sahip membranlarıdır (Sirkar 1992).



Şekil 2.11: Destekli sıvı membran çeşitleri (a) Delikli lif destekli sıvı membran(HF-SLM), (b) Düz tabaka destekli sıvı membran (FL-SLM) (Kislik 2010; Saf 2010),(c) Spiral sarmal destekli sıvı membran (SW-SLM)

2.2.1.4.1 Delikli lif destekli sıvı membran (HF-SLM)

Silindirik boru şeklindeki insan saçı kalınlığında mikro gözenekli poliamid fiberlerin iki setinden oluşur (Şekil 2.11 a). Setlerin arasında bulunan ve taşıyıcıyı içeren organik faz (membran faz) fiber boruların gözeneklerine dolar. Böylece delikli lif destekli sıvı membran oluşturulmuş olur. Fiber setlerden birinden donör faz diğerinden akseptör faz belirli bir basınçla geçirilir. Bu basınç organik fazın basıncından, kırılma noktası değerini aşmayacak şekilde, daha yüksek tutulur. Delikli lif destekli sıvı membranların en önemli avantajları geniş yüzey alanına sahip olmaları ve membran kalınlığından dolayı kütle transferinin yüksek hızda

gerçekleşerek donör ve akseptör fazların kolayca geri kazanılabilesidir. Bunun yanında fazla miktarda membran çözücüsü kullanılması ve sistemdeki yüzey etkileri ile parçacıklardan dolayı sık sık membran gözeneklerinin bozulması gibi bazı dezavantajları da vardır (Saf 2010)

2.2.1.4.2 Düz tabaka destekli sıvı membran (FL-SLM)

Düz tabaka destekli sıvı membran, bir sucul solüsyonla ya da alıcı bir fazla doldurulmuş olan iki hücre arasına sıkıştırılmıştır. Basit oluşundan, az miktarlarda çözücü ve taşıyıcı madde gerektirdiğinden ve iyi tanımlanmış difüzyon tabakasından (membran kalınlığı; 100 μm) dolayı mekanistik çalışmalar için elverişli bir sistemdir (Chrisstoffels ve diğ. 1995). Bu avantajlarına karşın bu konfigürasyonun önemli bir dezavantajı stabilitesiz oluşudur. Bunun yanı sıra diğer tekniklere nazaran birim hacme düşen membran yüzey alanı da ($200 \text{ m}^2 / \text{m}^3$) düşüktür.

2.2.1.4.3 Spiral sarmal destekli sıvı membran (SW-SLM)

Donör çözeltilisinin membran boyunca dışa aktığı düz bir tabaka halindeki membranın delikli bir tüpün etrafında sarılmasıyla elde edilmiştir. Şekil 2.11 c'de görüldüğü gibi dört kısımdan oluşmaktadır. Bunlar; membran, donör faz, diğer membran ve giriş kanallarıdır. Ayrılan maddelerin tümü merkezdeki delikli tüpün etrafına doğru akmaya zorlanmaktadır. Bu membran kararlılık ve yüzey alanına göre düz tabaka destekli sıvı membran ile delikli lif destekli sıvı membran arasındadır. Ancak yüksek yüzey alanı her zaman SLM dizaynında göz önüne alınması gereken tek önemli faktör değildir. Donör faz/akseptör faz oranı, numunenin hacmi, sulu fazın akış hızı gibi değişkenler de göz önüne alınmalıdır (Kislik 2010).

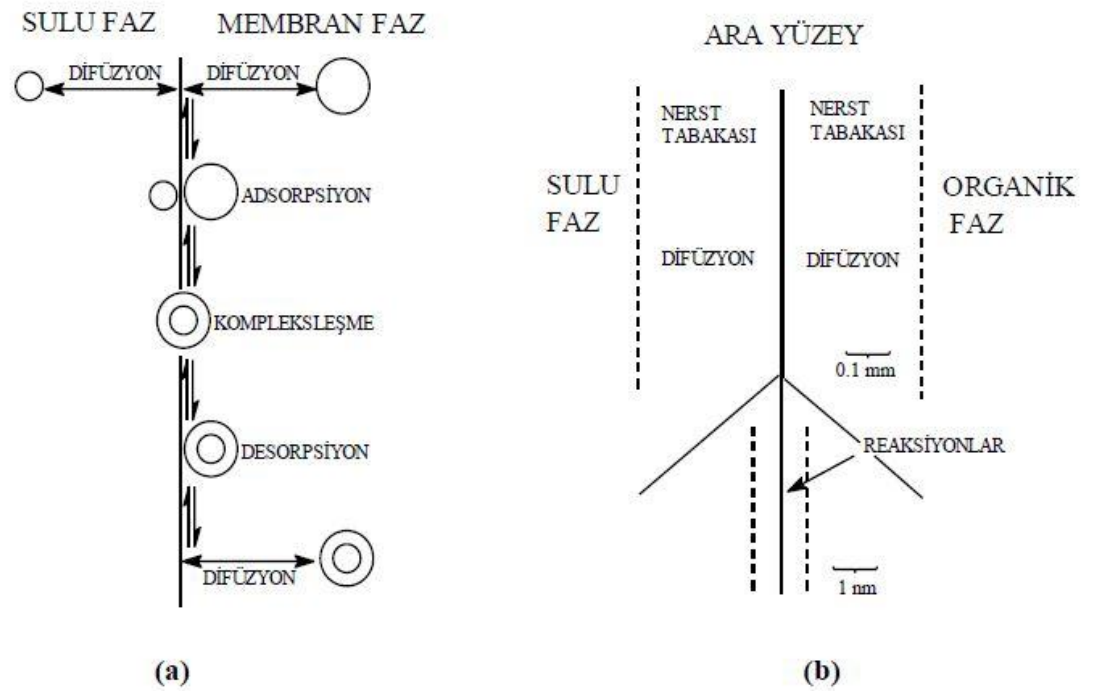
2.2.1.4.4 Jel destekli sıvı membran

SLM'lerin kararlılığı PVC kullanılarak sıvı membran fazın jelleştirilmesi ile iyileştirilebilir (Neplenbroek ve diğ. 1992). SLM nin jelleşme ile kararlı hale gelmesi iki yolla gerçekleştirilir. Bunlardan birincisi destek maddesindeki gözeneklerin homojen bir jelleştirici polimer ile doldurulması ve jelleşmenin meydana gelmesi,

ikincisi membranın donör faz tarafına ince yoğun bir tabaka halinde uygulanmasıdır. Her iki durumda da destek maddesindeki organik sıvının yer değiştirmesine karşı direnç arttırılmıştır. Yani bu durum iç bükey şeklindeki sıvı membranın bozulmasını ve emülsiyon oluşumunu etkili bir şekilde engellemiştir. Bununla birlikte PVC konsantrasyonunun artışıyla kararlılık artmaktadır. Jelleştirici miktarının artışıyla jel içerisindeki taşıyıcı moleküllerinin difüzyon hızı azalacağından düşük polimer konsantrasyonunda elde edilen jelleşmiş sıvı membranlar sadece pratik uygulamalarda kullanılmaktadır (McCleskey ve diğ. 2002; Saf 2010).

2.2.2 Sıvı Membranlarda Ara Yüzeylerde Gerçekleşen Olaylar

Sıvı membran ara yüzeyinin özellikleri ve bu ara yüzeylerde meydana gelen reaksiyonlar Şekil 2.12 a-b’de gösterilmektedir.



Şekil 2.12 a-b: Çözelti-membran fazı ve ara yüzeylerde meydana gelen olayların şematik olarak gösterimi (Alpoğuz 2002)

Şekil 2.12 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 diyagramdır. Sulu fazda bulunan katyon(ve anyon) sulu faz tarafından ara yüzeye doğru difüzyonlanmakta ve yine

membran fazında bulunan kompleks oluşturmamış taşıyıcı da aynı ara yüzeye doğru difüzlendirilmektedir. Spesifik adsorpsiyon basamakları ve kompleksleşme reaksiyonları birbirini takip etmektedir. Desorpsiyon ise karıştırılan organik faz içindeki sınır tabakası boyunca difüzyon ile devam etmekte ve böylece ekstraksiyon işlemi tamamlanmış olur. Şekil 2.12 b’de ise meydana gelen proseslerin ara yüzeyde daha detaylı 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 Å⁰ moleküler boyutlarında olması gerekmektedir. Moleküler düzeyde, düzlemsel ara yüzeyin olması gereken boyutu göz ardı edilmektedir fakat olayların sırası değişmemektedir (Alpoğuz 2002; Kutlu 2012).

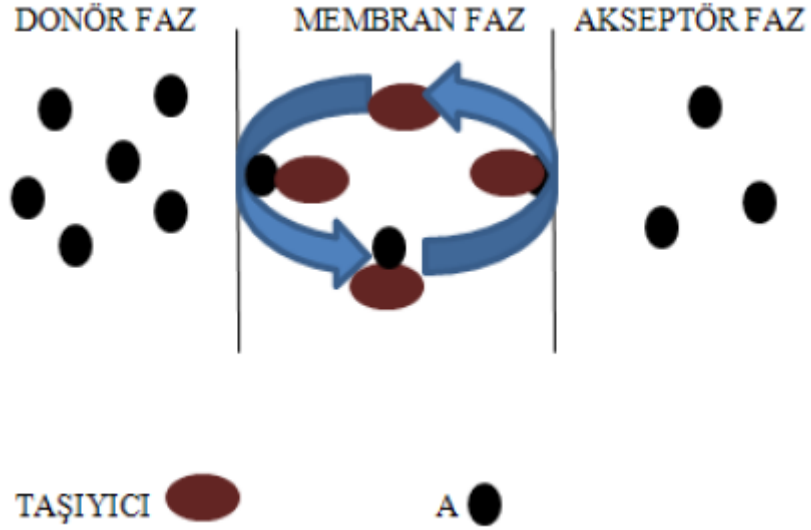
2.2.3 Transport Çeşitleri

Taşınan grubun yapısına göre transport çeşitleri üç tiptir. Bunlar;

- 1) Tek Maddeli Transport
- 2) Karşılıklı Transport
- 3) Ortak Transport

2.2.3.1 Tek Maddeli Transport

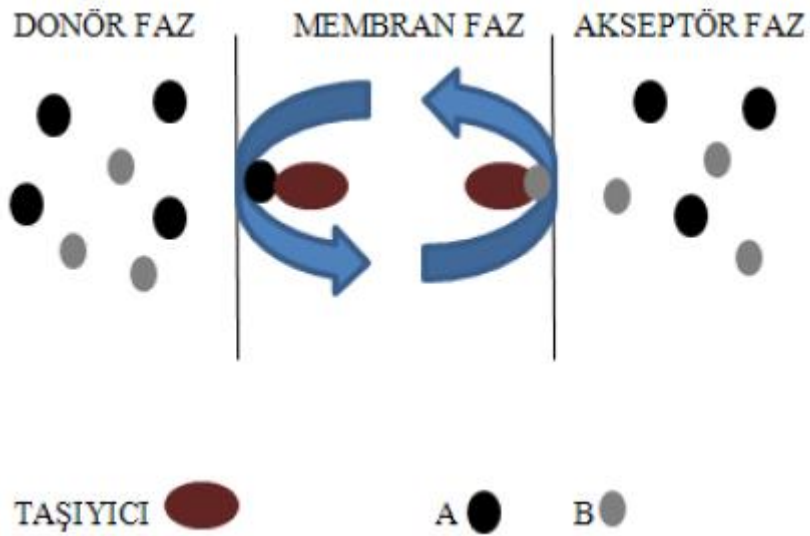
Donör fazdaki A maddesi, membran fazdaki bir taşıyıcı ile donör faz/membran faz ara yüzeyinde önce kompleks oluşturmakta ve oluşan kompleks membran boyunca difüzlendirilerek, akseptör fazda kompleks çözünerek A maddesinin akseptör faza taşınması sağlanmaktadır. Proses, Şekil 2.13’de şematik olarak verilmiştir. Kompleks, donör ve akseptör fazlardan difüzyon yoluyla iki sınır tabakası halinde ayrılmıştır. Bu proses, A maddesinin konsantrasyon değişimi ile yürütülmektedir (Alpoğuz 2002; Kaya 2008).



Şekil 2.13: Taşıyıcı ile tek bir A maddesinin şematik transport

2.2.3.2 Karşılıklı Transport

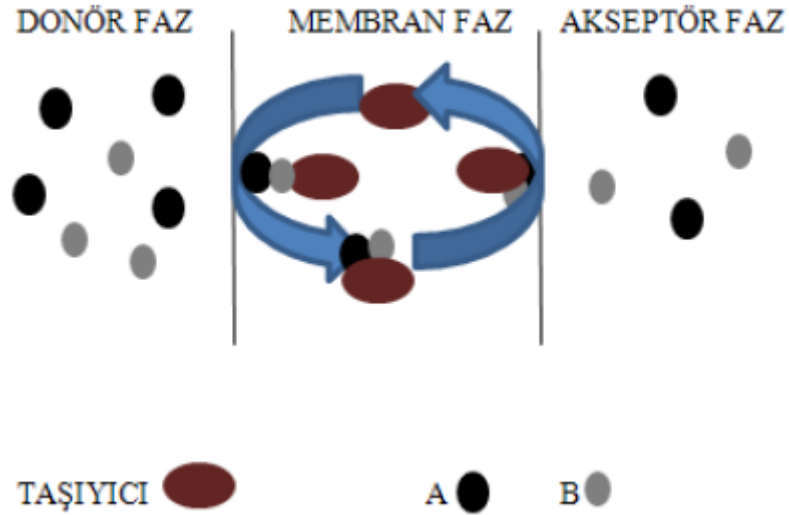
Bu transport modeli, deprotonasyon işlemine bağlı olarak, taşıyıcı net bir yüke sahip olduğu zaman meydana gelmektedir (Alpoğuz 2002; Kaya 2008; Osa ve Atwood 1991). Elektronötrallite şartı gerektiren geri yönde, Şekil 2.14’da tanımlandığı gibi bir karşılıklı iyon ile gerçekleşmektedir (Alpoğuz 2002; Kaya 2008; Kutlu 2012).



Şekil 2.14: Karşılıklı transport işleminin şematik mekanizması

2.2.3.3 Ortak Transport

Ortak transport, katyonlar ve onlarla ilişkili anyonların transportu için çok yaygın bir şekilde incelenen bir modeldir (Lamb ve diğ. 1980; Lamb ve diğ. 1981; Lehn 1983; Yoshida ve Hayano 1986; Stolwijk ve diğ. 1989; Alpoğuz 2002; Kaya 2008; Kutlu 2012). Transport mekanizması Şekil 2.15’ deki şema halinde tanımlanır.



Şekil 2.15: Ortak transport işleminin şematik mekanizması

2.2.4 Sıvı Membranlarda Transport Olayı

2.2.4.1 Taşıyıcı Transportun Temel İlkeleri

Sentetik membranlar ile yapılan transport modellerinin, taşıyıcı maddeler kullanılarak yapılan kolaylaştırılmış difüzyon proseslerine de uygulanabileceği varsayılmıştır. Sentetik membranlar için kullanılan transport mekanizmaları, kolaylaştırılmış transport mekanizmasına uygulanmaktadır. Taşıyıcı madde ile yapılan transport mekanizmaları için ileri sürülen matematiksel modellemeler; biyoloji, kimya ve mühendislik alanlarındaki deneysel değerlendirmeler sonucunda geçmiş 25 yılı aşkın bir süredir kullanılmaktadır (Osa ve Atwood 1991; Alpoğuz 2002). Taşıyıcı bulunan ortamlarda membran deneylerinin dizaynı ve gerçekleştirilebilmesi için bazı kriterler gereklidir. Bu nedenle bazı varsayımlar

yapılmıştır (Morf 1981; Behr ve diğ. 1985). Bu varsayımlar, gerek işlemlerin kolaylığı, gerekse hesaplamaların basitleştirilmesi açısından çok kullanışlı olup aşağıdaki gibi sıralanmaktadır (Alpoğuz 2002).

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

2.2.4.2 Transportu Etkileyen Parametreler

Transportta taşınmayı etkileyen parametreler şunlardır:

- 1) Membran Özellikleri
- 2) Taşıyıcı Özellikleri
- 3) Çözücü Özellikleri
- 4) pH
- 5) Ortam Sıcaklığı

2.2.4.2.1 Membran Özellikleri

Sıvı membran mekanizmalarında çok sayıda polimerik destek tabakası membran olarak kullanılmaktadır. Yüksek performans göstermesi beklenen bir membranda olması gereken özellikler;

- ✓ Yüksek geçirgenlik
- ✓ Yüksek seçicilik
- ✓ Mekanik dayanım
- ✓ Sıcaklık dayanımı
- ✓ Kimyasal dayanım
- ✓ Şekillendirilebilirlik/Proseslenebilirlik
- ✓ Düşük maliyet

Önemli membran karakteristikleri ise; geçirgenlik, seçicilik, alıkoyma verimliliği, elektriksel direnç, iyon değiştirme kapasitesi, kimyasal direnç, ıslanabilme davranışı ve şişme derecesi, sıcaklık limiti, mekanik güç, temizlenebilme ve adsorpsiyon özellikleridir (Kislik 2010).

2.2.4.2.2 Taşıyıcı Özellikleri

Alkali ve diğer metal iyonlarına seçimli olarak bağlanan makrosiklik taç eterler sıvı membranlarda taşıyıcı olarak kullanılmak üzere sentezlenmiştir. Bu taşıyıcılar, nötral, yüklü veya zwitter iyonik türlerin seçimli olarak ayrılmasını sağlar (Nijenhuis ve diğ. 1991; Cooper 1992). Ayrıca günümüzde sıvı membranlarda, taç eterlerin yanı sıra, kaliksaren, kriptandlar vs gibi makrosiklik bileşikler yaygın şekilde taşıyıcı olarak kullanılmaktadır. Sıvı membranların performansı taşıyıcı karakteristiği ile bağlantılıdır. Sıvı membranlarda kullanılan taşıyıcıların şu özelliklere sahip olması gerekir:

- ✓ Taşınacak türlere karşı yüksek seçimlilik
- ✓ Taşıyıcının yüksek ekstraksiyon, dağılma ve ayrılma sabitine sahip olması
- ✓ Yüksek dekompleksleşme ve sıyırma sabitine sahip olması

- ✓ Membran yüzeyinde hızlı kompleksleşmeye ve dekompleksleşmeye sahip olması
- ✓ Taşıyıcı-çözünen kompleksinin sıvı membran boyunca difüzyonunun hızlı olması
- ✓ Kararlı olması
- ✓ Yan reaksiyonlar vermemesi
- ✓ Sulu fazlarda düşük çözünürlüğe sahip olması
- ✓ Suda kompleksleşmemesi
- ✓ Kolay rejenere olmaması
- ✓ Yoğunluk, viskozite, yüzey gerilimi gibi fiziksel özelliklerinin uygun olması
- ✓ Biyolojik sistemler için düşük toksisiteye sahip olması
- ✓ Endüstriyel uygulamalar için makul fiyatlarda olması (Kislik 2010).

2.2.4.2.3 Çözücü Özellikleri

Sıvı membran sistemlerinde kullanılan taşıyıcıların ve taşıyıcı komplekslerinin organik bir çözücüde çözünmesi gerekir. Bu sistemlerde taşınma oranları, seçicilikleri, sistemin çalışması ve verimi açısından kullanılan çözücüye büyük oranda bağlıdır. Viskozite, polarite gibi çözücü karakteristikleri sıvı membranlarda difüzyon ve ekstraksiyonu etkiler. Çözücü polaritesinin artması ekstraksiyonun da artmasını sağlar (Castillo ve diğ. 2002). Viskozitede ise tam tersi durum söz konusudur. Çözücü viskozitesinin artması ile taşınma azalır. Ayrıca; organik çözücünün yoğunluğu, yapısı, karbon zincirinin uzunluğu taşınma verimliliğini ve kararlılığını etkileyen önemli unsurlardandır. Ayrıca, sulu faza geçmemesi ve membran verimini azaltmaması için çözücünün suda çözünürlüğü çok düşük olmalıdır. Aynı zamanda kullanılan taşıyıcı için iyi bir çözücü olmalı, kullanılan taşıyıcı ile kimyasal bir reaksiyona girmemelidir (Kırgios ve diğ. 1994; Kutlu 2012).

2.2.4.2.4 pH

Hidrojen iyon derişiminin kompleks oluşumunda önemli bir rolü vardır. Ligadlar oldukça güçlü Bronsted bazı gibi davranırlar ve kolayca proton bağlayabilirler. Bu durum, serbest ligand derişiminin pH' ya bağlı olduğunu gösterir (Ekrikaya 1994; Sürücü 2008).

2.2.4.2.5 Ortam Sıcaklığı

Sulu çözeltilerde dengelerin incelenmesi genellikle oda sıcaklığında gerçekleşir. Ancak, sıcaklığın değişmesi ile denge konumunun değişmesi de sözkonusu olduğundan kimyasal amaçlı çalışmalarda bu sıcaklık değişiminin de bilinmesi gerekir. Bilindiği gibi denge sabitleri üzerinde etkili olan sıcaklık van't Hoff eşitliği ile belirlenir (Minezewski ve diğ. 1982; Atkins 1998; Sürücü 2008).

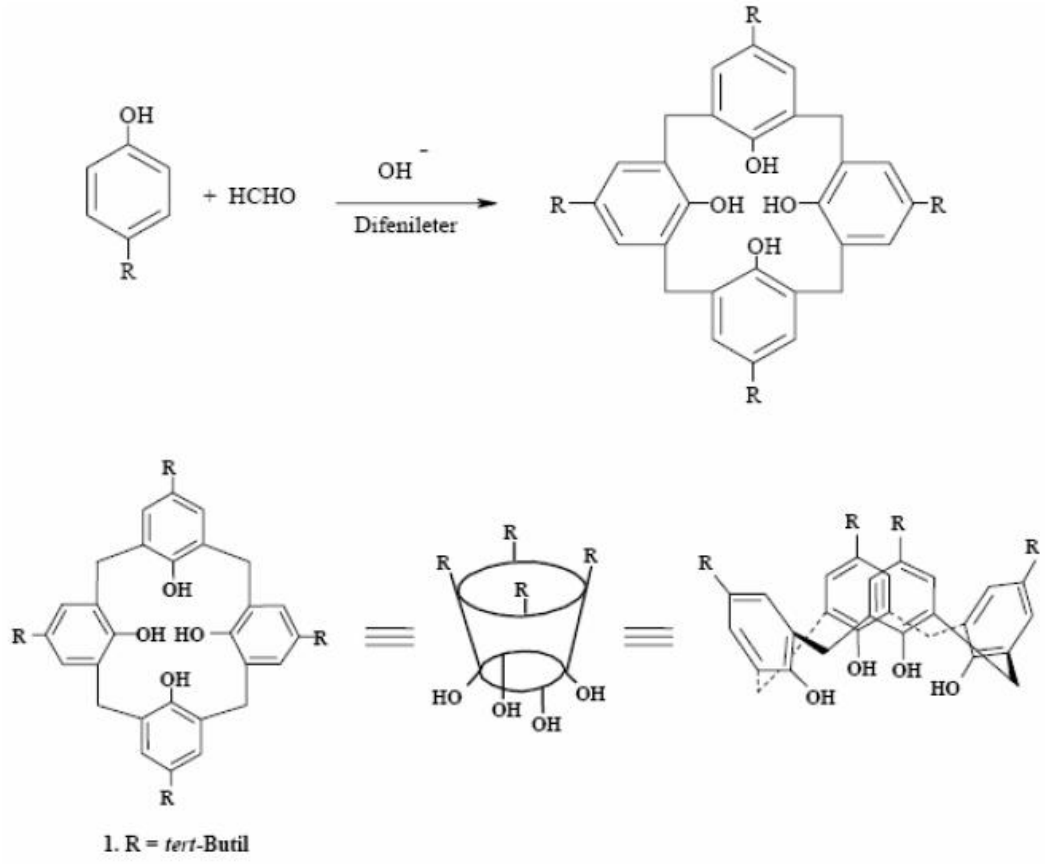
$$\frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (2.1)$$

Eşitlikten görüldüğü gibi K_a değeri sıcaklığa bağlıdır. Dolayısı ile reaksiyonun endotermik veya ekzotermik olması, denge sabiti üzerinde etkili olacaktır. Entalpi değişimi ile meydana gelen bu etki, çalışma sıcaklığının sonuçlar üzerinde etkili olduğunu göstermektedir (Minezewski ve diğ. 1982; Sürücü 2008).

3. KALIKSARENLER

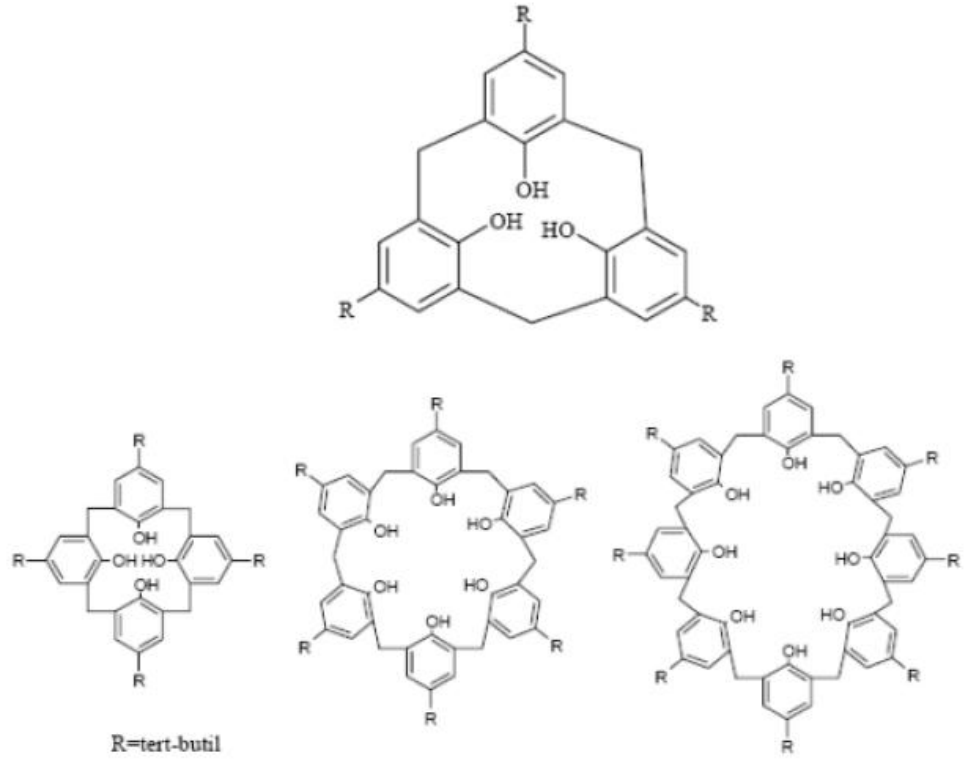
Kaliks[n]arenler, formaldehit ile p-sübstitüe fenoller arasındaki bazik ortamdaki kondensasyon reaksiyonu ile meydana getirilen, hidroksil gruplarına göre orto pozisyonundan metilen köprüleri ile birbirine bağlanmış, halkalı esnek yapıdaki oligomer bileşiklerdir (Gutsche ve Mukhukrishnan 1978; Onaç 2013).

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



Şekil 3.1: Halkalı tetramerin eldesi ve değişik yapı modelleri

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



Şekil 3.2: Kaliks[n]arenler

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

4. YÜZEY KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİ

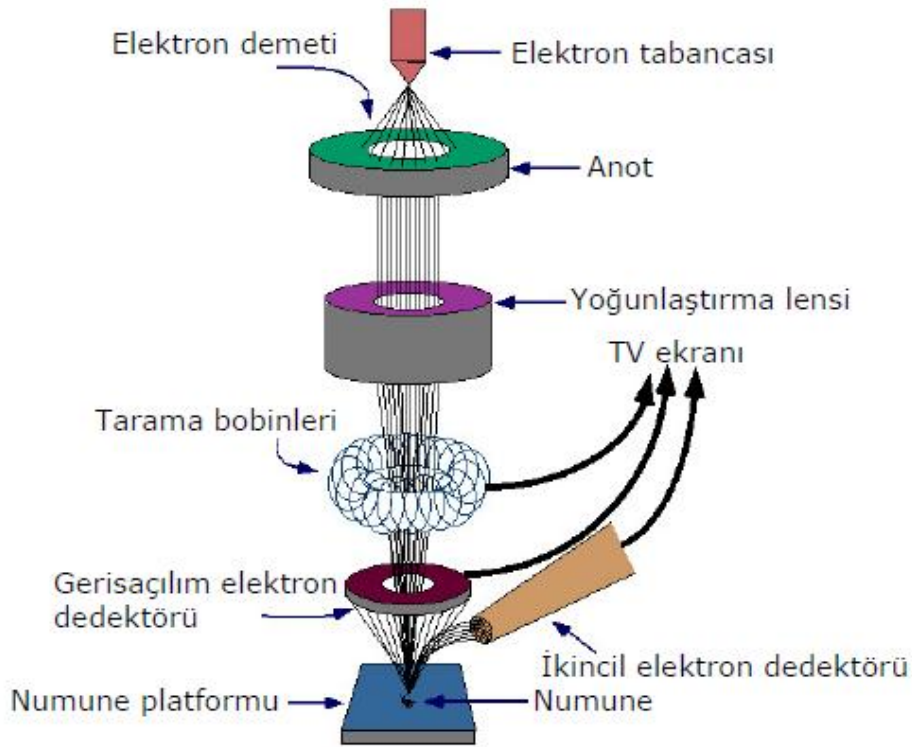
4.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

İnsan gözünün çok ince ayrıntıları görebilme olanağı sınırlıdır. Bu nedenle görüntü iletimini sağlayan ışık yollarının mercekle değiştirilerek, daha küçük ayrıntıların görülebilmesine olanak sağlayan optik cihazlar geliştirilmiştir. Ancak bu cihazlar, gerek büyütme miktarlarının sınırlı oluşu gerekse elde edilen görüntü üzerinde işlem yapma imkânının olmayışı nedeniyle araştırmacıları bu temel üzerinde yeni sistemler geliştirmeye itmiştir. Elektronik ve optik sistemlerin birlikte kullanımı ile yüksek büyütme üzerinde işlem ve analizler yapılabilen görüntülerin elde edildiği cihazlar geliştirilmiştir. Elektro optik prensipler çerçevesinde tasarlanmış taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope-SEM), bu amaca hizmet eden cihazlardan birisidir. Taramalı Elektron Mikroskobu, birçok dalda araştırma-geliştirme çalışmalarında kullanımı yanında, mikro elektronikte yonga üretiminde, sanayinin değişik kollarında hata analizlerinde, biyolojik bilimlerde, tıp ve kriminal uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. İlk ticari taramalı elektron mikroskobu 1965'de kullanılmaya başlanmış, bundan sonra teknik gelişmeler birbirini izlemiştir (Url 4)

Taramalı Elektron Mikroskobu yüksek çözünürlüklü resim oluşturmak için vakum ortamında oluşturulan ve aynı ortamda elektromanyetik lenslerle inceltiren elektron demeti ile incelenecek malzemeyi analiz etme imkanı sunar. Yüzey incelemeleri için örnek üzerine gönderilen hızlandırılmış elektronlar örnek tarafından saçılırlar. Elektron akışının sürekli olması için incelenecek cismin iletken hale getirilmesi gerekir. Bunun için cisim 20-1000 nm kalınlıkta Altın (Au) ve Palladyum (Pd) ile kaplanması gerekir (Ergün ve Yenisey 2006).

Taramalı Elektron Mikroskobu Optik Kolon, Numune Hücresi ve Görüntüleme Sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır. Optik kolon kısmında; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için, yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası ise ince elektron

demeti elde etmek için kullanılır. Kondenser mercekleri, demeti numune üzerinde odaklamak için, objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta apatürler ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune 10^{-4} Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır. Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışınları toplayan dedektörler vardır. Burada sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır (Kutlu 2012).



Şekil 4.1: Bir SEM cihazının şematik olarak görünüşü (Url 5)

4.2 Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

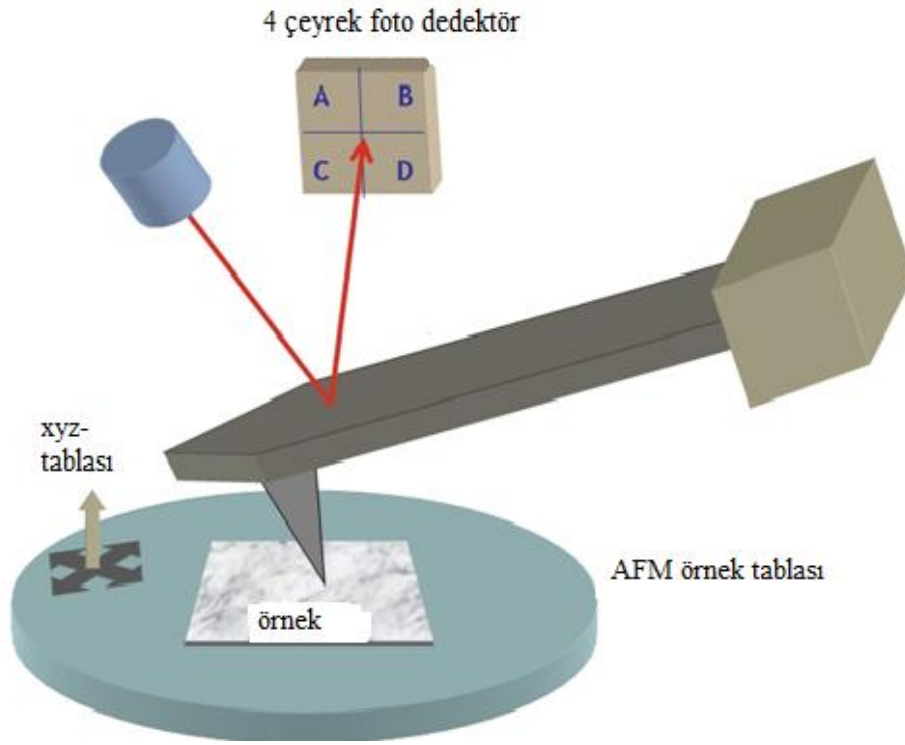
1986 yılında bulunan atomik kuvvet mikroskobu, hem iletken hem de yalıtkan yüzeylerdeki atomların tek tek ayrılmasını sağlar. Bu sistemde kuvvete karşı duyarlı bir ucu iğneli bir pikap koluna benzer denge çubuğu tüm numune yüzeyi üzerinde raster düzeninde taranır. Denge çubuğu ile numune arasında oluşan kuvvet, denge çubuğunda küçük oynamalara neden olur ve bu küçük oynamalar optik

araçlarla tayin edilir. Taramalı tünelleme mikroskopunda olduğu gibi, iğne ucunun veya bazen numunenin hareketi bir piezoelektrik tüple sağlanır. Tarama sırasında uçta oluşan kuvvet, ucun aşağı ve yukarı hareketi ile sabit tutulur ve bu topografik bilgi sağlar. Atomik kuvvet mikroskopisinin avantajı iletken olmayan yüzeylere uygulanabilmesidir. Bir lazer demeti denge çubuğu üzerindeki bir noktadan yansıtılarak, hareketi tayin eden parçalara ayrılmış bir foto diyoda ulaşır. Daha sonra foto diyod çıkışı, uca uygulanan kuvveti kontrol ederek kuvvetin sabit kalmasını sağlar (Kutlu 2012).

AFM, hassas bir iğnenin yüzeyi taramasıyla, materyalin yüksek çözünürlüklü üç boyutlu görüntüsünü vermektedir. En önemli özelliklerinden biri araştırılan örneğin iletken olma koşulunun olmamasıdır. Örnek hazırlama ve kullanım kolaylığı ve kapladığı hacim ile SEM'e alternatif bir mikroskopik tekniktir. AFM cihazıyla hava, sıvı ve vakum ortamlarında görüntüleme yapabilmektedir (Evli 2008).

Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) yüzey topografisini angstrom (\AA) mertebesinde 100 mikrona (μ) kadar görüntüleyebilen bir yeni kuşak mikroskoptur. Bu cihaz ile moleküller arası kuvvetlerin ölçülmesi mümkün olmaktadır. Mikroskop olarak en önemli avantajı, özel bir hazırlama işlemi uygulamadan örneklerin doğrudan ve hemen hemen her ortamda görüntülenebilmesidir (Binning ve diğ. 1986).

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



Şekil 4.2: AFM genel çalışma prensibi (Url 6)

AFM’de, iğne koluna tutturulmuş iğne örnek üzerinde hareket ederken, iğne ile örnek arasındaki itme ve çekme kuvvetleri ölçülür. Lazer kaynağından gelip iğne kolundan yansıyan ışın, pozisyona duyarlı fotodetektöre gelir. İki fotodiyotun sinyali arasındaki fark, lazer spotunun pozisyonunu belirler. Bu yükseklik bilgisi, bilgisayara gönderilip x ve y pozisyonuna karşı kaydedilir. Elde edilen veri kullanılarak üç boyutlu topografik görünüm elde edilir. AFM iki modda çalışabilir: Temaslı sistemde (contact mode), iğne kolunun ucundaki iğne ile yüzey arasında hafif bir fiziksel dokunma vardır. Temassız sistemde (tapping mode) ise iğne kolu kendi rezonans frekansında titreştirilir. Bu titreşim, foto detektör tarafından ölçülür. Bu durumda iğne ve örnek arasındaki etkileşim faz kayması yaratır. Bu faz kaymasından yararlanılarak etkin kuvvetlerin şiddeti ölçülür (Humphris ve diğ. 2005; Onaç 2013).

4.3 Spektroskopik Teknikler

Bir örnekte bulunan atom, molekül veya iyonların bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri sırasında yayılan elektromanyetik ışımının, ölçülmesi ve yorumlanmasına spektroskopi denir. Atom, molekül veya iyonun elektromanyetik

ışığa ile etkileşimi sonucu dönme, titreşim ve elektronik enerji seviyelerinde değişiklikler spektroskopinin temelini oluşturur. Deneysel olarak yalnızca frekans ölçümünü içerir. Çünkü olası geçişlere karşı gelen iki düzey arasındaki enerji farkı, incelenmekte olan atom ya da çekirdek tarafından soğurulan ya da salınan ışımının frekansı ile orantılıdır. Yani;

$$h\nu = E_1 - E_2 \quad (4.1)$$

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

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ j.s} \quad (4.2)$$

değerindedir, $h\nu$ bağıntısı ile belirlenen frekans deneysel olarak ölçülebilirse, elde edilen sonuca uygun olarak, bir hipotez ya da bir kuram kurulabilir. Bu hipotez ya da kuramdan yararlanarak atom, molekül ya da çekirdek hakkında bilgiler elde edilebilir. $h\nu$ bağıntısına göre, iki düzey arasındaki geçişe karşı gelen soğurma enerjisine bir spektral çizgi ya da spektrum denir. Spektroskopide, geçiş frekanslarına karşı gelen spektrumlar gözlenir ve bu spektrumların yerleri frekans olarak belirlenir (Apaydın 1996; Karataş 2010; Onaç 2013).

Yaygın olarak kullanılan spektroskopi çeşitleri;

- 1) Optik Spektroskopi
- 2) Kızılötesi (infrared) Spektroskopisi
- 3) Morötesi (görünür, ultraviole) Işık Spektroskopisi
- 4) Raman Spektroskopisi
- 5) Mössbauer Spektroskopisi
- 6) Manyetik Rezonans (MR) Spektroskopisi
- 7) Elektron Spin Rezonans Spektroskopisi (ESR),
- 8) Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR) (Karataş 2010).

4.3.1 Ultraviyole spektroskopisi

Maddenin ışığı absorplamasını incelemek için kullanılan düzeneğe absorpsiyon spektrometresi veya absorpsiyon spektrofotometresi adı verilir. Bir spektrofotometre düzeneği Şekil 4.3'de görüldüğü gibi başlıca ışık kaynağı, dalga boyu seçicisi ve dedektörden oluşur. Dedektörde elektrik sinyaline çevrilen optik sinyal, bir kaydedici veya bir galvanometre ile ölçülür (Url 7).



Şekil 4.3: Bir spektrofotometre düzeneği (Url 7)

Spektrofotometreler tek ışın demetli ve çift ışın demetli olmak üzere ikiye ayrılır.

4.3.1.1 Tek ışın demetli spektrofotometreler

En basit bir spektrofotometrede kaynaktan çıkan ışık, bir mercek ile 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 bileşenlerin tümünün aynı ışık yoluna yerleştirildiği böyle bir spektrofotometreye, tek ışık yollu spektrofotometre adı verilir (Şekil 4.4).



Şekil 4.4: Tek ışın demetli spektrofotometre (Url 7)

UV ve görünür bölge cihazlarında ölçme üç basamakta gerçekleştirilir.

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

- 2) Işın yoluna çözelti yapmak için kullanılan çözücü konur ve geçirgenlik %100 e ayarlanır.
- 3) Işın demetinin önüne çözelti konur absorpsiyon veya geçirgenlik ölçülür.

Tek ışın yollu cihazlar güç kaynağı sabit olduğu sürece iyi sonuç verirler (Onaç 2013).

4.3.1.2 Çift ışın demetli spektrofotometreler

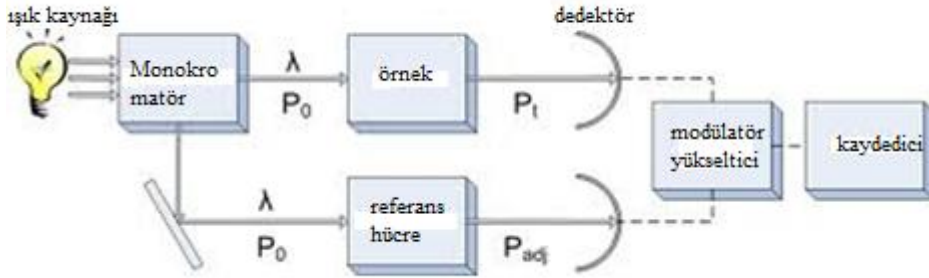
Her dalga boyunda “sıfır” ve özellikle “yüz” ayarlarının yapılması, oldukça zaman alıcı bir işlemdir. Spektrofotometrede, monokromatörden çıkan ışığın eşit şiddette iki demete bölünerek birinin örneğe, diğerinin ise sadece çözücünün bulunduğu kaba gönderilmesi ile bu işleme gerek kalmaz. Böylece örnekteki geçirgenlik değeri sürekli olarak çözücününki ile karşılaştırılmış olur. İkiye ayrılan ışık, iki ayrı dedektörle algılanır ve dedektörlerde oluşan sinyallerin oranı ölçülür. Bu tür aletlerde çift ışık yollu spektrofotometreler denir. Burada iki dedektörün tam uyumlu olması, yani eşit şiddetteki ışık ile aynı sinyali oluşturması gerekir (Url 8).

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

Çift ışın demetli cihazların başlıca üstün yönleri voltaj değişikliklerinden etkilenmemeleridir.

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

Diyotlu cihazlarda numune, ışın kaynağıyla monokromatör arasına konur. Bunun sonucu, farklı dalga boyundaki ışınlar çok kısa sürede ve aynı zamanda ölçülür. Bilindiği gibi daha önce görülen cihazların dizaynında numune monokromatörle dedektör arasına konulmaktaydı. Bunun temel nedeni; ışın kaynağından gelen demetin doğrudan numuneye girmesini önlemek ve tek dalga boylu ışınları veya çok dar demetleri numuneden geçirmektedir. Böyle yapılmazsa doğrudan kaynaktan gelen şiddetli polikromatik ışın demeti oldukça uzun bir süre numuneden geçeceği için numunedeki maddeyi parçalayabilir. Buna karşılık diyotlu cihazlarda numunedeki maddenin ışın demetiyle parçalanması söz konusu değildir. Çünkü spektrumu alma zamanı saniyeyle ifade edilecek kadar kısadır (Gündüz 2004).



Şekil 4.5: Çift ışın yollu spektrofotometre (Url 7)

Tek ışın yollu spektrofotometrelerde aynı dalga boyunda çözücüye karşı ışın yolu kapatılarak sıfır geçirgenlik ayarı ve ışın yolu açılarak %100 geçirgenlik ayarı yapılır. Veya bilgisayar kontrollü cihazlarda çözücünün spektrumu alınır ve analitin spektrumundan çıkarılarak, çözücünden kaynaklanan absorbanstın girişimi önlenir.

Çift ışın yollu cihazlarda her dalga boyu için ayrı ayrı 0 ve 100 ayarları yapmak yerine, monokromatörden çıkan ışık eşit şiddete iki demete bölünerek birinin ölçülecek örneğe, diğerinin çözücünün bulunduğu kaba gönderilmesiyle ölçüm süresi azaltılır. Böylece örnekteki geçirgenlik değeri sürekli olarak çözücününki ile karşılaştırılmış olur.

Çalışmamızda kullandığımız UV cihazı Şekil 4.6'da gösterilmiştir.



Şekil 4.6: Deneysel çalışmamızda kullanılan UV-Visible Spektrofotometresi

5. YÖNTEM

Çalışmanın bu bölümünde kullanılan cihazlar, kimyasal maddeler ve izlenen metot açıklanmıştır.

5.1 Kullanılan Cihazlar

Araştırmada Selçuk Üniversitesi AR-GE merkezinde bulunan AFM Veeco di Caliber, SEM Zeiss LS-10, Pamukkale Üniversitesinde araştırma laboratuvarında bulunan UV-visible Spektrofotometresi (Shimadzu UV-1201 V), Isıticılı manyetik karıştırıcı Yellow Line MST basic, Hassas Terazi RADWAG AS 220/C/2 ve pH Metre Hanna HI 221 cihazları kullanılmıştır.

5.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmada kullanılan tüm kimyasal maddeler Merck, Fluka firmalarından temin edilmiştir. Destekli sıvı membran transport çalışmaları için; $K_2Cr_2O_7$, CH_2Cl_2 , HCl, 2-NPOE, H_2O , CH_3COONH_4 , CH_3COONa , NaOH, H_2SO_4 , HNO_3 , $C_{13}H_{14}N_4O$ ve C_2H_5OH kimyasal maddeleri kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan çözeltiler standart metotlarla hazırlanmıştır.

Tablo 5.1: SLM deneylerinde kullanılan kimyasal maddeler ve formülleri

| Kimyasal Madde | Formülü |
|------------------------------|--------------------|
| Potasyum dikromat | $K_2Cr_2O_7$ |
| Diklormetan | CH_2Cl_2 |
| Hidroklorik asit | HCl |
| 2-Nitrofenil Oktil Eter | $C_{14}H_{21}NO_3$ |
| Su | H_2O |
| Amonyum Asetat | CH_3COONH_4 |
| Sodyum Asetat | CH_3COONa |
| Sodyum Hidroksit | NaOH |
| Sülfirik Asit | H_2SO_4 |
| Nitrik Asit | HNO_3 |
| Di oktil Teraftalat | $C_{24}H_{38}O_4$ |
| Tritolil Fosfat | $C_{21}H_{21}O_4P$ |
| Tris (2-bütoksi etil) Fosfat | $C_{18}H_{39}O_7P$ |
| Tris (2-etil hekzil) Fosfat | $C_{24}H_{51}O_4P$ |
| 1,5-difenilkarbazit | $C_{13}H_{14}N_4O$ |
| Etanol | C_2H_5OH |

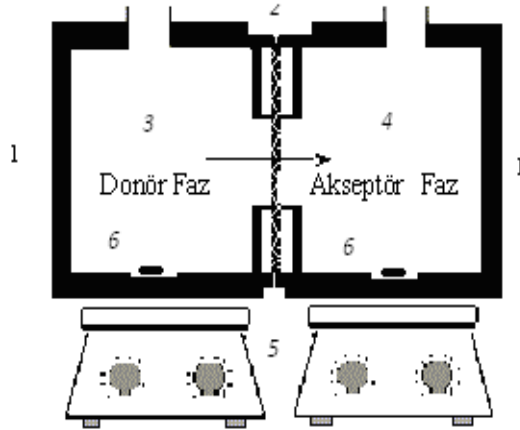
5.3 Kullanılan Ligand

Destekli sıvı membran transport çalışmalarımızda taşıyıcı olarak literatürde mevcut bulunan 5,17,Di-*ter*-butil-11,23-Bis[(1,4-dioksa-8-azaspiro[4,5]dekanil)metil]-25,26,27,28-tetra-hidroksikaliks[4]aren kullanılmış olup yapısı aşağıda verilmiştir (Sap 2009).

Şekil 5.1: Cr(VI) transport çalışmalarında taşıyıcı olarak kullanılan ligand (5,17,Di-*ter*-butil-11,23-Bis[(1,4-dioksa-8-azaspiro[4,5]dekanil)metil]- 25,26,27,28-tetra-*hidroksi kaliks[4]aren*) yapısı

5.4 Deney Düzeneği

Deney düzeneği, teflondan özel olarak tasarımlanan iki bölmeli bir düzenektir. Her bölüm 65 mL'lik bir kapasiteye sahiptir. Destekli sıvı membran, halkalar arasında yerleştirilmiştir. Sızıntıyı önlemek amacıyla bölmeler arasında lastik yerleştirilmiş ve contalarla sıkıştırılmıştır. Şekil 5.2'de deney düzeneği görülmektedir.



Şekil 5.2: SLM deneyleri için kullanılan deney düzeneği şeması (1.Teflon hücre, 2.Membran faz, 3. Donör faz, 4. Akseptör faz, 5. Magnetik karıştırıcı, 6.Magnetik balık)



Şekil 5.3: SLM deneyleri için kullanılan deney düzeneği

5.5 Kullanılan Destekli Sıvı Membranın Hazırlanması

Destekli sıvı membranların hazırlanmasında kullanılan Celgard 2500 destek tabakaları Celgard Inc'den temin edilmiştir. Celgard 2500 polimerik destek tabakasına ait özellikler Tablo 5.2 de verilmiştir.

Tablo 5.2: Celgard 2500 PP membrana ait özellikler

| Özellikleri | Birimi | Tipik Değeri |
|----------------------|-------------------|---------------------------------|
| Gözeneklilik | % | 55 |
| Gözenek Çapı | $\mu\text{x}\mu$ | 0,209 μx 0,054 μ |
| Kalınlık | μ | 25 |
| Daralma (çekme) | % | 3 |
| Çekme Gerilmesi (MD) | k/cm ² | 1200 |
| Çekme Gerilmesi (TD) | k/cm ² | 115 |

Destekli sıvı membran transport deneyleri daha önce Stolwijk ve diğ. (1987) tarafından belirtilen yöntemle göre gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda teflondan yapılmış birbirinin aynı iki silindirik hücre (yarı hücre hacmi: 65 mL ve etkili membran alanı: 9.08 cm²) kullanılmıştır. Farklı organik çözücüler (Di oktil Teraftalat, Tritolil Fosfat, Tris (2-bütoksi etil) Fosfat, Tris(2-etil hekzil) Fosfat ve % 5 2-nitro fenil oktil eter içinde Di klor metan) içerisinde çözülmüş taşıyıcı ligand içerisinde Celgard 2500 (membran kalınlığı 25 μm , geçirgenliği %55) model membran bir gece bekletilmiştir. Bu membranların organik çözücü-taşıyıcı ligand çözeltisinde emdirilerek bir gece bekletilmesinin sebebi, membranların yeterince organik çözücü taşıyıcı ligand çözeltisiyle doyurularak kararlı bir yapıya ulaşmasını sağlamaktır.

5.6 1,5-Difenil Karbazitin Hazırlanması

Destekli sıvı membran deneylerimizde alınan numunelerin UV-Vis. Spektrofotometresinde okunabilmesi için 0.1 g 1,5-difenil karbazit tartılarak 1:1 oranında etil alkol-su karışımı hazırlanır ve 20 dakika karıştırılır. Çökmesi için yarım saat beklenir ve cam tüplerde saklanan numunelerin üzerine 0.5'er mL ilave edilir.

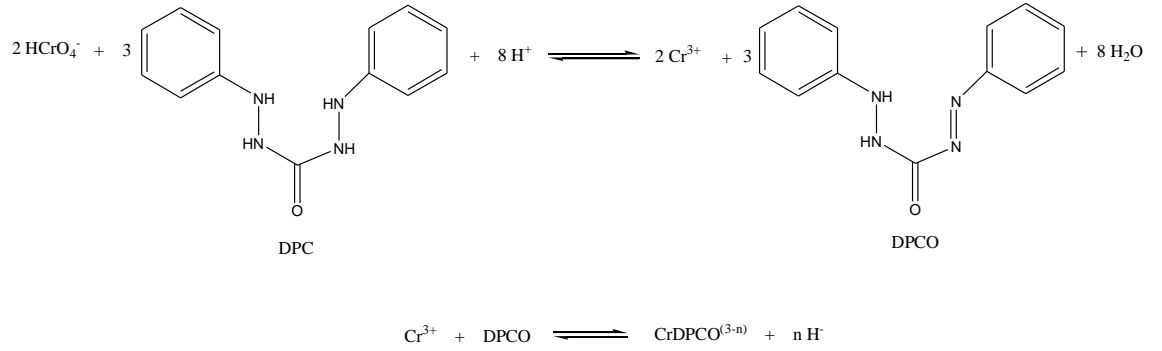
5.7 Destekli Sıvı Membran Transport Deneyleri

Hazırladığımız membran, transport çalışmalarında kullanılmak üzere dikkatli bir şekilde yukarıda Şekil 5.2’de verilen deney düzeneğine (2 nolu kısım) yerleştirilir. Membranın kaymasını önlemek amacıyla difüzyon hücresinin arasına bir conta ile sabitlenir. Silindirik difüzyon hücresinin sol haznesine (donör faz) 0.1 M HCl de çözülmüş 1×10^{-4} M $K_2Cr_2O_4$ çözeltisi konulur. Difüzyon hücresinin sağ haznesine (akseptör) ise 0.1 M sodyum asetat (CH_3COONa) konulur ve her iki hazneye manyetik balıklar yerleştirilerek difüzyon hücresi manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılır. Belirli zaman aralıklarında her iki fazdan numune alınarak (0.5’er mL) kapaklı cam tüplerde saklanır. Deneyler 25 °C’de ve daha önce belirtilen farklı parametrelerin (farklı organik çözücü, farklı donör faz asit türü ve konsantrasyonları, farklı karıştırma hızları, farklı taşıyıcı derişimleri, farklı akseptör faz derişimleri) ışığı altında gerçekleştirilmiştir. Donör fazdan akseptör faza taşınan metal katyonları, zamanın fonksiyonu olarak akseptör fazın konsantrasyon değişimlerinden yararlanılarak UV Spektrofotometresi ile tayin edilmiştir. Cr(VI) metal katyonunun tayininde Cr(VI) metal katyonu için belirlenen derişimlerde standartlar hazırlanarak UV’de kalibrasyon grafiğı oluşturulmuştur. Daha sonra belirli zaman aralıklarında donör ve akseptör fazlardan numuneler alınarak, oluşturulan kalibrasyon grafiğı yardımıyla Cr(VI) metal katyon derişimi tayin edilmiştir.

5.8 Alınan Numunelerin Analizi

Transport deneylerinde donör ve akseptör fazlarında zamanla değişim gösteren Cr(VI) metal katyonunun tayini kompleksometrik yöntemle spektrofotometrik olarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.4’de Cr(VI) ile DPC arasındaki reaksiyon şeması verilmiştir (Scindia ve ark. 2004; Pflaum ve Howick 1956; Willems ve ark. 1977; Onaç 2013). Aşağıdaki reaksiyona göre 1,5 difenil karbazit ile Cr(VI)’nın asidik ortamda oluşturduğu renkli kompleksin 540 nm dalga boyunda yapmış olduğu absorpsiyona dayanarak UV-Vis. spektrofotometresi ile donör ve akseptör fazların derişimleri tayin edilmiştir. Bu sebeple her iki fazdan alınmış ve cam tüplerde saklanan numunelerden 0.5 mL alınarak üzerine 4 mL 0.1 M H_2SO_4 ve

0.5 mL hazırladığımız 1,5 difenil karbazit çözeltileri ilave edilerek oluşan renkli kompleks UV-Vis spektrofotometresinde okundu.

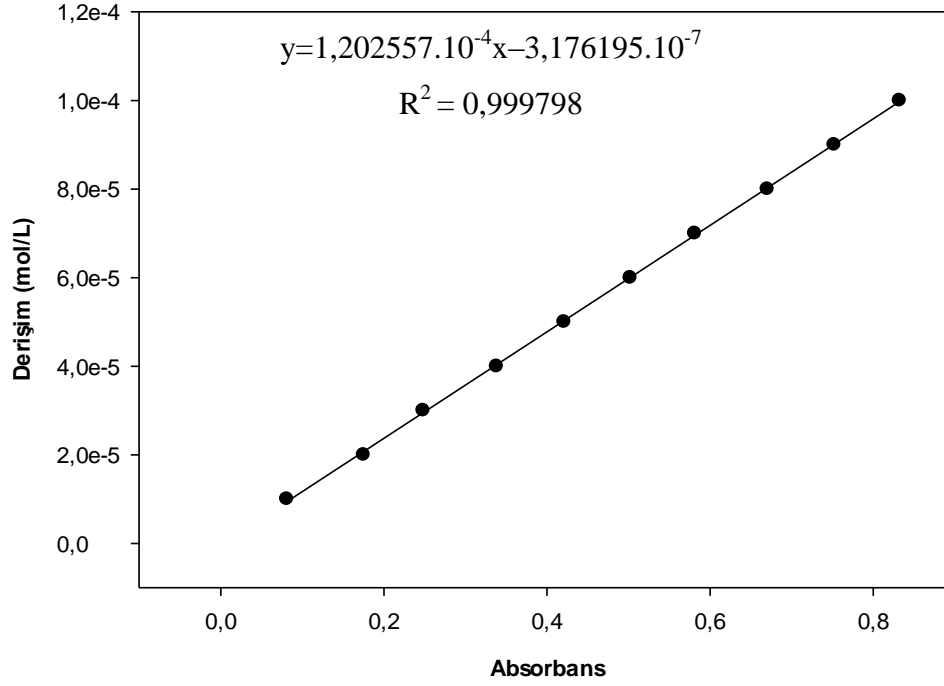


Şekil 5.4: Cr(VI) ile DPC arasındaki reaksiyon şeması

Yaptığımız destekli sıvı membran transport çalışmalarında, donör ve akseptör faz numunelerinin asidik ortamda 1,5 difenil karbazitle yaptığı kompleksin absorban değerlerine geçmeden önce bu renkli komplekse ait kalibrasyon grafiğini oluşturmak için asidik ortamda farklı dikromat konsantrasyonlarında 1,5 difenil karbazit ile oluşturulan kompleksin maksimum dalga boyu olan 540 nm de absorbanları okundu. Hazırlanan farklı dikromat konsantrasyonları ile ölçülen absorban değerleri Tablo 5.3’de verilmiştir.

Tablo 5.3: Farklı konsantrasyonlardaki potasyum dikromat çözeltilerinin absorban değerleri

| Konsantrasyon | Absorbans |
|---------------------|-----------|
| 1×10^{-5} | 0.081 |
| 2×10^{-5} | 0.175 |
| 3×10^{-5} | 0.248 |
| 4×10^{-5} | 0.338 |
| 5×10^{-5} | 0.421 |
| 6×10^{-5} | 0.502 |
| 7×10^{-5} | 0.581 |
| 8×10^{-5} | 0.670 |
| 9×10^{-5} | 0.752 |
| 10×10^{-5} | 0.832 |



Şekil 5.5: Farklı konsantrasyonlardaki potasyum dikromat çözeltisinin Absorbans-Derişim grafiği

Dikromat iyonunun taşınımı için gerçekleştirilen transport deneylerinde belirli zaman aralıklarında donör ve akseptör fazlardan alınan numunelerin absorbans değerleri, kalibrasyon grafiğinden bulunan $y=1,202557.10^{-4}x-3,176195.10^{-7}$ denkleminde x yerine yazılarak donör ve akseptör fazların çeşitli zaman aralıklarında konsantrasyon değerleri hesaplanmıştır. Örneğin belirli şartlarda gerçekleştirilen transport çalışmamızda çeşitli zaman periyotlarında ölçülen donör ve akseptör fazı absorbans değerleri kalibrasyon grafiğinden bulunan denkleminde x yerine yazılarak donör ve akseptör faz için konsantrasyon değerleri hesaplanarak Tablo 5.4'te gösterilmiştir.

Tablo 5.4: Farklı zamanlardaki donör ve akseptör faz konsantrasyonları

| Zaman (dk) | A _d | A _a | C _d x 10 ⁻⁵ | C _a x 10 ⁻⁵ |
|------------|----------------|----------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 0 | 0.832 | 0 | 9.973 | 0 |
| 60 | 0.652 | 0.085 | 7.809 | 0.990 |
| 120 | 0.524 | 0.215 | 6.269 | 2.550 |
| 180 | 0.437 | 0.322 | 5.223 | 3.840 |
| 240 | 0.355 | 0.412 | 4.237 | 4.923 |
| 300 | 0.290 | 0.497 | 3.456 | 5.945 |
| 360 | 0.233 | 0.547 | 2.770 | 6.546 |
| 420 | 0.152 | 0.584 | 1.796 | 6.991 |
| 480 | 0.148 | 0.599 | 1.748 | 7.171 |
| 540 | 0.120 | 0.692 | 1.411 | 8.289 |
| 600 | 0.105 | 0.733 | 1.231 | 8.783 |

Donör faz: 1x10⁻⁴ M K₂Cr₂O₇ 0.1 M HCl'de, membran bileşimi, 1x10⁻³ M kaliks[4]aren taşıyıcısı içeren %5'lik 2-NPOE'nin diklormetandaki çözeltisi, akseptör faz: 0.1 M sodyum asetat çözeltisi.

Cr(VI) metalinin transportu için UV'de ölçülen konsantrasyon değerlerinden yararlanılarak destekli sıvı membranlar vasıtasıyla gerçekleştirilen taşınım miktarı, Fick's 1. Kanununda verilen akış hızı (J) bağıntısından faydalanarak hesaplandı (Sarıkaya 2003).

$$J = \varepsilon \frac{V}{A} \times \frac{dC}{dt} \quad (5.1)$$

Bu eşitlikte; J akış hızını, V donör fazının hacmini, A etkin membran yüzey alanını, C sızılma fazındaki metal iyonunun konsantrasyonunu, ε geçirgenlik yüzdesi, t ise zamanı göstermektedir.

Ayrıca metallerin transport deneylerinde çalışılan parametrelere geçirgenlik katsayısının etkisinin incelenmesi amacıyla geçirgenlik katsayısı değerleri (P) hesaplanacaktır.

$$P = \varepsilon \frac{dC}{C} \frac{1}{dt} \frac{V}{A} \quad (5.2)$$

Eşitlik (5.2)'nin integre edilmesiyle;

$$\ln \frac{C_i}{C} = \varepsilon \frac{V}{A} \times \frac{dC}{dt} \quad (5.3)$$

elde edilir. Burada C_i ; donör (besleme) fazındaki metal iyonunun başlangıç konsantrasyonunu, C ise t anındaki donör fazdaki metal iyonunun konsantrasyonunu göstermektedir. $\ln(C_i/C)$ değerlerinin zamana karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğiminden geçirgenlik katsayısı (P) bulunacaktır. Bu hesaplamalar her bir deneysel parametre için tekrarlanacaktır.

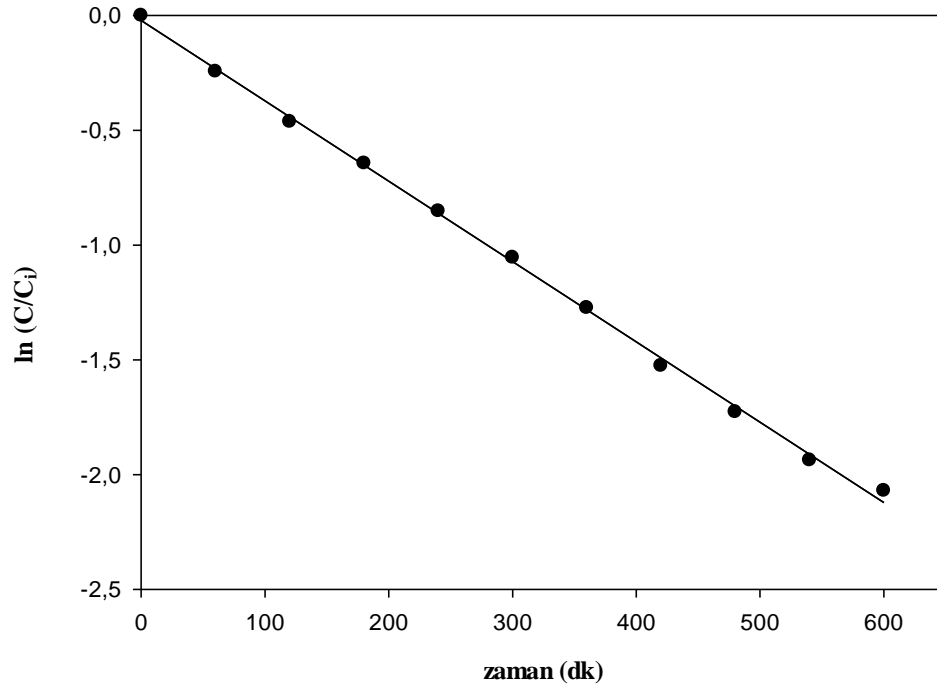
Aşağıda optimum şartlar için (donör faz: 1×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$ 0.1 M HCl'de, membran 2-NPOE/ CH_2Cl_2 , 1×10^{-3} M taşıyıcı, akseptör faz: 1 M sodyum asetat) örnek bir hesaplama sunulmuştur. Bu hesaplamalar her bir deneysel parametre için tekrarlanmıştır. Deneysel olarak elde edilen verilerin değerlendirilmesi için Sigma-Plot Software bilgisayar programı kullanılmıştır. Çalışma sonucunda tüm destekli sıvı membran (SLM) deney sonuçları birbirleriyle kıyaslanmış ve ayrıntılı olarak yorumlanmıştır.

Tablo 5.5: $\ln(C/C_i) - t$ verileri

| t (dk) | C / C _i | ln C / C _i |
|--------|--------------------|-----------------------|
| 0 | 0 | 0 |
| 60 | 0.783 | -0.243 |
| 120 | 0.629 | -0.462 |
| 180 | 0.525 | -0.643 |
| 240 | 0.426 | -0.851 |
| 300 | 0.348 | -1.054 |
| 360 | 0.280 | -1.272 |
| 420 | 0.182 | -1.670 |
| 480 | 0.177 | -1.726 |
| 540 | 0.144 | -1.936 |
| 600 | 0.126 | -2.069 |

Donör faz: 1×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$ 0.1 M HCl'de, membran bileşimi: 1×10^{-3} M kaliks[4]aren taşıyıcısı içeren %5'lik 2-NPOE'nin diklormetandaki çözeltisi, akseptör faz: 0.1 M sodyum asetat çözeltisi.

Tablo 5.5'te verilen verilere bağlı olarak, yukarıda verilen Eşitlik (5.1) kullanılarak çizilen $\ln(C/C_i) - t$ grafiği Şekil 5.6'da verilmiştir.



Şekil 5.6: $\ln(C/C_i) - t$ grafiği

Yukarıdaki grafiğin eğiminden bulunan k hız sabitinden yararlanarak Eşitlikler (5.1), (5.2) ve (5.3)'ün kullanılmasıyla kinetik parametreler hesaplanmıştır.

Tablo 5.6: Optimum (1×10^{-3} M) taşıyıcı konsantrasyonunda kinetik veriler

| Taşıyıcı Konsantrasyonu | $k \cdot 10^5$ (s^{-1}) | $P \cdot 10^6$ (m/s) | $J \cdot 10^6$ ($mol/m^2 \cdot s$) | Geri Kazanım Faktörü (RF) (%) |
|-------------------------|--------------------------------|-------------------------|---|----------------------------------|
| 1×10^{-3} M | 5.85 | 7.62 | 0.76 | 88.1 |

6. BULGULAR

Gerçekleştirilen destekli sıvı membran transport çalışmalarımızda; Cr(VI)'nın taşınımı standart koşullar altında ve çeşitli parametrelerde (taşıyıcı ligand derişimi etkisi, donör faz asit türü ve konsantrasyonun etkisi, akseptör faz derişimi etkisi, akseptör faz bileşenleri etkisi, karıştırma hızı etkisi, çözücü etkisi, donör faz asit türü etkisi, optimum şartlarda Celgard 2500 ve 2400 destek tabakalarının transporta etkileri deneyleri ve yüzey morfolojisi) incelenmiştir. Destekli sıvı membran transport çalışmalarında taşıyıcı olarak kaliks[4]aren türevi kullanılmış ve bu ligandın varlığında etkili bir şekilde Cr(VI) metal katyonunun transportunun gerçekleştiği görülmüştür.

Yapısında amino ve imin grubu bulduran bileşiklerin dikromat anyonu için iyi birer ekstraktant oldukları literatürdeki çalışmalardan bilinmektedir (Tabakçı ve diğ. 2012; Memon ve diğ. 2004; Sap 2009). Bu amaçla sentezlenen kaliks[4]aren türevleri ile dikromat anyonu arasında yapılan sıvı-sıvı ekstraksiyon çalışmaları, özellikle asidik ortamda bileşiğin iyi birer ekstraktant olduğunu göstermektedir. Kaliksaren türevleri asidik ortamda, N atomu bulundurduğu için kolayca protonlanırlar ve dikromat anyonunun taşınmasında hayati rol oynarlar.

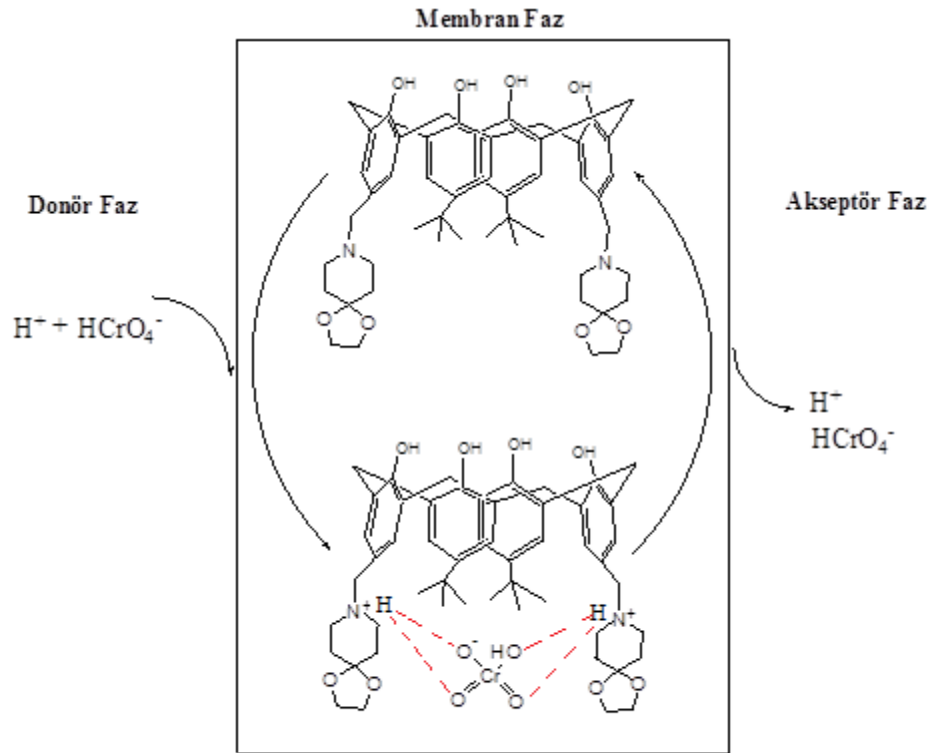
Destekli sıvı membran transport çalışmalarında kullanılan taşıyıcı ligand için ekstraksiyon çalışması yapılmış olup $\text{HCrO}_4^-/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$: L oranı 1:1 olarak literatürde verilmiştir (Sap 2009).



Cr(VI) pH 1-6 aralığında $\text{HCrO}_4^-/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ türünde bulunabilmekle birlikte düşük derişimli çözeltilerinde yoğunluklu olarak HCrO_4^- formunda olduğu görülmektedir. Bununla birlikte aynı aralıkta Cr(VI) derişiminin artışıyla birlikte $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ varlığında bir artış görülse de fakat baskın tür yine de HCrO_4^- 'dir (Kaya 2014). Destekli sıvı membran transport çalışmalarında kullanılan taşıyıcı ligandın yapısında fonksiyonel grup üzerindeki amin asidik donör faz ortamında (pH=1) protonlanarak kuaterner amonyum tuzuna dönüşmektedir. Pozitif yüklenen azot

donör fazda bulunan kromat anyonundaki oksijen ile donör faz/membran faz ara yüzeyinde moleküler arası hidrojen bağı yaparak membran fazda geçici bir iyon çifti oluşturmaktadır. Oluşan iyon çifti membran boyunca difüzlenerak membran faz/akseptör faz ara yüzeyine ulaşır. Akseptör faz ortamımızın nötrale yakın pH 'da olması (pH ~ 8) oluşan iyon çiftinin ayrılarak kromat anyonunun serbest hale geçmesini sağlamaktadır. Sap (2009), kullanılan ligand için farklı pH değerlerinde sıvı-sıvı ekstraksiyon deneyleri gerçekleştirmiş ve pH 1, 1.5, 2.5, 3.5 ve 4.5 değerlerinde ekstraksiyon deneylerini yapıldığında; pH değerlerinin artmasıyla ekstraksiyon veriminin azaldığını bulmuştur. Artan pH ile birlikte kuarterner amonyum tuzu üzerindeki proton deprotonize olmaktadır. Böylelikle moleküler arası hidrojen bağı kaybolarak HCrO_4^- anyonu akseptör fazda serbest kalmaktadır.

Şekil 6.1'de destekli sıvı membran transport çalışmamızda, kromat anyonu ile kaliks[4]aren türevi için önerilen transport mekanizması verilmektedir.



Şekil 6.1: Destekli sıvı membran transport çalışmamızda kullanılan kromat anyonu ile kaliks[4]aren türevi için önerilen transport mekanizması

Cr(VI)'nın destekli sıvı membranlar kullanılarak gerçekleştirilen transport çalışmalarında taşıyıcı ligand için aşağıdaki deneysel parametreler gerçekleştirilerek kinetik parametreler ortaya konmuştur.

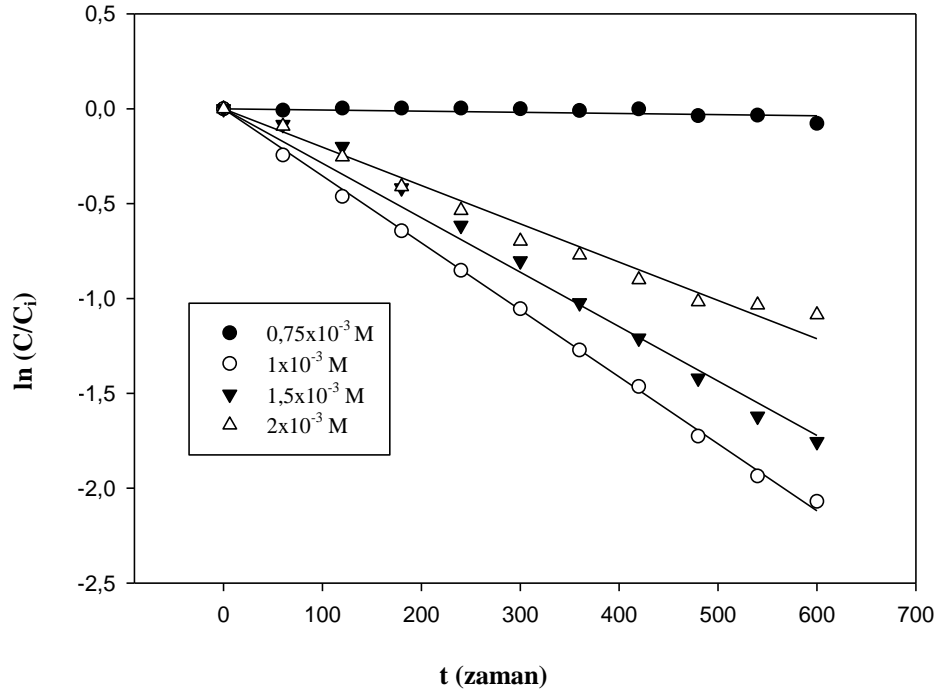
Gerçekleşen destekli sıvı membran çalışmalarımızda:

- ✓ Taşıyıcı ligand derişimi etkisi
- ✓ Çözücü etkisi
- ✓ Akseptör faz bileşenleri etkisi
- ✓ Akseptör faz derişimi etkisi
- ✓ Donör faz asit türü ve konsantrasyonun etkisi
- ✓ Karıştırma hızı etkisi
- ✓ Optimum şartlarda Celgard 2500 ve Celgard 2400 destek tabakalarının transport verimliliği
- ✓ Yüzey morfolojisi

parametrelerinde incelemeler yapılmıştır.

6.1 Taşıyıcı Ligand Derişimi Etkisi

Destekli sıvı membran transport çalışmalarında, membran fazda bulunan taşıyıcı konsantrasyonunun transport hızına etkisi oldukça önemlidir. Bu nedenle optimum taşıyıcının belirlenmesi amacıyla Cr(VI) metal katyonu için farklı taşıyıcı derişimlerinde (0.75×10^{-3} , 1.00×10^{-3} , 1.50×10^{-3} ve 2.00×10^{-3} M) transport deneyleri gerçekleştirilmiştir. Farklı taşıyıcı derişimlerinde çalışılırken sabit tutulan diğer şartlar ise donör fazda 0.1 M HCl'de hazırlanmış 1×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi, membran bileşimi olarak 0.75×10^{-3} , 1×10^{-3} , 1.5×10^{-3} ve 2×10^{-3} M kaliks[4]aren taşıyıcıları içeren %5'lik 2-NPOE'in diklormetandaki çözeltisi, akseptör fazda ise 0.1 M sodyum asetat çözeltisi, sıcaklık 25 °C ve karıştırma hızı olarak 500 rpm alınmıştır. Destekli sıvı membran transport deneylerinde taşıyıcı ligandın farklı derişimleri için çizilen $\ln(C/C_i)$ -t grafiği Şekil 6.2'de verilmiştir. Şekil 6.2'de çizilen grafikten yararlanarak hesaplanan hız sabiti (k) değerlerinden, geçirgenlik (P), akış hızı (J) ve geri kazanım faktörü (% RF) değerleri hesaplanarak Tablo 6.1'de verilmiştir.



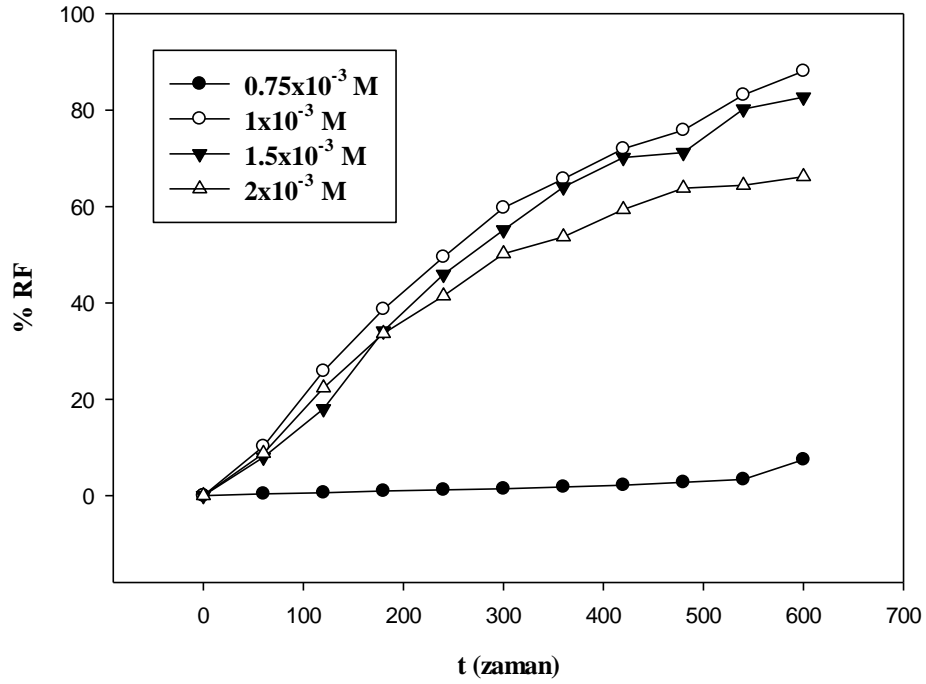
Şekil 6.2: Farklı taşıyıcı konsantrasyonlarındaki $\ln(C/C_i)$ -t grafiği

Tablo 6.1: Farklı taşıyıcı konsantrasyonlarındaki kinetik veriler

| Taşıyıcı Derişimi (M) | $k \cdot 10^5$ (s^{-1}) | $P \cdot 10^6$ (m/s) | $J \cdot 10^6$ ($mol/m^2 \cdot s$) | RF (%) |
|---|--------------------------------|-------------------------|---|--------------|
| 0.75×10^{-3} | 0.48 | 0.62 | 0.06 | 7.45 |
| 1.00×10^{-3} | 5.85 | 7.62 | 0.76 | 88.10 |
| 1.50×10^{-3} | 5.20 | 6.76 | 0.67 | 82.70 |
| 2.00×10^{-3} | 3.21 | 4.17 | 0.41 | 66.23 |

Donör faz: 1×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$ 0.1 M HCl'de, membran bileşimi: 0.75×10^{-3} , 1×10^{-3} , 1.5×10^{-3} ve 2×10^{-3} M kaliks[4]aren taşıyıcıları içeren %5'lik 2-NPOE'nin diklormetandaki çözeltisi, akseptör faz: 0.1M sodyum asetat çözeltisi.

Tablo 6.1 ve Şekil 6.2'de kullandığımız kaliks[4]aren türevi taşıyıcısının farklı derişimleri için gerçekleştirilen destekli sıvı membran deneylerinden elde edilen kinetik veriler (k, P, J ve % RF), transport veriminin 1×10^{-3} M taşıyıcı derişimine kadar artış gösterdiğini, bu derişimden sonra ise ciddi bir düşüş olduğunu açıkça göstermektedir.



Şekil 6.3: Farklı taşıyıcı derişimleri için zamana karşı % RF grafiği

Gerici kazanım faktörü transport deneyleri için belirleyici bir unsurdur. Şekil 6.3'de de görüldüğü gibi, 1×10^{-3} ve 1.5×10^{-3} M taşıyıcı derişimlerinde gerçekleştirilen destekli sıvı membran transport çalışmalarının geri kazanım faktörlerinin, kullanılan diğer taşıyıcı derişimlerinin (0.75×10^{-3} ve 2×10^{-3}) sonuçlarından daha yüksek olduğu görülmektedir. Transport çalışmalarında kullanılan kaliks[4]aren türevinin derişimi Tablo 6.1'de de belirtildiği gibi 1×10^{-3} M'ın üzerine çıkıldığında transport hızı ve kinetik verilerde kayda değeri azalmalar görülmektedir. Bu durum, artan taşıyıcı konsantrasyonu ile membran viskozitesinde meydana gelen artmadan olduğu düşünölmektedir. Artan taşıyıcı konsantrasyonu viskoziteyi arttıracğından difüzyon sabitini düşürmektedir (Gefvert 1989; Sheica ve diğer. 1966). Artan membran viskozitesi donör faz/membran faz ara yüzeyinde gerçekleşen Cr(VI)-taşıyıcı kompleksinin difüzyonunu sınırlandıracağından dolayı belirli bir limit (doğgunluk) değeri üzerine çıkıldığında transport veriminde dolayısıyla kinetik verilerde bir azalma olmaktadır. Taşıyıcı derişiminin 1×10^{-3} M olduğu transport deneyinde geri kazanım değeri % 88.1 olurken 2×10^{-3} M için ise bu değeri % 66.23'lere gerilemektedir. Bu kinetik verilerden de anlaşılacağı üzere kullandığımız 1×10^{-3} M kaliks[4]aren türevi taşıyıcısı ile gerçekleştirilen destekli sıvı

membran deneyleri sonucunda Cr(VI) metalinin taşınımının maksimum seviyeye ulaştığı görülmektedir. Bu sonuçlar bağlamında da optimum taşıyıcı derişimi olarak seçilmiştir. Destekli sıvı membran transport çalışmamızın ilerleyen kısımlarında maksimum taşıyıcı derişimi olarak elde edilen 1×10^{-3} M derişimini optimum taşıyıcı derişimi olarak kullandık.

6.2 Çözücü Etkisi

Destekli sıvı membranlar yoluyla gerçekleştirilen Cr(VI) metal kationunun transportu çalışmalarında çözücü önemli bir parametre olması sebebiyle çeşitli çözücülerde (di oktil teraftalat, tritolil fosfat, tris (2-etil hekzil) fosfat, tris (2-bütoksi etil) fosfat ve 2-NPOE / CH_2Cl_2) deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu deneyden elde edilen kinetik veriler Tablo 6.2’de verilmiştir.

Tablo 6.2: Farklı çözücülerdeki kinetik veriler

| Çözücü | $k \cdot 10^5$ (s^{-1}) | $P \cdot 10^6$ (m/s) | $J \cdot 10^6$ ($\text{mol/m}^2 \cdot \text{s}$) | RF (%) |
|---|---------------------------------------|-------------------------|---|--------------|
| Di oktil teraftalat | 0.72 | 0.93 | 0.09 | 1.00 |
| Tritolil fosfat | 0.82 | 1.07 | 0.11 | 2.00 |
| Tris (2-bütoksi etil) fosfat | 1.85 | 1.54 | 0.15 | 19.77 |
| Tris (2-etil hekzil) fosfat | 2.10 | 2.73 | 0.27 | 42.86 |
| 2-NPOE / CH_2Cl_2 | 5.85 | 7.62 | 0.76 | 88.10 |

Donör faz: 1×10^{-4} M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.1 M HCl’de, membran bileşimi: 4.75mL CH_2Cl_2 ve 0.25mL 2-NPOE, 5mL Di oktil teraftalat, 5mL Tritolil fosfat, 5mL Tris (2-etil hekzil) fosfat, 5mL Tris (2-bütoksi etil) fosfat; 1×10^{-3} M kaliks[4]aren taşıyıcısı, akseptör faz: 0.1 M sodyum asetat çözeltisi.

Destekli sıvı membran transport deneylerinde çözücü olarak 2-NPOE/ CH_2Cl_2 kullanıldığında kinetik verilerin maksimuma ulaştığı Tablo 6.2’de görülmektedir. 2-NPOE çözücüsü ise SLM çalışmalarında alternatifsiz bir çözücüdür. Nitro fenil alkil eterlerin (NPHE-hekzil, NPOE-oktil) suda çözünürlüklerinin oldukça düşük olması, membranların çok kararlı bir yapıya sahip olmasını sağlamaktadır (Dozol ve diğ. 1999). Nitro fenil alkil eter çözücülerini kullanıldığı zaman organik çözücü-taşıyıcı etkileşmesinin sulu fazlara dağılma ihtimali yoktur. Bu nedenle membranın son derece kararlı olması aşıkardır. Bu

çözücüyü kullanmanın tek dezavantajı, diğer organik çözücülere göre maliyetinin yüksek olmasıdır (Nijenhuis ve diğ. 1991; Casnati ve diğ. 1995; Arnaud-Neu ve diğ. 1996; Dozol ve diğ. 1999; Kim ve diğ. 2001; Kutlu 2012).

Çözücünün türü belirlenirken iki önemli özellik ön plana çıkmaktadır. Bunlar çözücünün dielektrik sabiti yani polaritesi değeri ise viskozitesidir. Tablo 6.3'te destekli sıvı membran transport çalışmalarımızda kullandığımız çözücülerin dielektrik sabiti ve viskoziteleri yer almaktadır.

Tablo 6.3: Destekli sıvı membran transport çalışmalarımızda kullandığımız çözücülerin dielektrik sabiti ve viskoziteleri

| Çözücü Türü | ϵ_r | η (cP) |
|--|--------------------|--------------------|
| 2-Nitro fenil oktil eter (2-NPOE) | 24 ^a | 12.35 ^b |
| Tris (2-etil hekzil) fosfat (T2EHP) | 4.8 ^a | 13.1 ^a |
| Tris (2-bütoksi etil) fosfat (TBEP) | 4.2 ^c | 13.8 ^c |
| Di oktil teraftalat (DOPT) | (4-5) ^d | 54.77 ^e |
| Tritolil fosfat | 2.78 ^f | 34 ^f |

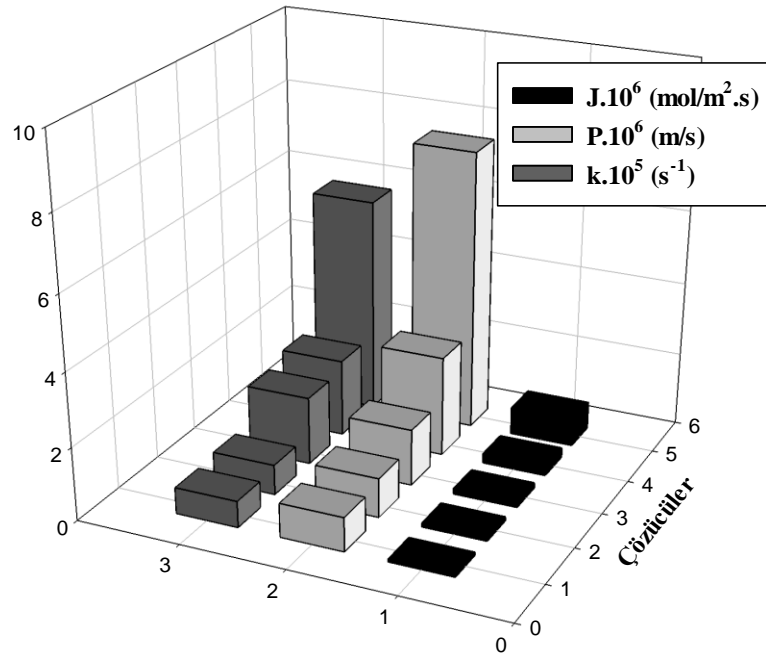
(a: Almeida ve diğ. 2012, b: Ulewicz ve diğ. 2007, c:Url 9, d: Url 10 e: De Lorenzi ve diğ. 1997 f: Url 11)

Tablo 6.3'te görüldüğü gibi dielektrik sabiti en yüksek ve viskozitesi en düşük olan çözücü 2-NPOE'dir ve Cr(VI)'nın en yüksek transportu bu çözücüyle elde edilmiştir. Yüksek dielektrik sabitinde iyon çiftleri daha kolay ayrışır. Her bir iyon saf halden daha yüksek bir difüzyon katsayısına sahiptir, hedef çözeltiler ve taşıyıcılar yığın iyon çiftleri içerirler. Ayrıca çözücülerin komşu gruplarının aktif bölgeleri ile taşıyıcı arasına iyonlar daha kolay yerleşirler (Duffey ve diğ. 1978; Kaya 2014).

Tablo 6.3'e bakıldığında en düşük dielektrik sabitine sahip olan çözücü tritolil fosfat ve en yüksek viskoziteye sahip di oktil teraftalat çözücüleri kullanıldığında kinetik verilerde önemli bir azalma olduğu dikkati çekmektedir ve bu Stokes-Einstein eşitliğine göre beklenen bir sonuçtur.

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad (6.1)$$

Stokes-Einstein eşitliğine göre difüzyon katsayısı ile viskozite ters orantılı olarak değişmektedir. Viskozitesinin artması difüzyonu azaltacağından bu da dolayısıyla destekli sıvı membran transport çalışmalarında taşımanın azalmasına yani akının azalmasına neden olmaktadır (Kaya 2014).



Şekil 6.4: Farklı çözücüler için k-P-J grafiği (1: di oktil teraftalat, 2: tritolil fosfat, 3: tris (2-bütoksi etil) fosfat, 4: tris (2-etil hekzil) fosfat ve 5: %5'lik 2-NPOE'nin diklormetandaki çözeltisi)

Ayrıca Şekil 6.4'te, farklı çözücülerin (di oktil teraftalat, tritolil fosfat, tris (2-etil hekzil) fosfat, tris (2-bütoksi etil) fosfat ve %5'lik 2-NPOE'nin diklormetandaki çözeltisi) destekli sıvı membran transport çalışmalarından elde edilen kinetik verilere

(k, P, J) karşı grafiğe geçirildiğinde en yüksek geçirgenliğin 2-NPOE çözücüsü kullanıldığında elde edildiği görülmektedir.

6.3 Akseptör Faz Bileşenlerinin Etkisi

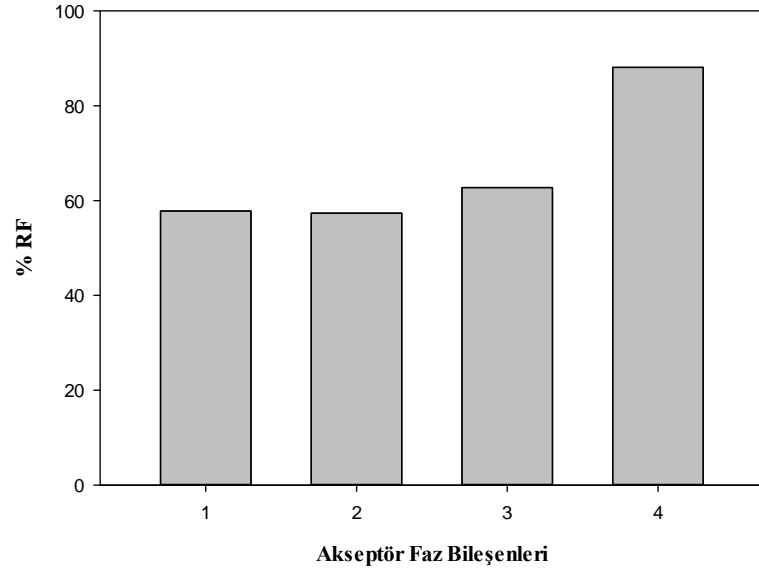
Destekli sıvı membran transport deneylerinde akseptör fazda farklı bileşenler (0.1 M CH₃COONH₄, 0.1 M NaOH, su ve 0.1 M CH₃COONa) kullanılarak Cr(VI) metal kationununun transportu çalışılmıştır. Elde edilen kinetik veriler Tablo 6.4'te gösterilmiştir.

Tablo 6.4: Farklı akseptör faz bileşenlerinin kinetik verileri

| Akseptör Faz | k.10 ⁵ | P.10 ⁶ | J.10 ⁶ | RF |
|---|--------------------|-------------------|-------------------------|--------------|
| Bileşenleri | (s ⁻¹) | (m/s) | (mol/m ² .s) | (%) |
| 0.1 M NaOH | 3.30 | 4.30 | 0.43 | 57.37 |
| 0.1M CH ₃ COONH ₄ | 3.65 | 4.76 | 0.47 | 57.81 |
| Su | 3.69 | 4.82 | 0.48 | 62.75 |
| 0.1M CH₃COONa | 5.85 | 7.62 | 0.76 | 88.10 |

Donör faz: 1x10⁻⁴ M K₂Cr₂O₇ 0.1 M HCl'de, membran bileşimi: 1x10⁻³ M kaliks[4]aren taşıyıcısı içeren %5'lik 2-NPOE'nin diklormetandaki çözeltisi, akseptör faz: 0.1 M amonyum asetat, 0.1 M sodyum hidroksit, su ve 0.1 M sodyum asetat çözeltisi.

Tablo 6.4'teki kinetik verilerden de anlaşılacağı üzere maksimum taşınım akseptör faz bileşeni olarak 0.1 M sodyum asetat çözeltisi kullanıldığında gerçekleşmiştir. Bu durum 0.1 M sodyum asetat kullanıldığı zaman donör/membran ve membran/akseptör faz ara yüzeylerinde kompleksleşme ve dekompleksleşme reaksiyonlarının daha hızlı gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır. Bunun sonucunda destekli sıvı membran transport çalışmalarımızda optimum akseptör faz bileşeni olarak 0.1 M sodyum asetat seçilmiştir.



Şekil 6.5: Farklı akseptör faz bileşenlerine karşı %RF grafiği
(1: $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, 2: NaOH , 3: Su ve 4: CH_3COONa)

Destekli sıvı membran transport çalışmalarında elde edilen veriler ışığında çizilen akseptör faz bileşenlerine karşı geri kazanım (% RF) grafiği Şekil 6.5'te verilmiştir. En iyi kinetik verilere akseptör fazda CH_3COONa kullanıldığında ulaşıldığı şekilden anlaşılmaktadır.

6.4 Akseptör Faz Değişimi Etkisi

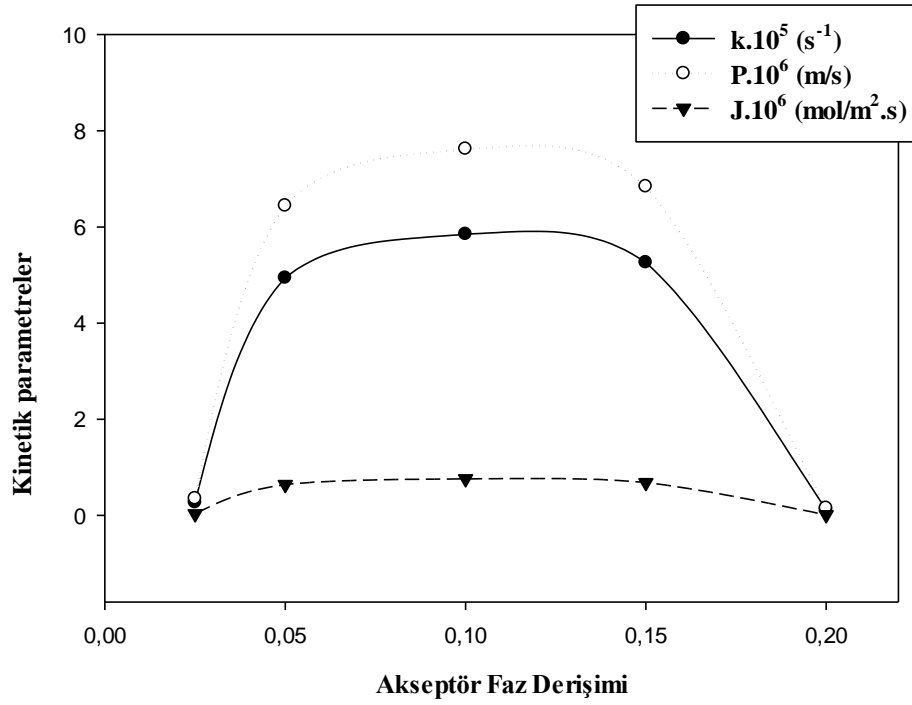
Destekli sıvı membran transport çalışmalarında Cr(VI) metal katyonunun farklı akseptör faz değişimindeki transport hızına etkisi incelenmek amacıyla 5 farklı (0.025 M, 0.050 M, 0.100 M, 0.150 M ve 0.200 M) konsantrasyon değerlerinde deneyler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kinetik veriler (k, P, J ve % RF) Tablo 6.5'te verilmiştir.

Tablo 6.5: Farklı akseptör faz derişimlerinin kinetik verileri

| Akseptör Faz | $k \cdot 10^5$ | $P \cdot 10^6$ | $J \cdot 10^6$ | RF |
|--------------------|----------------|----------------|-----------------------|--------------|
| Derişimleri (M) | (s^{-1}) | (m/s) | ($mol/m^2 \cdot s$) | (%) |
| 0.025 | 0.27 | 0.35 | 0.03 | 8.85 |
| 0.050 | 4.94 | 6.44 | 0.64 | 62.26 |
| 0.100 | 5.85 | 7.62 | 0.76 | 88.10 |
| 0.150 | 5.26 | 6.84 | 0.68 | 69.25 |
| 0.200 | 0.12 | 0.15 | 0.01 | 2.31 |

Donör faz: 1×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$ 0.1 M HCl'de, membran bileşimi: 1×10^{-3} M kaliks[4]aren taşıyıcısı içeren %5'lik 2-NPOE'nin diklormetandaki çözeltisi, akseptör faz: 0.025 M, 0.05 M, 0.1 M, 0.15 M ve 0.2 M sodyum asetat çözeltisi.

Tablo 6.5'ten de görüleceği üzere akseptör faz derişimi 0.025-0.1 M CH_3COONa konsantrasyonu aralığında kinetik veriler (k, P, J ve % RF) artarken 0.1-0.2 M aralığında ise azalmaktadır. Bu durum, destekli sıvı membranlarda difüzyonun yürütücü kuvvet olmasından dolayı membran-akseptör faz ara yüzeyindeki Cr(VI) metal katyonunun de kompleksleşmesini arttırmasından kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir (Solangi ve diğ. 2013). Bu nedenle bundan sonraki deneylerimizde optimum akseptör faz derişimi olarak 0.1 M CH_3COONa çözeltisi kullanılmıştır.



Şekil 6.6: Farklı akseptör faz derişimleri için k-P-J grafiği

Şekil 6.6'da farklı akseptör faz derişimlerine karşı kinetik veriler grafiğe geçirilmiştir. Şekilden de anlaşılacağı üzere 0.1 M akseptör faz derişiminde Cr(VI) metal katyonunun transport verimliliğinin maksimum seviyeye ulaştığı görülmüştür.

6.5 Donör Faz Asit Türü ve Konsantrasyonun Etkisi

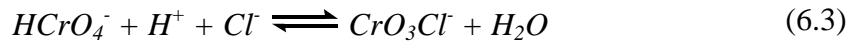
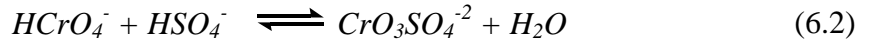
Donör fazda dikromat iyonları halinde bulunan Cr(VI) metal katyonunun çözeltideki asitliğini sağlamak için asit türünün etkisini belirlemek son derece önemlidir. Bu nedenle gerçekleştirdiğimiz çalışmada donör fazdaki sulu çözeltinin asitliğinin sağlanmasında 3 farklı asit türü kullanılmıştır. Donör fazda HCl, HNO₃ ve H₂SO₄ asitlerinin derişimi 0.1 M alınırken diğer deneysel şartlarda hiçbir değişiklik yapılmamıştır. Destekli sıvı membran transport deneylerinde en iyi kinetik verilere donör fazda HCl kullanıldığında ulaşılmıştır. Diğer iki asit türü (nitrik asit ve sülfürik asit) kullanıldığında ise hesaplanan kinetik veriler oldukça düşüktür. Elde edilen kinetik veriler (k, P, J ve % RF) Tablo 6.6'da verilmiştir.

Tablo 6.6: Donör fazdaki farklı asit türlerinin kinetik verileri

| Donör Faz | k.10 ⁵ | P.10 ⁶ | J.10 ⁶ | RF |
|--------------------------------|--------------------|-------------------|-------------------------|--------------|
| Asit Türü | (s ⁻¹) | (m/s) | (mol/m ² .s) | (%) |
| HNO ₃ | 0.29 | 0.39 | 0.04 | 0.48 |
| H ₂ SO ₄ | 0.24 | 0.31 | 0.03 | 1.34 |
| HCl | 5.85 | 7.62 | 0.76 | 88.10 |

Donör faz: 1x10⁻⁴ M K₂Cr₂O₇ 0.1 M HCl, HNO₃ ve H₂SO₄'de, membran bileşimi: 1x10⁻³ M kaliks[4]aren taşıyıcısı içeren %5'lik 2-NPOE'nin diklormetandaki çözeltisi, akseptör faz: 0.1 M sodyum asetat çözeltisi.

Donör faz asit türünü seçerken en önemli unsur kromat anyonları ile asit arasında gerçekleşen kompleksleşme reaksiyonudur. Donör fazdaki kromat ile HCl ve H₂SO₄ arasındaki Eşitlik 6.2 ve Eşitlik 6.3 uyarınca aşağıdaki reaksiyonlarda kompleks oluşurken, nitrik asit için benzer bir kompleks oluşmamaktadır (Konczyk ve diğ. 2010; Kaya ve diğ. 2013). Bu duruma paralel olarak donör fazda nitrik asidin kullanıldığı deneylerde transport verimi oldukça düşüktür. Donör fazda asit türü olarak kullanılan sülfürik asit yarıçapının hidroklorik asitten daha büyük olması, ara yüzeylerde difüzyonu sınırlandırdığından kompleks oluşumunu zorlaştırmaktadır. Tüm bunlar sonucunda da en yüksek transport veriminin donör faz asit türünün HCl seçildiği destekli sıvı membran deneylerinde gerçekleştiği ön görülmüştür.



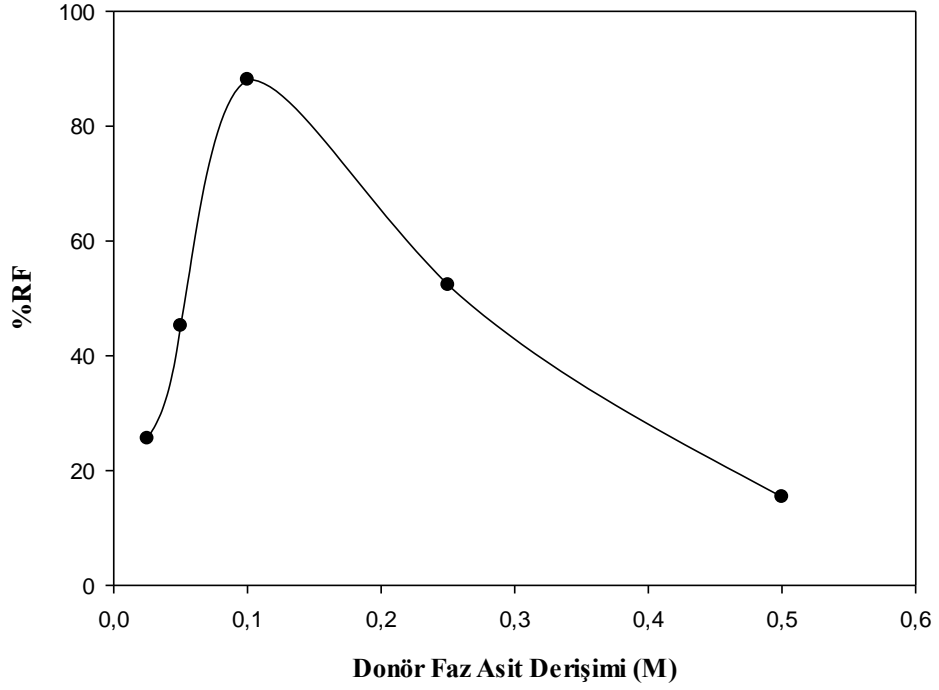
Gerçekleştirilen destekli sıvı membran transport deneylerinde diğer bir önemli parametrelerden birisi de donör faz asit konsantrasyonu etkisidir. Bu amaçla çalışmalarımızda farklı donör faz HCl konsantrasyonlarında (0.025 M, 0.050 M, 0.100 M, 0.250 M, 0.500 M) destekli sıvı membran transport çalışmaları gerçekleştirilmiş ve en uygun donör faz asit konsantrasyonu tayin edilmiştir.

Tablo 6.7: Farklı donör faz asit konsantrasyonlarındaki kinetik veriler

| Donör Faz Asit Derişimi (M) | $k \cdot 10^5$ (s^{-1}) | $P \cdot 10^6$ (m/s) | $J \cdot 10^6$ ($mol/m^2 \cdot s$) | RF (%) |
|-----------------------------------|--------------------------------|-------------------------|---|--------------|
| 0.025 | 0.77 | 1.01 | 0.10 | 25.58 |
| 0.050 | 3.12 | 4.06 | 0.41 | 45.23 |
| 0.100 | 5.85 | 7.62 | 0.76 | 88.10 |
| 0.250 | 3.56 | 4.63 | 0.46 | 52.35 |
| 0.500 | 1.20 | 1.57 | 0.16 | 15.39 |

Donör faz: 1×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$ 0.025, 0.05, 0.1, 0.25 ve 0.5 M HCl'de, membran bileşimi: 1×10^{-3} M kaliks[4]aren taşıyıcısı içeren %5'lik 2-NPOE'nin diklormetandaki çözeltisi, akseptör faz: 0.1 M sodyum asetat çözeltisi.

Tablo 6.7'de sunulan k, P, J ve % RF kinetik verileri incelendiğinde görülmektedir ki donör faz asit derişimi 0.025 M'dan 0.1 M'a kadar artış gösterirken, 0.1 M'da en yüksek, 0.1 M'dan sonra da azalma gözlemlenmektedir. Destekli sıvı membran çalışmaları donör ve akseptör fazlar arasındaki pH farkı konsantrasyon gradiyentiyle birlikte transport olayında en önemli yürütücü kuvvetlerdendir. Dikromat iyonları düşük pH değerlerinde kaliks[4]aren türevi taşıyıcısına bağlanmakta ve daha yüksek pH değerlerinde ise sökülmemektedir. Bu yüzden dikromat iyonlarının verimli ve etkili transportunun gerçekleşebilmesi için donör fazın pH değerinin akseptör fazın pH değerinden daha düşük tutulması gerekmektedir (Tabakçı ve diğ. 2003; Ediz ve diğ. 2004; Memon ve diğ. 2004; Yılmaz ve diğ. 2008).



Şekil 6.7: Farklı donör faz asit derişimlerine karşı % RF grafiği

Bu sonuçlar Şekil 6.7’de çizilen farklı donör faz asit derişimine karşı % RF grafiğinde, donör fazda 0.1 M hidroklorik asit derişiminin kullanıldığı çalışmalarda maksimum transport verimine ulaşıldığını göstermiştir. Bu sebeple 0.1 M donör faz asit konsantrasyonu destekli sıvı membran transport çalışmalarında diğer parametrelerde (taşıyıcı ligand derişimi etkisi, donör faz asit türü ve konsantrasyonun etkisi, akseptör faz derişimi ve bileşenleri etkisi, karıştırma hızı, çözücü etkisi, donör faz asit türü etkisi, optimum şartlarda Celgard 2500 ve Celgard 2400 destek tabakalarının transport verimliliği) donör fazın asit konsantrasyonu optimum 0.1 M olarak seçilmiştir.

6.6 Karıştırma Hızı Etkisi

Gerçekleştirilen destekli sıvı membran transport çalışmalarında kaliks[4]aren türevi taşıyıcıları için üç farklı karıştırma hızında (300 rpm, 400 rpm ve 500 rpm) Cr(VI) metal katyonunun taşınım kinetiği incelenmiştir. Elde edilen kinetik veriler (k, P, J ve % RF) Tablo 6.8’de verilmiştir.

Tablo 6.8: Farklı karıştırma hızlarındaki kinetik veriler

| Karıştırma | $k \cdot 10^5$ | $P \cdot 10^6$ | $J \cdot 10^6$ | RF |
|------------|----------------|----------------|-----------------------|--------------|
| Hızı | (s^{-1}) | (m/s) | ($mol/m^2 \cdot s$) | (%) |
| 300 | 0.88 | 1.15 | 0.11 | 4.80 |
| 400 | 2.34 | 3.05 | 0.30 | 40.74 |
| 500 | 5.85 | 7.62 | 0.76 | 88.10 |

Donör faz: 1×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$ 0.1 M HCl'de, membran bileşimi: 1×10^{-3} M kaliks[4]aren taşıyıcısı içeren %5'lik 2-NPOE'nin diklormetandaki çözeltisi, akseptör faz: 0.1 M sodyum asetat çözeltisi.

Yukarıdaki Tablo 6.8'den de görüldüğü üzere hız sabiti (k), akış hızı (J), membran geçirgenlik katsayısı (P) ve geri kazanım faktörü (RF) değerleri karıştırma hızının artmasıyla doğru orantılı olarak artmıştır. Tablo 6.8'deki k, P, J ve % RF değerlerine bağlı olarak en yüksek Cr(VI) transport verimi 500 rpm karıştırma hızında görülmüştür. Bu sonuçlar destekli sıvı membranlarda karıştırma hızının önemli bir faktör olduğunu göstermektedir. Çünkü karıştırma hızının artmasıyla Cr(VI) metal katyonu ile taşıyıcı ligand arasındaki donör/membran (d/m) ve membran/akseptör (m/a) ara yüzeylerindeki sınır tabakasının kalınlığı azalmakta ve dolayısıyla transport hızı artmaktadır. Bu durum yüksek karıştırma hızlarında kromat anyonu ile taşıyıcı ligand arasında gerçekleşen difüzyon kontrollü reaksiyonun daha kısa sürede oluştuğunu göstermektedir. Fakat 500 rpm karıştırma hızının üzerine çıkıldığında difüzyon tabakasının kararlılığının bozulduğu ve çeşitli düzensizliklerin meydana geldiği gözlenmiştir. Bu sebeple taşıyıcımız için optimum karıştırma hızı 500 rpm olarak belirlenmiştir.

6.7 Optimum Şartlarda Celgard 2500 ve 2400 Destek Tabakalarının Transporta Etkisi

Destekli sıvı membran transport çalışmalarında, polimerik destek tabakasının transport verimine olan etkisini incelemek amacıyla transport deneyleri iki farklı (Celgard 2400 ve Celgard 2500) destek tabakaları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Her iki destek tabakası için de optimum şartlarda gerçekleştirilen deneylerden elde edilen kinetik veriler (k, P, J ve % RF) Tablo 6.9'da verilmektedir.

Tablo 6.9: Optimum koşullarda Celgard 2400 ve 2500 destek tabakaları için kinetik veriler

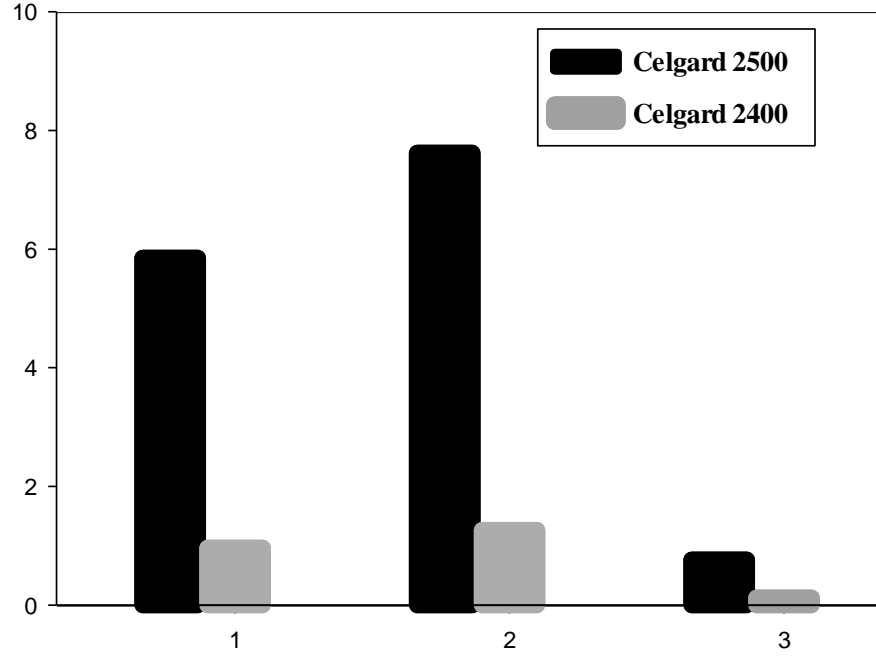
| | $k \cdot 10^5$ (s^{-1}) | $P \cdot 10^6$ (m/s) | $J \cdot 10^6$ ($mol/m^2 \cdot s$) | RF (%) |
|--------------|--------------------------------|-------------------------|---|-----------|
| Celgard 2400 | 0.96 | 1.26 | 0.12 | 14.92 |
| Celgard 2500 | 5.85 | 7.62 | 0.76 | 88.10 |

Donör faz: 1×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$ 0.1 M HCl'de, membran bileşimi: 1×10^{-3} M kaliks[4]aren taşıyıcısı içeren %5'lik 2-NPOE'nin diklormetandaki çözeltisi, akseptör faz: 0.1 M sodyum asetat çözeltisi.

Tablo 6.9 ve Şekil 6.8'deki kinetik verilere bakıldığında Celgard 2500 için hesaplanan değerlerin daha yüksek olduğu açıkça görülmektedir. Bu noktada Celgard 2500 ve Celgard 2400 model membranlar için gözeneklilik ve gözenek çapı değerlerine bakmak gerekmektedir. Tablo 6.10'da Celgard 2500 polimerik destek maddesinin gözeneklilik değerinin (%55) Celgard 2400 den (%37) daha yüksek olduğu, elde edilen deneysel verilerin de bu sonuçlarla uyumlu olduğu açıkça görülmektedir. Gözeneklilik değerinin daha yüksek olduğu Celgard 2500 destek tabakasıyla gerçekleştirilen deneylerde, daha yüksek kinetik verilere dolayısıyla da daha yüksek transport verimine ulaşılmıştır.

Tablo 6.10: Celgard 2400 ve 2500 destek tabakalarına ait özellikler

| | Celgard 2400 | Celgard 2500 | Birimi |
|----------------------|---------------|---------------|------------------|
| Gözeneklilik | 37 | 55 | % |
| Gözenek Çapı | 0.117 x 0.042 | 0.209 x 0.054 | $\mu \times \mu$ |
| Kalınlık | 24 | 25 | μ |
| Daralma (çekme) | 25 | 3 | % |
| Çekme gerilmesi (MD) | 2 | 1200 | kg/cm^2 |
| Çekme gerilmesi (TD) | 1300 | 115 | $k/cm^2/kg/cm^2$ |

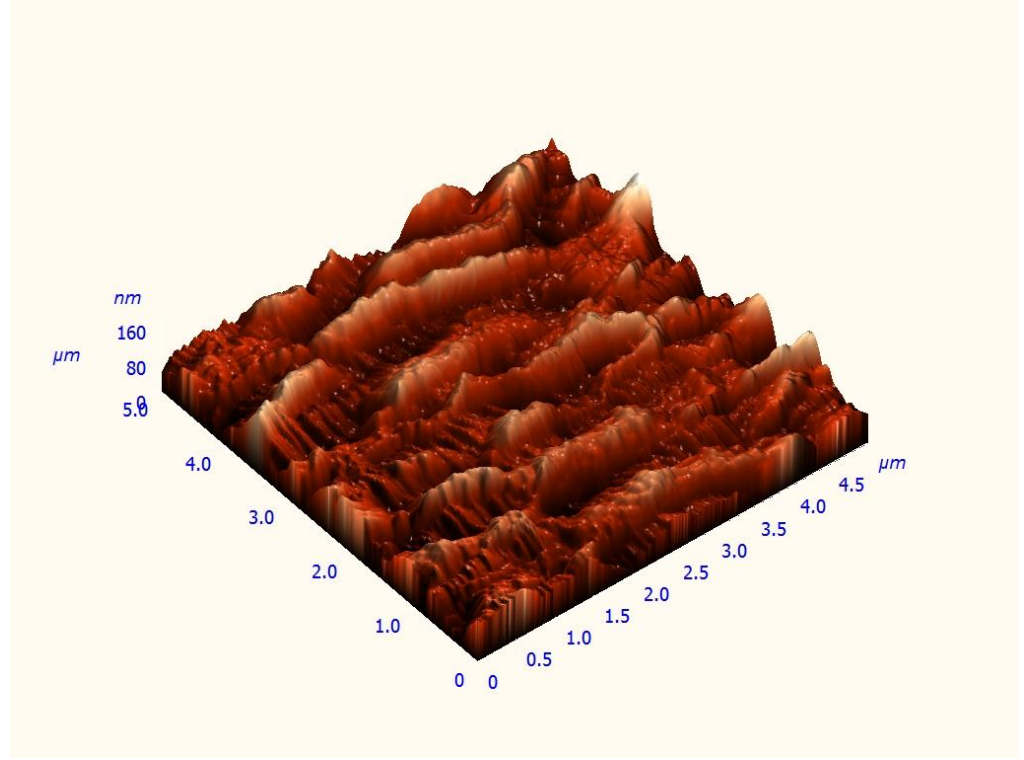


Şekil 6.8: Optimum şartlar için Celgard 2400 ve Celgard 2500 membranlarının kinetik verilerinin (k, P, J) karşılaştırılması (1: k, 2:P, 3:J)

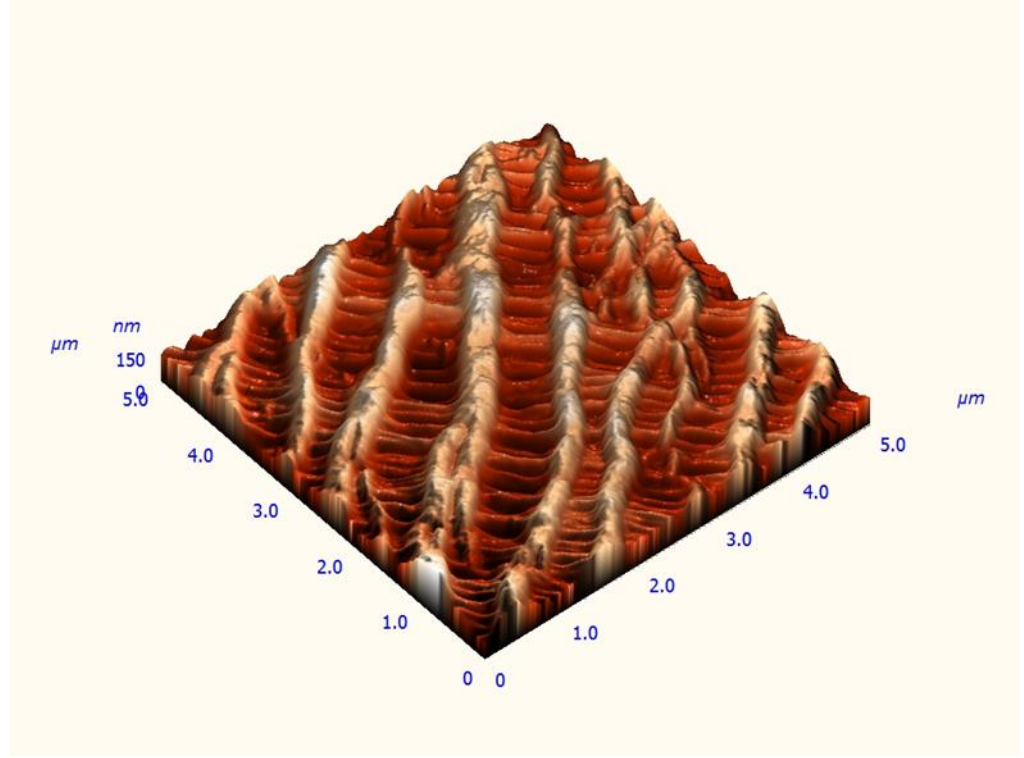
6.8 Yüzey Morfolojisi

Destekli sıvı membran transport çalışmalarında Celgard 2500 destek tabakası kaliks[4]aren taşıyıcısıyla kaplanarak destek tabakasına bağlanan kaliks[4]aren türevi taşıyıcı yapısının aydınlatılması amacıyla Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Yüzey karakterizasyon çalışmalarında membran yüzeyinin fotoğrafının çekildiği AFM en çok kullanılan ve net sonuçların elde edildiği bir yöntemdir. Bu sebeple optimum şartlar altında hazırlanan taşıyıcılı ve taşıyıcısız Celgard 2500 membranının yüzey fotoğrafı çekilmiştir. Celgard 2500 membranı boyunca taşıma işini yapan kaliks[4]aren türevinin membran yüzeyinde meydana getirdiği farklılaşmayı görebilmek için öncelikli olarak taşıyıcısız Celgard 2500 membranının AFM ve SEM görüntüleri Şekil 6.9 ve Şekil 6.11’de verilmiştir. Şekil 6.10 ve Şekil 6.12’de de taşıyıcı ilave edilerek oluşturulan Kaliks[4]aren/Celgard 2500/2-NPOE ve CH_2Cl_2 membranın SEM ve AFM görüntüleri verilmiştir. Şekil 6.9 ve Şekil 6.10’da AFM

görüntüleri üç boyutlu olup 5 μm x 5 μm boyutunda, Şekil 6.11 ve Şekil 6.12'deki SEM görüntüleri ise 1 μm boyutundadır.

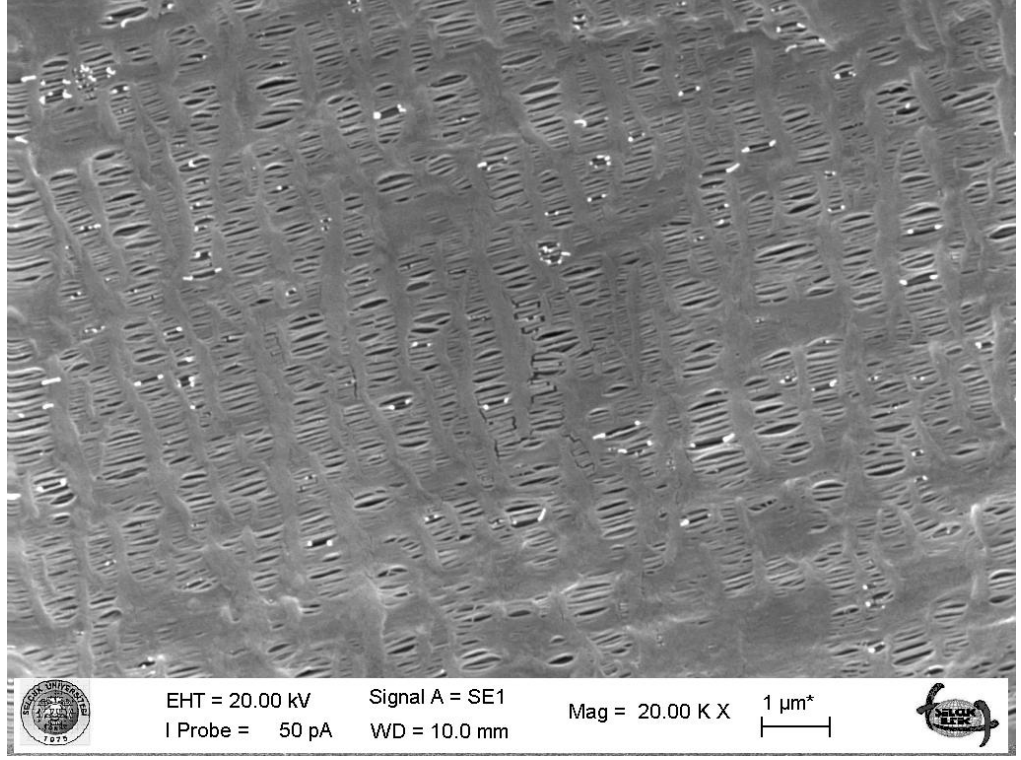


Şekil 6.9: Orijinal Celgard 2500 destek tabakasına ait AFM görüntüsü

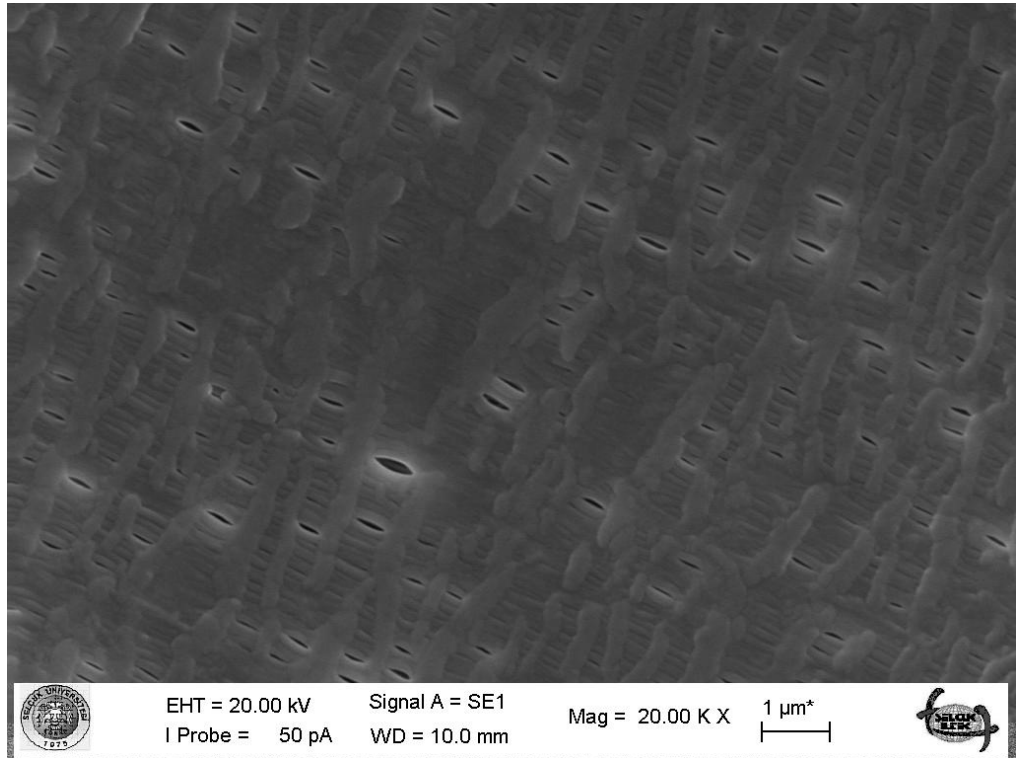


Şekil 6.10: Kaliks[4] aren / Celgard 2500 / 2-NPOE ve CH_2Cl_2 destekli sıvı membrana ait AFM görüntüsü

Şekil 6.9’da verilen taşıyıcısız Celgard 2500 membranının AFM görüntülerinden anlaşılacağı üzere dikey profildeki gölge yoğunluklarında parlak bölgeler en yüksek noktaları, koyu renkli bölgeler ise gözenekleri göstermektedir. Kaliks[4]aren türevi taşıyıcısının ilave edilmesiyle Şekil 6.9 ve Şekil 6.10’daki membranlar arasındaki farklılık oldukça belirgindir. Şekil 6.10’daki taşıyıcı bulunan AFM görüntülerinde gözenekler, açık renkli bölgeler ve pürüzlülük artmaktadır. Bu durum ise Celgard 2500 membranına kaliks[4]aren türevi taşıyıcısının bağlanmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 6.11: Orijinal Celgard 2500 destek tabakasına ait SEM görüntüsü



Şekil 6.12: Kaliks[4]aren / Celgard 2500 / 2-NPOE ve CH_2Cl_2 destekli sıvı membranına ait SEM görüntüsü

Şekil 6.11 ve Şekil 6.12 incelendiğinde taşıyıcılı ve taşıyıcısız Celgard 2500 membranları arasındaki fark açıkça görülmektedir. Taşıyıcı bağlanmadan önceki Celgard 2500 destek tabakasının SEM görüntüsünde (Şekil 6.11) gözeneklerde boşlukların olduğu ve renginin açık renkli olduğu görülürken taşıyıcı bağlanmasıyla hazırlanan Celgard 2500 destek tabakasının SEM görüntüsünde gözeneklerdeki boşlukların azaldığı ve renginin daha koyulaştığı net bir şekilde görülmektedir. Bu durum taşıyıcımızın membrana oldukça iyi bir şekilde bağlandığını göstermektedir.

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Gerçekleştirilen bu çalışmada, destekli sıvı membran sisteminde taşıyıcı olarak p-tert-bütül kaliks[4]aren türevi kullanılarak Cr(VI) metal katyonunun donör fazdan akseptör faza transportu incelenmiştir. Transport verimi üzerine taşıyıcı ligand derişimi (0.75×10^{-3} , 1.00×10^{-3} , 1.50×10^{-3} ve 2.00×10^{-3} M), donör faz asit türü (HCl, HNO₃ ve H₂SO₄) ve konsantrasyonun (0.025 M, 0.050 M, 0.100 M, 0.250 M, 0.500 M), karıştırma hızı (300, 400 ve 500 rpm), çözücü (di oktil teraftalat, tritolil fosfat, tris (2-etil hekzil) fosfat, tris (2-bütoksi etil) fosfat ve 2-NPOE / CH₂Cl₂), akseptör faz derişimleri (0.025 M, 0.050 M, 0.100 M, 0.150 M ve 0.200 M), akseptör faz bileşenlerinin (0.1 M CH₃COONH₄, 0.1 M NaOH, su ve 0.1 M CH₃COONa) ve optimum şartlarda Celgard 2500 ve Celgard 2400 destek tabakalarının transporta olan etkileri incelenmiştir. İlk olarak, en iyi transport verimine ulaşılan optimum şartlar belirlenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda en iyi transport verimine donör fazda 0.1 M HCl 'deki 1×10^{-4} M K₂Cr₂O₇ çözeltisi, membran bileşimi 1×10^{-3} M kaliks[4]aren taşıyıcısı içeren %5'lik 2-NPOE'nin diklormetandaki çözeltisi, akseptör fazda ise 0.1 M sodyum asetat çözeltisi kullanıldığında ulaşılmıştır. Çalışmalarımızda destek tabakası olarak Celgard 2500 (membran kalınlığı 25µm, geçirgenliği %55) model polimerik membran kullanılmış olup optimum koşullarda Celgard 2400 (membran kalınlığı 24 µm, geçirgenliği %37) ile kıyaslaması da yapılmıştır.

Farklı parametrelerde yapılan deneylerde belirli zaman aralıklarında alınan numunelerin konsantrasyon değerleri UV cihazında tayin edilmiş ve bu veriler ışığında hız sabiti (k), akış hızı (J), geçirgenlik katsayısı (P) ve geri kazanım faktörü (% RF) kinetik değerleri hesaplanmıştır. Yapılan deneyler sonucunda Cr(VI) metal katyonu için karıştırma hızı ile akış hızının lineer olarak değiştiği görülmektedir. Ayrıca diğer tüm parametrelerin de (taşıyıcı ligand derişimi, donör faz asit türü ve konsantrasyonun, çözücü etkisi, akseptör faz derişimleri) Cr(VI) metal katyonun transportu için önemli birer faktör oldukları görülmüştür. Çözücü faktörünün transport verimi üzerine olan etkisi görülmüş ve 2-NPOE çözücüsü kullanıldığında tüm kinetik verilerin (k, P, J) daha yüksek olduğu ortaya konulmuştur.

Aynı zamanda destekli sıvı membran transport çalışmalarında kaliks[4]aren türevi taşıyıcısı bağlanmış Celgard 2500 membranının yüzey morfolojisindeki değişimler SEM ve AFM cihazları ile karakterize edilmiştir. Bu karakterizasyon çalışmaları sonucunda taşıyıcı bağlanmış destekli sıvı membranın ve orijinal destek tabakasının yüzey morfolojisinin birbirinden farklı olduğu görülmüştür.

Sonuç olarak; destekli sıvı membran transport çalışmalarında transport verimi, taşıyıcı ligand derişimine, donör faz asit türü ve konsantrasyonuna, çözücü etkisine, karıştırma hızına ve akseptör faz derişimlerine bağlı olarak organik (membran) fazdaki taşıyıcı ile metal tuzu arasında meydana gelen difüzyon kontrollü reaksiyonların hızına son derece bağlıdır.

Yaşamımızı kolaylaştırmak için üretildiği iddia edilen birçok kimyasal, aslında üretimden tüketime kadar, insanın gerek fizyolojik gerekse psikolojik iyi olma bağlamında sağlığı ve çevre açısından küresel bir tehdit oluşturmaktadır. Dolayısıyla bu kimyasallardan kaynaklanan çevre kirliliği dünya genelindeki en önemli problemlerden biri olduğu için bu metalleri içeren endüstriyel atıkların çevreye bırakılmadan önce temizlenmesi zorunludur. Bu nedenle endüstriyel atıklarla kirlenen toprak ve sudaki toksik metallerin çevreye ve insan sağlığına vermiş olduğu zararlar nedeniyle seçimli olarak ayrılması ve uzaklaştırılması günümüzde oldukça önem kazanmıştır. Bu nedenle gerçekleştirmiş olduğumuz destekli sıvı membran transport çalışmalarımızda, toksik metallerden Cr(VI) metal katyonunun transportu üzerinde çalıştık. Yaptığımız deneyler sonucunda Cr(VI) metal katyonunun seçimli olarak ayrılması ve uzaklaştırılması çalışmalarına katkıda bulunduğumuzu düşünmekteyiz.

8. KAYNAKLAR

Almeida, M. I. G. S., Cattrall, R. W. and Kolev, S. P., “Recent trends in extraction and transport of metal ions using polymer inclusion membranes (PIMs)”, *J. Membrane Sci.*, 415-416, 9-23, (2012).

Alpoğuz, H. K., Memon, S., Ersöz, M. and Yılmaz, M., “Transport of metals through a liquid membrane containing calix[4]arene derivatives as carrier”, *Sep. Sci. Technol.*, 37(9), 2201-2213, (2002).

Alpoğuz, H. K., “Sıvı membranlarda makrosiklik bileşikler kullanılarak bazı katyonların transport özelliklerinin incelenmesi”, Doktora Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 91s, (2002).

Alpoğuz, H. K., Memon, S., Ersöz, M., Yılmaz, M., “Transport of metals across a supported liquid membrane containing calix[4]arene nitrile derivatives as a specific ion carrier”, *Sep. Sci. Technol.*, 40, 2365-2372, (2005).

Alpoğuz, H. K., Memon, S., Ersöz, M., Yılmaz, M., “Facilitated supported liquid membrane of Hg(II) using calix[4]arene derivatives”, *J. Macromol. Sci.*, 44, 17-20, (2007).

Apaydın ,F., “Magnetik Rezonans”, *Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi*, 2. Baskı, (1996).

Arnaud-Neu, F., Böhrer V., Dozol, J., F., Grüttner, C., Jakobi, R., A., Kraft, D., Mauprivez, O., Rouquette, H., Schwing-Weill, M. J., Simon, N., Vogt, W., “Calixarenes with diphenylphosphorly acetamide functions at the upper rim, A new class of highly efficient extractants for lanthanides and actinides”, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 2, 1175-1182, (1996).

Atkins, P., *Fizikokimya*, Oxford University Press, Oxford, (1998).

Baker, R.W., “Membrane Technology and Applications”, Second Edition, John Wiley Sons, Ltd., England, (2004).

Bandyopadhyaya, R., Bhowal, A. and Datta, S., "A New Model of Batch Extraction in Emulsion Liquid Membrane: Simulation Of Globule-Globule Interaction And Leakage", *Chem. Eng. Sci.*, 53, 2799-2807, (1998).

Behr, J., P., Kirch, M. and Lehn, J., M., "Carrier-Mediated Transport through Bulk Liquid Membranes Dependence of Transport Rates and Selectivity on Carrier Properties in a Diffusion-Limited Process", *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 241-246, (1985).

Benjjar, A., Eljaddi, T., Kamal, O., Touaj, K., Lebrun, L., Hlaibi, M., "The development of new supported liquid membranes (SLMs) with agents: Methyl cholate and resorcinarene as carriers for the removal of dichromate ions ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)", *J. Environ. Chem. Eng.*, 2, 503-509, (2014).

Bessbousse, H., Rhlalou, T., Verchere, J.F. and Lebrun, L., "Mercury removal from wastewater using a poly(vinylalcohol)/poly(vinylimidazole) complexing membrane", *Chem. Eng. Journal*, 164, 37-48, (2010).

Binning, G., Quate, C.F. and Gerber, Ch., "Atomic force microscope", *Physics Review Letters*, 56: 930-933, (1986).

Borchardt, J.K., "Nanotechnology Providing New Composites", *Reinforced Plastics*, 36-39, (2003).

Casnati, A., Minari, P., Pochini, A., Ungaro, R., Nijenhuis, W., F., Jong, F. and Reinhoudt, D., N., "Selective Complexation and Membrane Transport of guanidium Salts by Calix[6]arene Amides", *Isr. J. Chem.*, 32, 79-87, (1992).

Casnati, A., Pochini, A., Ungaro, R., Ugozzoli, F., Arnaud, F., Fanni, S., Schwing, M., J., Egbering, R., J., M., Jong, F. and Reinhoudt, D., N., "Synthesis, complexation, and membran transport studies of 1,3-alternate calix[4]arene-crown-6 conformers: A new class of cesium selective ionopheres", *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 27-67, (1995).

Cassano, A., Figoli, A., Tagarelli, A., Sindona, G., and Drioli, E., "Integrated Membrane Proces for the Production of Highly Nutritional Kiwifruit Juice", *Desalination*, 189, 21-30, (2006).

Castillo, E., Granados M., Cortina, J.L., “Liquid-supported membranes in chromium(VI) optical sensing: transport modelling”, *Anal. Chim. Acta.*, 464, 197-208, (2002).

Chan, W., H., Cai, X., P. and Gu, X., H., “Aldehyde-selective Polymeric Membrane Electrodes Based on a Calix[4]arene Ionophore”, *Analyst*, 119, 1853-1857, (1994).

Chen, L., He, X., Zhao, B. and Liu, Y., “Calixarene derivative as the neutral carrier in silver ion-selective electrode and liquid membrane transport”, *Anal. Chim. Acta*, 417, 51-56, (2000).

Cheremisinoff, N.P., “Handbook of Water and Waste Water Treatment Technologies”, *Butterworth-Heinemann*, USA, (2002).

Christoffels, L.A.J., Jong F. and Reinhoudt, D.N., “Mechanistic Studies of Carrier Mediated Transport through Supported Liquid Membranes”, *209th National Meeting of the American Chem. Soc.*, California, USA, 18-55, (1995).

Cooper, S.R., “Crown compounds, Toward future applications. VCH”, *Publishers*, 106(4), 500-501, New York, (1992).

Çınar, M. O., Ülgen, S. D., Çubukçu, E. and Koçum, İ. C., “Molekül algılama amaçlı atomik kuvvet mikroskobu tasarımı ve üretilmesi”, *Biyomedikal Mühendisliği Ulusal Toplantısı*, BİYOMUT, İstanbul, 230-234, (2005).

Degreve, J., Everaert, K. and Baeyens, J., “The Use of Gas Membranes for VOC -air, Separations”, *Filtration & Separation*, 38,4,48-54, (2001).

De Lorenzi, L., Fermeglia, M., Torriano, G., “Density, refractive index and kinematic viscosity of diesters and triesters”, *Chem. Eng. Journal*, 42, 919-923, (1997).

Dozol, J., F., Simon, N., Lamare, V., Rouquette, H., Eymard, S., Tournois, B., Marc DCC/DESD/SEP D., D., Macias DIST/UDC, R., M., “A solution for cesium removal from high-salinity acidic or alkaline liquid waste: The crown calix[4]arenes”, *Sep. Sci. Technol.*, 34(6&7), 877-889, (1999).

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

Ediz, O., Tabakci, M., Memon, S., Yilmaz, M. and Roundhill, D. M., “A convenient approach towards the synthesis of a “proton switchable” chromium (VI) extractant based on calix[4]arene”, *Supramol. Chem.*, 16, 199-204, (2004).

Ekrikaya, A., “Bazı amberlit reçineleriyle eser element geri kazanılma değerlerinin teorik incelenmesi”, Erciyes Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, (1994).

El-Said, N., El-Sheref, E., Borai, E., “Modeling of Transport of Cs (137) by Emulsion Liquid Membrane (18C6) in Xylene Promoted by Ephedrine Hydrochloride in Stripping Phase”, *J. Membrane Sci.*, 211, 183-191, (2003).

Ergün ,G., Yenisey, M., “Fiberle güçlendirilmiş kompozit (FGK) sabit protezlerin taramalı elektron mikroskop (SEM) ile değerlendirilmesi ve içeriklerinin element analizlerinin (EDS) yapılması”, *OMÜ Diş Hek Fak Derg.*, 7:73-81, (2006).

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

Evli, D., “Zirkonyum esaslı seramiklerin bağlantı dirençlerinin değerlendirilmesi”, Doktora Tezi, *Sağlık Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 88s, (2008).

Eyüpoğlu, V., “Seyreltik sulu çözeltilerden destekli sıvı membran prosesi ile kromun ekstraksiyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya, 131 s, (2007).

Feng, X. and Huang, R.Y.M., “Liquid Separation by Membrane Pervaporation: A Review”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36, 1048-1066, (1997).

Fried, J.R., “Polymer Science and Technology”, Prentice-Hall PTR, Second Edition, 485-525, (2003).

Fyles, T., M., “On the Rate-Limiting Steps in the Membrane Transport of Cations across Liquid Membranes by Dibenzo-18-crown-6 and Lipophilic Crown Ether Carboxylic Acids”, *J. Membrane Sci.*, 24, 229-243, (1985).

Gastinger, E., "Determination of gallium in the presence of aluminum and zinc with cupferon", *Anal. Chem.*, 140, 244-251, (1953).

Gefvert, D.L., "Dioxime Kinetic Enhancer for Solvent Extraction of Gallium From Basic Aqueous Solutions There of", *US Patent No. 4, 855, 114* August 8, (1989).

Greenwood, N.N., "The Chemistry of Gallium in Advanced in Inorganic Chemistry and Radiochemistry (Ed. Emeleus, H.J. and Sharpe, A.G.)", Vol. 5, 91-134, *Academic Press*, New York, (1963).

Gündüz, T., *İnstrümental Analiz*, 7. Baskı, (2004).

Gutsche, C., D. and Mukhukrishnan, R., "Calixarenes 1. Analysis of The Product Mixtures Produced by The Base-Catalyzed Condensation of Formaldehyde with para-Substituted Phenols", *J. Org. Chem.*, 43(25), 4905-4911, (1978).

Gutsche, C.D., "Calixarenes", *Royal Soc. Chem.*, Chambridge, (1989).

Hildebrand, W.F., Landell, G.E.F., Bright, H.A. and Hoffman, J.I., "Gallium in Applied Inorganic Analysis", 2nd ed., Chap. 28, Wiley, New York, (1953).

Ho, W.S.W. and Poddar, T.K., "New Membrane Technology for Removal and Recovery of Chromium from Wastewaters", *Environmental Progress*, 20, 44-52, (2001).

Humphris, A. D. L., Miles, M. J. and Hobbs, J. K., "A mechanical microscope: High-speed atomic force microscopy", *Applied Physics Letters*, 86, 34106/1-34106/3 (2005).

Izatt, R., S., Hawkins, R., T., Christensen, J., J. and Izatt, R., M., "Cation Transport from Multiple Alkali Cation Mixtures Using A Liquid Membrane System Containing a Series of Calixarene Carriers", *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 63-66, (1985).

Jafari, S., Yaftian, M.R. Parinejad, M., "Facilitated transport of cadmium as anionic iodo-complexes through bulk liquid membrane containing hexadecyltrimethyl ammonium bromide", *Sep. Purif. Technol.*, 70, 118-122, (2009).

Kandwal, P., Dixit, S., Mukhopadhyay, S., Mohapatra, P.K., Manchanda, V.K., “Mathematical modeling of Cs(I) transport through flat sheet supported liquid membrane using calix-[4]-bis(2,3-naphtho)-18-crown-6 as the mobile carrier”, *Desalination*, 278, 405-411, (2011).

Karataş, Ö., “Gama ve UV ışınlarına tutulan etan 1,2-disülfonik asit disodyum tuzu ve thriphenylphoranylidene etenol maddelerinden oluşturulan serbest radikallerin elektron spin rezonans (ESR) spektrometresi ile incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Niğde, 82 s., (2010).

Kaya, A., “Ağır metallerin sulu çözeltilerden polimer membranlar ve polimer adsorplayıcılar kullanılarak ayrılması”, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, 71 s., (2007).

Kaya, A., “Sıvı membran teknolojisi kullanılarak bazı metal katyonlarının transport özelliklerinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Denizli, 67s., (2008).

Kaya, A., Alpoguz, H. K. and Yilmaz, A., “Application of Cr(VI) transport through the polymer inclusion membrane with a new synthesized calix[4]arene derivative”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52, 5428-5436, (2013).

Kaya, A., “Polimer içerikli membranlarda kompleksometrik yöntem kullanılarak Cr(VI) metal katyonunun taşınım kinetiğinin incelenmesi”, Doktora Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Denizli, 181s., (2014).

Kim, J. S., Kim, K. S., Cho, S. H., Lee, E. H., Kim, J. Y., Kwon, S. G., and Lee, E. H., “Permeation of silver ion through polymeric CTA membrane containing acyclic polyether bearing amide and amine end-group”, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, 22(10), 1076–1080, (2001).

Kim, J. S., Yu, S. H., Cho, M. H., Shon, O. J., Rim, J. A., Yang, S. H., Lee, J. K. and Lee, S. J., “Calix[4]azacrown ethers in polymeric CTA membrane”, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, 22 (5), 519–522, (2001).

Kirgios, L., Schügerl, K., Degener, W., “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, (1994).

Kislik, S.V., “Liquid membranes: Principles and applications in chemical separations and wastewater treatment”, *Elsevier’s Sci.Technol.*, Oxford, 445p., Britain, (2010).

Klein, D.H., “Pathways of Thirty-Seven Trace Elements Through Coal-Fired Alumina”, *Power-Plants Environ. Sci. Technol.*, 9(10), 973-979, (1975).

Kolthoff, I.M. and Elwing, P.J., “Treatise on Analytical Chemistry”, Part II, 13-17 *Interscience Publishers*, New York-London, (1961).

Konczyk, J., Kozłowski, C. and Walkowiak, W.,” Removal of chromium(III) from acidic aqueous solution by polymer inclusion membranes with D2EHPA and Aliquat 336”, *Desalination*, 263, 211-216, (2010).

Kumbasar, R.A., “Transport of cadmium ions from zinc plant leach solutions through emulsion liquid membrane-containing Aliquat 336 as carrier”, *Sep. Purif. Technol.*, 63, 592–599, (2008).

Kutlu, T., “Polimerik membranlar kullanılarak bazı metallerin sulu çözeltilerden destekli sıvı membran tekniği ile ayrılması”, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Denizli, 80 s., (2012).

Lamb, J. D., Christensen J. J., Izatt, S. R., Bedke, K., Astin, M. S. and Izatt, R. M., “Effects of salt concentration and anion on the rate of carrierfacilitated transport of metal cations through bulk liquid membranes containing crown ethers”, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 3399-1403, (1980).

Lamb, J. D., Izatt, R. M., Garrick, D. G., Bradshaw, J. S. and Christensen, “The influenceof macrocyclic ligand structure on carrier facilitated cation transport rates and selectivities through liquid membranes”, *J. Membrane Sci.*, 9, 83-107, (1981).

Lehn, J. M., “In Physical Chemistry of Transmembrane Ion Motions”, G. Spach,ed., *Elseiver*, Amsterdam, 181s., (1983).

Leverd, P. C., Bonnamour, I. D., Lamartine, R., and Nierlich, M., "Using a large calixarene as a polyalkoxide ligand: [tert-butylcalix[12]arene and its complex with the uranyl cation", *Chem. Commun.*, 493-494, (2000).

Memon, S., Yilmaz, A., Roundhill, D. M. and Yilmaz, M., "Synthesis of polymeric calix[4]arene dinitrile and diamino-derivatives: Exploration of their extraction properties towards dichromate anion", *J. Macromol. Sci., Part A: Pure and Applied Chemistry*, A41(4), 433-447, (2004).

McCleskey, T.M., Ehler, D.S., Young, J.S., Pesiri, G.D., Jarvinen, G.D., Sauer, N.N., "Asymmetric membranes with modified gold films as selective gates for metal ion separations", *J. Membrane Sci.*, 210, 273-278, (2002).

Miguel, E., Vital, X., Gyves, J., "Cr(VI) transport via a supported ionic liquid membrane containing CYPHOS IL101 as carrier: System analysis and optimization through experimental design strategies", *J. Hazard. Mater.*, 273, 253-262, (2014).

Minezewski, J., Chwastowska, J., Dybezynski, R., "Separation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis.", *Ellis Horwood Ltd.*, New York, Chichester, (1982).

Minhas, F.T., Memon, S., Qureshi, I., Mujahid, M., Bhangar, M.I., "Facilitated kinetic transport of Cu(II) through a supported liquid membrane with calix[4]arene as a carrier", *C.R.Chimie*, 16, 742-751, (2013).

Molinari, R., Poerio, T., Argurio P., "Selective removal of Cu²⁺ versus Ni²⁺, Zn²⁺ and Mn²⁺ by using a new carrier in a supported liquid membranes", *J. Membrane Sci.*, 280, 470-477, (2006).

Morf, W., E., "The Principles of Ion-Selective Electrodes and Membrane Transport", *Elsevier*, Amsterdam, (1981).

Mulder, M., "Basic Principles of Membrane Technology", 2nd ed. *Kluwer Academic Publisher*, Netherlands, (1998).

Neplenbroek, A., M., Bargeman, D. and Smolders C., A., “Nitrate removal using supported liquid membranes: Transport mechanism”, *J. Membrane Sci.*, 67, 107-119, (1992).

Nijenhuis, W., F., Buitenhuis, E., G., Jong, F., D., Sudhölter, E., J., R. and Reinhout, D., N., “Calixcrowns as selective potassium cation carriers in supported liquid membranes”, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 7963-7966, (1991).

Onaç, C., “Polimer içerikli membranlar kullanılarak Cr(VI) metal katyonunun taşınımı”, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Denizli, 110s, (2013).

Osa, T. and Atwood J., “Inclusion Aspects of Membrane Chemistry”, *Kluwer Academic Publishers*, Netherland, p: 1-110, (1991).

Oshimo T., Inove K., Furusaki S. and Goto M., “Liquid membrane transport of amino acids by a calix[6] arene carboxylic acid derivative”, *J. Membrane Sci.*, 217, 87-97, (2003).

Oshimo T., Inove K., Furusaki S. and Goto M., “Dominant factors affecting extraction behavior of amino compounds by a calix[6] arene carboxylic acid dericative”, *Anal. Chem. Act.*, 509, 137-145, (2004).

Pandey, P. and Chauhan, R.S., “Membranes for Gas Separation”, *Prog. Polym. Sci.*, 26, 853-893, (2001).

Panja, S., Ruhela, R., Das, A., Tripathi, S.C., Singh, A.K., Gandhi, P.M., Hubli, R.C., “Carrier Mediated transport of Pd(II) from nitric acid medium using Dithiodiglycolamide(DTDGA) across a supported liquid membrane (SLM)”, *J. Membrane Sci.*, 449, 67-73, (2014).

Patterson, J., W., “Industrial Wastewater Treatment Technology”, Second Ed., *Butterworth Publ.*, London, p. 261-270, (1985).

Peterson, R.T. and Lamb, J.D., “Rational design of liquid membrane separation systems”, *209th National Meeting of the American Chem. Soc.*, California, USA, 57-74, (1995).

Pinto, C.G., Laespada, M.E.F., Pavon, J.L.P., Cordeo, B.M., “Analytical applications of separation techniques through membranes”, *Laboratory Automation and Information Management*, 34, 115-130, (1999).

Puvvada, G.V.K., “Liquid-liquid extraction of gallium from bayer process liquor using Kelex 100 in the presence of surfactants”, *Hydrometallurgy*, 52, 9-19, (1999).

Richardson, J.F., Harker, J.H. and Backhurst, J.R., “Coulson and Richardson’s Chemical Engineering”, Volume 2, Fifth edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, 437- 474, (2002).

Ruhela R, Panja S, Sharma JN, Tomar BS, Tripathi SC, Hubli RC and Suri A.K., “Facilitated transport of Pd(II) through a supported liquid membrane (SLM) containing N,N,N', N'-tetra-(2-ethylhexyl)thiodiglycolamide T(2EH)TDGA: A novel carrier”, *J. Hazard. Mater.*, 66, 229-230, (2012).

Saf, A.Ö., “Kromat iyonlarının transportunun tiyadiazin türevi içeren polimer içerikli membran ile incelenmesi”, Doktora Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 117, (2010).

Salt, Y., Hasanoğlu, A., Salt, İ., Keleşer, S., Özkan S. and Dinçer, S., “Pervaporation Separation of Ethylacetate-Water Mixtures Through a Crosslinked Poly(vinylalcohol) Membrane”, *Vacuum*, 79, 215-220, (2005).

Salt, Y. and Dinçer, S., “An Option For Special Separation Operations: Membrane Processes, Journal of Engineering and Natural Sciences”, *Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, Derleme Makalesi, İstanbul, (2006).

Sap, A., “Bazı kaliks[4]aren bazlı dikromat anyon reseptörlerin sentezi ve karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 82s., (2009).

Sheica, I. A., Clans, I. S. Mityureva, T. T., “The Chemistry of Gallium”, *Elseiver*, Amsterdam, (1966).

Singh, R., “Industrial Membrane Separation Processes”, *Chem. Technol.*, 4, 33-44, (1998).

Sirkar, K.K., “Other new membrane processes” In: Ho WSW, Sirkar KK, Eds. Membrane Handbook, Van Nostrand Reinhold, New York, 904-908, (1992).

Solangi, I.B., Özcan, F., Arslan G., Ersöz, M., “Transportation of Cr(VI) through calix[4]arene based supported liquid membrane”, *Sep. Purif. Technol.*, 118, 470-478, (2013).

Stolwijk, T. B., Sudholter, E. J. R. and Reinhoudt, D. N., “Effect of crown ether lipophilicity on the facilitated transport of guanidium thiocyanate through an immobilized liquid membrane”, *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 6321-6329, (1989).

Sürücü, A., “Sulu çözeltilerden destekli sıvı membranlarla kobalt ve nikelin ayrılması”, Doktora Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya, 303s, (2008).

Şener, İ., “Kaliks[4]aren ve heterohalkalı aminlerden azo boyar maddelerin sentezi ve elektronik spektrumlarının incelenmesi”, Doktora Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 166s, (2004).

Tabakci, M., Memon, S., Yilmaz, M. and Roundhill, D. M., “Synthesis and extraction studied of a versatile calix[4]arene-based “proton switchable extractant” for toxic metal and dichromate anions”, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.*, 45, 265-270, (2003).

Tabakci, M., Tabakci, B. and Beduk, A. D., “Synthesis and application of an efficient calix[4]arene-based anion receptor bearing imidazole groups for Cr(VI) anionic species”, *Tetrahedron*, 68, 4182-4186, (2012).

Tian, Y., Wu, M., Liu, R., Li, Y., Wang, D., Tan, J., Wu, R. and Huang, Y., “Electrospun membrane of cellulose acetate for heavy metal ion adsorption in water treatment”, *Carbohydrate Polymers*, 83, 743-748, (2011).

Trejo, F.E.M., Miguelb, E.R.d.S., Gyves, J.d., “Mercury(II) removal using polymer inclusion membranes containing Cyanex 471X”, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 84, 1323–1330, (2009).

Turan, N.A., Gürel, L., Altaş, L., Büyükgüngör, H., “Emülsiyon Sıvı Membran Sistemi Organik Faz Bileşenlerinin Su Arıtımında KOİ Yüküne Etkisinin İncelenmesi”, 9. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, 553-558, (2004).

Uddin, M.S., Kathiresan, M., “ Extraction of metal ions by emulsion liquid membrane using bi-functional surfactant: equilibrium and kinetic studies”, *Sep. Purif. Technol*, 19, 3–9, (2000).

Ulewicz, M., Sadowska, K. and Biernat, J. F., “Facilitated transport of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) across polymer inclusion membranes doped with imidazole azocrown ethers”, *Desalination*, 214(1-3), 352-364, (2007).

Url 1, <http://www.ceyka.com.tr/trk/sut.aspx>, alındığı tarih 20.06.2006.

Url 2, www.istanbul.edu.tr/fen/mbg/ders_notlari/pdf, alındığı tarih 22.06.2007.

Url 3, http://xzenon34.files.wordpress.com/2012/03/5ileri-aritma_teknolojileri_ders-notu.pdf, alındığı tarih 21.07.2014

Url 4, <https://www.selcuk.edu.tr/>, alındığı tarih 15.05.2014

Url 5, <http://www2.aku.edu.tr/~hitit/dersler/bahar>, alındığı tarih 05.05.2014

Url 6, http://simple.wikipedia.org/wiki/Atomic_force_microscope, alındığı tarih 21.05.2014

Url 7, <http://biyokure.org/uv-gorunur-bolge-spektroskopisi/5276/>, alındığı tarih 08.07.2014

Url 8, <https://kimyaevi.org>, alındığı tarih 28.08.2014

Url 9, <http://www.readcube.com/articles/10.3390/membr>, alındığı tarih 25.05.2013

Url 10, <http://books.google.com.tr/books>, alındığı tarih 03.08.2013

Url 11, <http://www.fishersci.com/>, alındığı tarih 18.10.2014

Usanmaz E., p-tert-bütül kaliks[4]aren türevi ile sıvı membranda bazı metal iyonların transport kinetiğinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, 69 s, (2007).

Vural, U., S. and Ersöz, M., Transport Studies of Iodine through Liquid Membran System, *J. Appl. Polym. Sci.*, 61, 1273-1279, (1996).

Wan, Y. and Zhang, X., “Swelling Determination of W/O/W Emulsion Liquid Membranes”, *J. Membrane Sci.*, 196, 185-201, (2002).

Yalçın, B., Membran prosesleri kullanılarak sulardan bor uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, 73 s, (2008).

Yilmaz, A., Kaya, A., Alpoguz, H. K., Ersoz, E. and Yilmaz, M., “Kinetic analysis of chromium (VI) ions transport through a bulk liquid membrane containing p-tert-butylcalix[4]arene dioxaocetylamide derivative”, *Sep. Purif. Technol.*, 59, 1-8, (2008).

Yoshida, S. and Hayano, S., Relationship between the extractability and the rate of transfer of potassium ion by macrocyclic carriers in liquid membrane systems, *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 3903-3907, (1986).

Zhang, S., Drioli, E., “Pervaporation Membranes”, *Sep. Sci. Technol.*, 30, 1-31, (1995).

9. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Nefise AYHAN
Doğum Yeri ve Tarihi : MUĞLA / 14.11.1989
Lisans Üniversite : Pamukkale Üniversitesi
Elektronik posta : ayhannefise@gmail.com
İletişim Adresi : Efeler Mah. 1475 Sok. No:30 AYDIN/Efeler