

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİMERİK MEMBRANLAR KULLANILARAK BAZI METALLERİN
SULU ÇÖZELTİLERDEN DESTEKLİ SIVI MEMBRAN TEKNİĞİ İLE
AYRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
TUĞBA KUTLU**

KİMYA ANABİLİM DALI

Tez Danışmanı: Doç. Dr. H.Korkmaz ALPOĞUZ

OCAK 2012

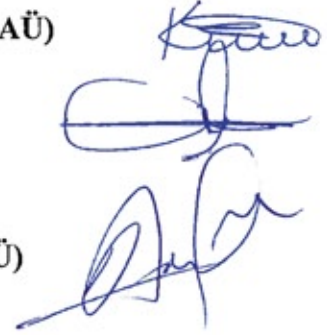
YÜKSEK LİSANS TEZ ONAY FORMU

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü 091429017 nolu öğrencisi Tuğba KUTLU tarafından hazırlanan “POLİMERİK MEMBRANLAR KULLANILARAK BAZI METALLERİN SULU ÇÖZELTİLERDEN DESTEKLİ SIVI MEMBRAN TEKNİĞİ İLE AYRILMASI” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

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

Jüri Üyesi : Doç. Dr. Metin AK (PAÜ)

Jüri Üyesi : Yrd. Doç. Dr. Ahmet SÜRÜCÜ (PAÜ)



Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 01/02/2012.. tarih ve ..23/23.... sayılı kararıyla onaylanmıştır.


Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü
Prof. Dr. Nuri KOLSUZ

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

İmza

: 

Öğrenci Adı Soyadı : Tuğba KUTLU

ÖNSÖZ

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

Tez çalışmalarına katkılarından dolayı Uzm. Ahmet KAYA'ya teşekkürlerimi sunarım.

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

Bu tez çalışması 2010 FBE 047 no'lu Bilimsel Araştırma Projesi (BAP) ile desteklenmiştir.

Ocak 2012

Tuğba Kutlu

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	x
SUMMARY	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı.....	2
1.2. Toksik Metaller.....	3
1.2.1. Kurşun.....	3
1.2.2. Bakır.....	4
1.3. Membranların Tanımı ve Çeşitleri.....	7
2. SIVI MEMBRANLAR	9
2.1. Sıvı Membran Tipleri.....	10
2.1.1. Yığın Sıvı Membranlar (SLM).....	10
2.1.2. Emülsiyon Sıvı Membranlar (ELM).....	11
2.1.3. Destekli Sıvı Membranlar (SLM).....	12
2.1.4. Polimer İçerikli Sıvı Membranlar (PIM).....	14
2.2. Sıvı Membranlarda Ara Yüzeylerde Gerçekleşen Olaylar.....	15
2.3. Transport Tipleri.....	16
2.3.1. Tek Maddeli Transport.....	16
2.3.2. Karşılıklı Transport.....	17
2.3.3. Ortak Transport.....	17
2.4. Sıvı Membranlarda Transport Olayı.....	18
2.4.1. Taşıyıcı Transportun Temel İlkeleri.....	18
2.4.2. Transportu Etkileyen Parametreler.....	19
2.4.2.1. Membran Seçme Kriterleri.....	19
2.4.2.2. Taşıyıcı Özellikleri.....	20
2.4.2.3. Çözücü Özellikleri.....	21
2.5. Kaliksarenler.....	21
2.6. Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi (AAS).....	23
2.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	25
2.8. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM).....	26
3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	28
4. MATERYAL VE METOD	34
4.1. Materyal.....	34
4.1.1. Kullanılan Cihazlar.....	34
4.1.1.1. Analitik Hassas Terazî.....	34
4.1.1.2. Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı.....	34
4.1.1.3. pH Metre.....	34
4.1.1.4. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi.....	34
4.1.1.5. Taramalı Elektron Mikroskobu.....	35
4.1.1.6. Atomik Kuvvet Mikroskobu.....	35
4.1.1.7. Temas Açısı Ölçüm Cihazı.....	36
4.1.1.8. Deney Düzenegi.....	36
4.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler, Destekli Sıvı Membran ve Ligand.....	37
4.1.2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	37
4.1.2.2. Kullanılan Destekli Sıvı Membran.....	38
4.1.2.3. Kullanılan Taşıyıcı Ligand.....	40
4.2. Yöntem.....	40

4.2.1.Destekli Sıvı Membranların Hazırlanması ve Transport Deneyleri.....	40
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR.....	49
5.1.Seçimlilik.....	49
5.2.Optimum Sürenin Belirlenmesi.....	52
5.3.Taşıyıcı Ligand Konsantrasyonlarının Etkisi.....	54
5.4.Donör Faz Konsantrasyonlarının Etkisi.....	55
5.5.Akseptör Faz Konsantrasyonlarının Etkisi.....	57
5.6.Karıştırma Hızı Etkisi.....	59
5.7.Çözücü Etkisi.....	62
5.8.Yüzey Morfolojisi.....	66
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	69
7. KAYNAKLAR.....	72

SİMGELER ve KISALTMALAR

2-NPOE	: 2-Nitrofenil oktileter
a	: Akseptör faz
A	: Membran yüzey alanı
A⁰	: Angstrom
AAS	: Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
BLM	: Yığın sıvı membran
C	: Başlangıç konsantrasyonu
C_i	: t anındaki konsantrasyon
d	: Donör faz
ELM	: Emüsyon sıvı membran
J	: Akış hızı
k	: Hız sabiti
m	: Membran faz
nN	: Nano Newton
OLK	: Oyuk katot lambası
P	: Geçirgenlik katsayısı
pH	: Çözeltideki hidronyum iyonu molar konsantrasyonunun eksi logaritması (-log [H ⁺])
PIM	: Polimer içerikli sıvı membran
PP	: Polipropilen
ppm	: Parts per million, mg/L veya µg/mL
RF	: Geri kazanma faktörü
rpm	: Parts per million, mg/L veya µg/mL
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SLM	: Destekli sıvı membran
t	: Zaman
TEM	: Geçirmeli Elektron Mikroskobu
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü
µ	: Mikron
µm	: Mikrometre
R_a	: Akseptör fazdaki indirgenmiş metal konsantrasyonu
R_d	: Donör fazdaki indirgenmiş metal konsantrasyonu

TABLO LİSTESİ

1.1: İçme sularında müsaade edilen ve maksimum eser element konsantrasyonları.....	6
4.1: SLM deneylerinde kullanılan kimyasal maddeler ve formülleri.....	38
4.2: Celgrad 2500 PP membrana ait özellikler.....	39
4.3: Farklı derişimlerde hazırlanan Cu^{2+} metal katyonu için ölçülen absorbans değerleri.....	42
4.4: Farklı derişimlerde hazırlanan Pb^{2+} metal katyonu için ölçülen absorbans değerleri.....	43
4.5: Cu^{2+} metal katyonu için elde edilen sonuçlar.....	45
4.6: Pb^{2+} metal katyonu için elde edilen sonuçlar.....	46
4.7: Cu^{2+} ve Pb^{2+} metal katyonları için hesaplanan P ve J değerleri.....	48
5.1: Farklı metallerle gerçekleştirilen SLM deneyleri sonucu metal katyonlarına ait parametreler.....	49
5.2: Farklı taşıyıcı derişimleri için Pb^{2+} ve Cu^{2+} metal katyonlarına ait parametreler.....	54
5.3: Farklı donör faz derişimleri için Pb^{2+} ve Cu^{2+} metal katyonlarına ait parametreler.....	56
5.4: Farklı akseptör faz derişimleri için Pb^{2+} ve Cu^{2+} metal katyonlarına ait parametreler.....	58
5.5: Farklı karıştırma hızları için Pb^{2+} ve Cu^{2+} metal katyonlarına ait parametreler.....	60
5.6: Farklı çözücüler için Pb^{2+} ve Cu^{2+} metal katyonlarına ait parametreler.....	62

ŞEKİL LİSTESİ

1.1: Şematik olarak bir membranın gösterimi.....	7
2.1.a: Schulman köprüsü tipi yığın sıvı membran sistemi.....	11
2.1.b: U tipi yığın sıvı membran sistemi.....	11
2.2: Laboratuvar ölçekli emülsiyon sıvı membran sistemi.....	12
2.3: Destekli sıvı membranlar için kullanılan deney düzeneği.....	14
2.4.a-b: Çözelti-membran fazı ve ara yüzeylerde meydana gelen olayların şematik olarak gösterimi.....	15
2.5: Taşıyıcı ile tek bir A maddesinin şematik transportu.....	16
2.6: Karşılıklı transport işleminin şematik mekanizması.....	17
2.7: Ortak transport işleminin şematik mekanizması.....	18
2.8: Halkalı tetramerin eldesi ve değişik yapı modelleri.....	22
2.9: Kaliks[n]arenler.....	23
2.10: Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi genel çalışma prensibi.....	24
2.11: AFM genel çalışma prensibi.....	26
4.1.: Destekli sıvı membran transport deneylerinde kullanılan AAS cihazı görüntüsü.....	35
4.2.a: Destekli sıvı membran transport deneyleri için kullanılan deney düzeneği şeması.....	36
4.2.b: Destekli sıvı membran transport deneyleri için kullanılan deney düzeneği..	37
4.3: Celgard 2500 (PP)' nin SEM Fotoğrafı.....	39
4.4: 5,11,17,23- tetra- <i>tert</i> -butil, 25,27-bis (benzilamino etoksi)-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren.....	40
4.5: Cu ²⁺ metal katyonu için hazırlanan kalibrasyon grafiği.....	42
4.6: Pb ²⁺ metal katyonu için hazırlanan kalibrasyon grafiği.....	43
4.7: Cu ²⁺ metal katyonu için ln(C _i /C)-t kalibrasyon grafiği.....	47
4.8: Pb ²⁺ metal katyonu için ln(C _i /C)-t kalibrasyon grafiği.....	47
5.1: Farklı metallerle gerçekleştirilen SLM deneyleri sonucu %Transport-Metal grafiği.....	50
5.2: Mn ²⁺ için Akseptör faz derişimi – zaman grafiği.....	51
5.3: Ni ²⁺ için Akseptör faz derişimi – zaman grafiği.....	51
5.4: Cd ²⁺ için Akseptör faz derişimi – zaman grafiği.....	52
5.5: Ag ⁺ için Akseptör faz derişimi – zaman grafiği.....	52
5.6: Cu ²⁺ için Akseptör faz derişimi – zaman grafiği.....	53
5.7: Pb ²⁺ için akseptör faz derişimi – zaman grafiği.....	53
5.8: Pb ²⁺ ve Cu ²⁺ metal katyonları için akış hızı – zaman grafiği.....	55
5.9: Pb ²⁺ ve Cu ²⁺ metal katyonları için akış hızı – akseptör faz derişimi grafiği....	57
5.10: Pb ²⁺ ve Cu ²⁺ metal katyonları için akış hızı – akseptör faz derişimi grafiği...	59
5.11: Pb ²⁺ ve Cu ²⁺ metal katyonları için akış hızı – karıştırma hızı grafiği.....	60
5.12: Cu ²⁺ metal katyonu için farklı karıştırma hızlarında akseptör faz derişimi – zaman grafiği.....	61
5.13: Pb ²⁺ metal katyonu için farklı karıştırma hızlarında akseptör faz derişimi - zaman grafiği.....	61
5.14: Cu ²⁺ metal katyonu için farklı çözücülere ait akış hızı – çözücü grafiği.....	63
5.15: Pb ²⁺ metal katyonu için farklı çözücülere ait akış hızı – çözücü grafiği.....	64
5.16: Cu ²⁺ metal katyonu için farklı çözücülerde akseptör faz derişimi – zaman grafiği.....	64
5.17: Pb ²⁺ metal katyonu için farklı çözücülerde akseptör faz derişimi – zaman	

grafığı.....	65
5.18: Orijinal Celgard 2500 destek tabakasına ait SEM görüntüsü.....	66
5.19: Kaliksaren / Celgard 2500 / 2-NPOE destekli sıvı membrana ait SEM görüntüsü.....	66
5.20: Orijinal Celgard 2500 destek tabakasına ait AFM görüntüsü.....	67
5.21: Kaliksaren / Celgard 2500 / 2-NPOE destekli sıvı membranına ait AFM görüntüsü.....	68
5.22: Kaliksaren / Celgard 2500 / 2-NPOE destekli sıvı membranına ait Contact Angle görüntüsü.....	69

ÖZET

POLİMERİK MEMBRANLAR KULLANILARAK BAZI METALLERİN SULU ÇÖZELTİLERDEN DESTEKLİ SIVI MEMBRAN TEKNİĞİ İLE AYRILMASI

Bu çalışmada, destekli sıvı membran sisteminde taşıyıcı olarak *p-tert*-bütil kaliks[4]aren amin türevi kullanılarak Cu^{2+} ve Pb^{2+} metal katyonlarının donör fazdan akseptör faza transportu incelenmiştir. Transport verimi üzerine farklı metal katyonları, karıştırma hızları, donör ve akseptör faz konsantrasyonları, taşıyıcı derişimi, çözücü etkisi parametreleri incelenmiştir. Her bir parametre için belirli zaman aralıklarında alınan numunelerin konsantrasyon değerleri AAS cihazında tayin edilmiştir. Deneyler sonucunda akış hızı ve geçirgenlik katsayısı değerleri hesaplanmıştır. Aynı zamanda kaliksaren bağlanmış Celgard 2500 membranının yüzey morfolojisindeki değişimler SEM, AFM, Contact Angle cihazları ile karakterize edilmiştir.

Sonuç olarak kaliksaren bileşimi destekli sıvı membranlarda taşıyıcı olarak kullanılabilirdiği ve Cu^{2+} ve Pb^{2+} metal katyonlarının transportunun başarılı bir şekilde gerçekleştiği gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Destekli Sıvı Membran, Kaliksaren, Metal Taşınımı, Taşınım Kinetiği.

SUMMARY

REMOVAL OF SOME METALS FROM AQUEOUS SOLUTION USING POLYMERIC MEMBRANES BY SUPPORTED LIQUID MEMBRANE TECHNIQUE

In this study, the transport of Cu^{2+} and Pb^{2+} metal cations donor phase from acceptor phase through a SLM containing p-tert-bütıl calix[4] arene amine used as a carrier were investigated. The influences of different metal cations, stirring speeds, the donor and acceptor phase concentrations, solvent quantity, the carrier concentrations parameters examined on the transport efficiency. Concentration values of samples taken at specific intervals for each parameter were determined by using AAS techniques. As a result of the experiments the flow rate and permeability coefficient values were calculated. Moreover, Celgard 2500 membrane containing calixarene surface morphology changes have been characterized by using AFM, SEM techniques and contact angle measurements.

It is concluded; it was showed that calixarene compound can be used as carrier in SLM's for transport of Cu^{2+} and Pb^{2+} metal cation.

Key Words: Supported Liquid Membrane, Calixarene, Metal Transport, Transport Kinetics.

1. GİRİŞ

Hızlı endüstrileşmeden kaynaklanan toksik metallerin akarsulardaki artışı, dünya çapında çevresel problem haline gelmiştir (Bessbousse ve diğ. 2010). Toksik metaller; canlı bünyesine girdiği zaman zararlı olan metallerdir. Toksik metaller canlı bünyesine havadan, sudan ve özellikle de alınan besinlerden girer. Toksik metaller zamanımızda en zararlı çevre kirleticiler arasında yer alır. Metaller, toksik ve toksik olmayanlar olarak ikiye ayrılır. Toksik olanların sayısı, toksik olmayanlarınkinden daha azdır. Ayrıca, toksik olanların bir kısmı yer kabuğunda eser olarak bulunur. Bir kısmının da tuzları suda çok az çözünür. Böylece potansiyel toksik metallerin sayısı bir hayli azalmış olur.

Toksik metal zehirlenmelerini ve çevre kirliliğini önlemek için bu toksik metal iyonlarının seçimli bir şekilde ayrılması gerekmektedir. Günümüzde ayırma ve saflaştırma teknolojisi ve prosesleri oldukça fazla önem kazanmıştır. Bu nedenle çevre kirliliğine, özellikle su kirliliğine yol açan ve endüstriyel uygulamalar açısından önemli bazı metallerin ve bileşiklerin uzaklaştırılması için çeşitli teknikler kullanılmaktadır. Kimyasal çöktürme, elektrodializ, iyon değiştirme, destilasyon, ters osmoz, solvent ekstraksiyon, ultrafiltrasyon ve sıvı membranlar bu tekniklerden bazılarıdır (Patterson 1985, Neplenbroek ve diğ. 1992). Bu tekniklerin kullanıldığı ayırma ve saflaştırma proseslerinde, toksik metallerin seçimli olarak ayrılması ve uzaklaştırılması çok önemlidir (Alpoğuz, 2002).

Endüstride ve analitik kimyada, farklı türlerden meydana gelen bir kompleks karışımından bir türün ayrılması çok önemlidir. Yukarıda belirtilen ayırma ve saflaştırma tekniklerinden olan solvent ekstraksiyon prosesi, sulu çözeltilerden metal iyonlarının geri kazanılması ve ayrılmasında çok yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu metotta, organik çözücülerin nispeten fazla miktarda kullanılması ve sık sık klorlanma olması karşılaşılan problemlerdendir (Safavi ve Shams 1999). Bu nedenle günümüzde çok popüler bir bilim haline gelen membran teknolojisinin alternatif

metotlarından biri olan sıvı membran tekniği çok fazla önem kazanmıştır. Sıvı membran prosesi, tek bir adımda ekstraksiyon ve ekstrakte edilen metal iyonlarının sökülmesi proseslerinden meydana geldiği için, çözücü ihtiyacını azaltmakta ve daha ekonomik olarak gerçekleşmektedir. Bu sebepten sıvı membran prosesleri dünyadaki birçok araştırmacının ilgisini çekmekte ve çeşitli metal iyonlarının ayrılması için oldukça fazla çalışma yapılmaktadır (Hiratani ve diğ. 1997, Saito 1993, Jonsson ve Mathiassan 1992, Safavi ve Rastegarzadeh 1995, Chaudry ve diğ. 1996). Kaliksarenler, krown eterler ve kriptandtlar gibi spesifik maddelerin özellikleri ortaya çıktıkça sıvı membran transport çalışmalarına ilgi artmıştır (Izatt ve diğ. 1987). 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 çözülden, 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.

1.1. Tezin Amacı

Çalışmanın amacı; başlı başına bir ayırma yöntemi olan sıvı membran tekniklerinden destekli sıvı membran tekniğini kullanarak bazı metal katyonlarının ayrılmasını sağlamaktır. Cu^{2+} ve Pb^{2+} metal katyonlarının transport özellikleri incelenerek seçimliliğinin belirlenmesinde detaylı bir çalışma yapmak hedeflenmiştir. Ayrıca, farklı parametrelerde (seçimlilik, süre, taşıyıcı ligand, donör

faz, akseptör faz, karıştırma hızı, çözücü) transport verimliliği incelenerek birbirleri ile kıyaslama yapılması amaçlanmıştır.

1.2. Toksik Metaller

1.2.1. Kurşun

Kurşunun insan sağlığını tehdit eden bir madde olduğu uzun süredir bilinmektedir. Kurşunun zehirleyici etkisi partikül büyüklüğüne, vücuda giriş şekline ve vücut sıvısında çözünabilirliğine bağlıdır. Kurşun, sis, duman, buhar ve toz şeklinde solunum yolu, içecek, yiyecek şeklinde ağız yolu, organik bileşikler ise deri yolu ile vücuda alınmaktadır (Bütün, 2006). Organizmanın almış olduğu kurşun, idrar yolu ile dışarı atılır. Ancak atılan miktar az olduğundan böbrek ve karaciğerde birikimler olur. Ayrıca, kemik dokusuna karşı şiddetli ilgisi olduğundan birikme gösterir.

Kurşun zehirlenmesi kusmaya, kendinden geçmeye, bilinç kaybına neden olur. Kronik zehirlenme uzun süre ağız veya solunum yolu ile alınması sonucunda oluşur. Belirtileri ise yorgunluk, zayıflık, iştahsızlık, baş ağrısı, sürekli kabızlık, yağ ve ağırlık kaybı şeklinde kendini gösterir. Çok ilerlemiş zehirlenmenin belirtileri mide, bağırsak kolitleri, vücudun alt kısımlarında ağrılar ve duyarlılık, kan dolaşımı bozuklukları, anemi, titreme, eklem ve kas ağrıları, el ve kolda yavaş felçleşme ve sinir sisteminin bozulması gibi arızalardır (Bütün, 2006).

Kurşun doğada az fakat yaygın olarak bulunur. Kurşunun endüstri dışında da kullanım alanı vardır. Bu nedenle içilen suyun ve besin maddelerinin içinde az miktarda bulunur ve bu yolla insan vücuduna girer. Kurşunun çevrede yaygın olarak bulunması, biyolojik analizler yapılırken güçlük çıkarır ve kirliliği önlemek için özel önlemler alınmasını gerektirir. Toz ve duman söz konusu olduğunda partikül küçüldükçe oksitlenmesi kolaylaşır ve zehirlilik derecesi artar. Saf metal kurşun ile temas tehlikeli değildir. Buna karşın kurşun buharı ve kurşun oksit tozlarının solunması tehlikelidir.

Kurşun insan faaliyetleri için ekolojik sisteme en çok zarar veren ilk metal olma özelliğine sahiptir. Kurşun atmosfere metal ve bileşik olarak yayıldığından ve her durumda toksik özellik taşıdığından (çalışma ortamında izin verilen sınır 0,1 mg/m³) çevresel kirlilik yaratan en önemli metaldir. Kurşunun kullanım alanlarını sıralayacak olursak kurşunlu benzin, boya, teneke kutu kapakları, kurşun-kalay alaşımlı kaplar, seramik sırları, böcek ilaçları, akülerdir. Ayrıca bunların yanı sıra yiyecekler ve su da kurşun kaynağı olabilmektedir. Özellikle endüstriyel ve şehir merkezlerine yakın yerlerde yetişen yiyecekler, tahıllar, baklagiller, bahçe meyveleri ve birçok et ürünü bünyesinde normal seviyesinin üzerinde kurşun bulunmaktadır. Kurşunun vücutta absorpsiyonu çocuklarda daha yüksek olmakla beraber normalde % 5 gibi düşük bir orandadır. Bu oran dahi kalsiyum ve demir gibi birçok mineralin vücut tarafından emilimini azaltmaktadır. Kurşun bir çeşit nörotoksindir ve anormal beyin, sinir sistemi fonksiyonlarına sebep olmaktadır. Çocuklar üzerinde yapılan araştırmalarda kanda kurşun miktarı arttıkça IQ seviyesinin düştüğü tespit edilmiştir (Kahvecioğlu ve diğ. 2003, Kaya 2008).

1.2.2. Bakır

Bakırın vücudumuzdaki miktarı çok düşük de olsa, bu değer normal vücut işlevleri için son derece önemlidir. Organizmaya, bakır birçok yönden gereklidir. Öncelikle bu element birçok önemli enzimin bileşimine girmektedir. Bu sayede kanın, damarların, kırıların ve kemiklerin yapımında görev almaktadır. Bakırdan yoksun bir beslenme, zayıflık ve kan damarları ile kemiklerde narinliğe yol açar. Sinirleri saran koruyucu kılıfın oluşumu da vücuttaki bakır miktarına bağlıdır. Bakır eksikliği halinde, sinir sisteminde sinir impulslarının gereği şekilde iletilmemesine yol açan bozukluklar ortaya çıkar. Diğer bir taraftan, bakır elementi vücudumuzu güneşin zarar verici mor ötesi ışınlarından korumaktadır. Çünkü rengini koyulaştırarak deriyi mor ötesi ışınlardan koruyan melanin pigmentinin oluşmasını sağlayan enzimin bir parçasını da bakır elementi oluşturur. Bakır hemoglobinin oluşumunda da önemli rol oynamaktadır. Tat duyumuz vücutta bakır varlığına bağlıdır.

Bakırın yüksek konsantrasyonu (≥ 3 mg/kg; vücut ağırlığına göre) ise vücuda zarar vermektedir. Örneğin DNA'ya zarar vererek ur büyümesi ve dolayısıyla kanser gibi tehlikeli hastalıklara sebep olur. Yine bakır elementinin yüksek konsantrasyonu hücre tahribatına neden olur. Kandaki iyonik bakır fazlalığı zehirlenmelere kadar yol açabilmektedir (Ayvaz, 2003).

Bakır elementi hemen hemen tüm gıdalarda ve içme sularında bulunduğundan, vücudumuzda bakırın emilim ve atılımı belirli bir düzen içinde yürür. Vücuttaki bakır düzeyi, günlük beslenmedeki bakır, molibden ve sülfat dengesine bağlıdır. Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) içme sularındaki bakır derişimini 0,05-1,5 mg/L olarak belirlemiştir.

Tablo 1.1: İçme sularında müsaade edilen ve maksimum eser element konsantrasyonları

Madde	Müsaade Edilebilen Konsantrasyon (mg/L)	Maksimum Konsantrasyon (mg/L)
Pb	-	0,05
Se	-	0,01
As³⁺	-	0,05
Cr⁶⁺	-	0,20
CN⁻	-	0,01
F⁻	1,00	1,50
Fe	0,30	1,00
Mn	0,10	0,50
Cu	1,00	1,50
Zn	5,00	1,00

Suda bulunan ağır metal iyonları çok düşük derişimlerde bile insanlara, hayvanlara, bitkilere ve diğer canlı organizmalara zarar verecek niteliktedir. Ağır metal iyonları, biyolojik yıkıma uğramadıklarından insan ve hayvan metabolizmasında zararsız son ürünlere dnşemezler ve vücutta birikerek organizma için büyük tehlike oluştururlar. Ayrıca metallerin büyük kısmı biyolojik ortamda birikim göstermektedir. Bu birikim bir tek metal için besin zincirinin değişik kademelerinde farklı zenginleştirme faktörüyle kendini gösterir. Kirlenme açısından düşünüldüğünde ise ortamlarda ve oradan geçtikleri canlı bünyesinde yoğunlaşan bu

elementler etkili dozlarda bulduklarında ciddi hastalıklara hatta ölümlere yol açabilen zehirli maddelerdir.

Çevre kirliliğini önlemek ve ağır metal zehirlenmelerini engellemek için toksik metal iyonlarının seçimli bir şekilde ayrılması gerekmektedir. Destekli sıvı membran sistemi, ekstraksiyon ve sıyırma yeteneklerinden dolayı metal iyonlarının sulu sistemlerden ayırmak ve geri kazanmak için uygun bir metottur.

1.3. Membranların Tanımı ve Çeşitleri

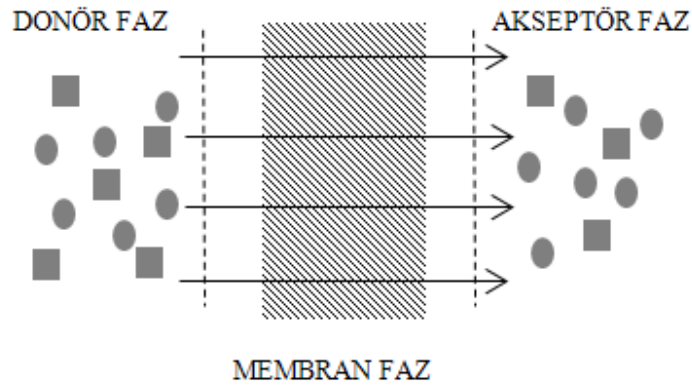
Membranlar; İki farklı ortamın arasında bulunan, sürücü kuvvet etkisiyle, kendisiyle etkileşen türlerden bir kısmını geçiren, bir kısmını tutan, seçici ve geçirici ince bariyerlerdir.

Membranlar genel olarak:

- Katı membranlar
- Sıvı membranlar
- Gaz membranlar

sınıflarına ayrılırlar.

Şematik olarak bir membranın gösterimi Şekil 1.1' de verilmiştir.



Şekil 1.1: Şematik olarak bir membranın gösterimi

Şekil 1.1 'deki Donör faz; ayrımı yapılacak türü içeren eden faz, akseptör faz; ayrımı yapılan türün bulunduğu fazdır. Membran faz ise; dönör 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).

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

2. SIVI MEMBRANLAR

Sıvı membranlar üzerine ilk araştırmalar 1902 yılında Nerst ve Riesafelt tarafından yapılmıştır. Sıvı membran prosesinin esası; iki homojen ve birbiri 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).

Bir maddenin, belirli pH ve konsantrasyondaki sıvı bir çözeltiden 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 çözünmüş herhangi bir bileşikten oluşan organik çözelti membran faz olarak ve membran fazındaki bileşik ise taşıyıcı olarak isimlendirilmektedir. Genellikle taşıyıcı olarak makromoleküler bileşikler kullanılmaktadır (Kaya, 2008). Bu bileşikler halkalı bir yapıya sahip olduklarından dolayı metaller ve tuzları ile kolay kompleks yapma özelliğine sahiptir. Kaliksarenler, crown eterler, kriptandlar gibi spesifik maddelerin özellikleri açığa çıktıkça sıvı membran transport çalışmalarına ilgi artmıştır (İzatt ve diğer. 1987).

Sıvı membranlar son derece seçimli, verimli olmaları ve spesifik moleküllerin ayrılması için taşıyıcıların kullanılması sebebiyle önem kazanmaktadır. Genel olarak sıvı membranlar;

- Metal ekstraksiyonu
- Atık su arıtımı
- Biyokimya ve biyotıp uygulamaları
- Kandan toksinlerin giderilmesi
- Aşırı dozda alınan ilaçların acil tedavisi
- Kronik üre tedavisinde kullanılır (Karamızrak, 2011).

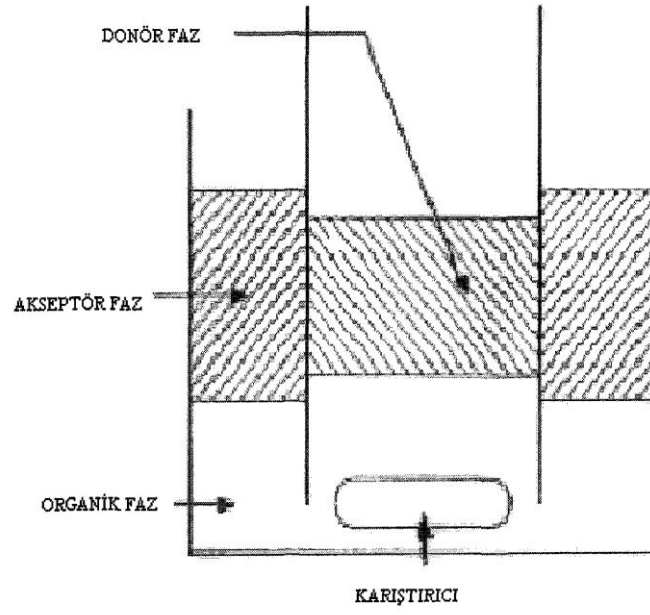
2.1. Sıvı Membran Tipleri

Sıvı membranlar dört ana gruba ayrılmaktadır.

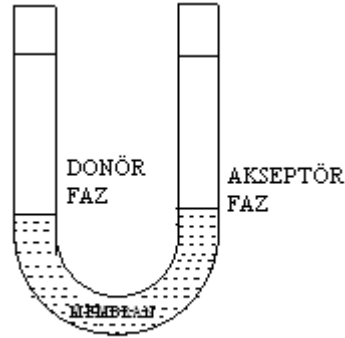
- a) Yığın Sıvı Membranlar (BLM)
- b) Emülsiyon Sıvı Membranlar (ELM)
- c) Destekli Sıvı Membranlar (SLM)
- d) Polimer İçerikli Sıvı Membranlar (PIM)

2.1.1. Yığın Sıvı Membranlar (BLM)

Yığın sıvı membranlar, iki sulu faz ve bu fazları ayıran uygun bir organik çözücüde çözülmüş taşıyıcı içeren organik fazdan ibarettir. 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. Yığın sıvı membranlarda en çok tercih edilen deney sistemi U şeklinde olanıdır. U tüpünün tabanına organik faz yerleştirilir ve iki koldan donör ve akseptör sulu fazları ilave edilir. Bu sistemde hem sıvı faz hem de organik faz ayrı ayrı ya da her ikisi aynı anda karıştırılabilmektedir. U tipi deney sisteminde yüksek hızlarda karıştırma yapılabilir (Fyles, 1985). Yığın sıvı membranlarda kullanılan diğer bir sistem düz bir bariyer ile merkezden bölünmüş, silindirik bir hücreden ibaret olan Schulman köprüsüdür (Osa ve Atwood 1991, Ma ve diğ. 2002).



Şekil 2.1.a: Schulman köprüsü tipi yığın sıvı membran sistemi

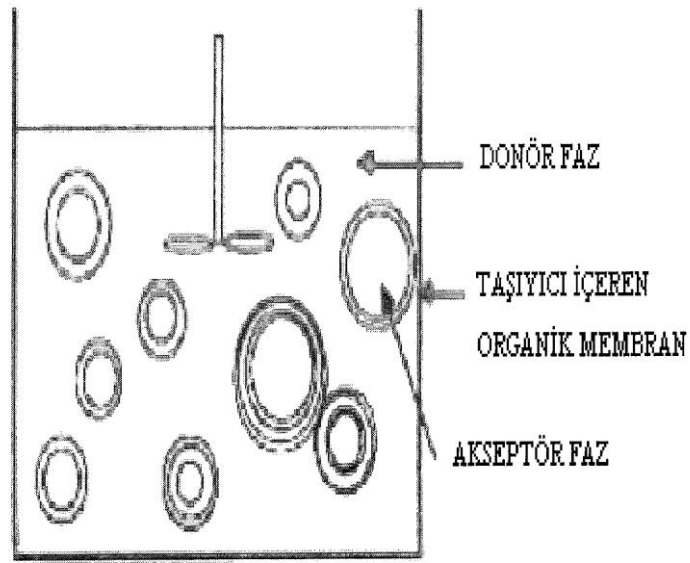


Şekil 2.1.b: U tipi yığın sıvı membran sistemi

2.1.2. Emülsiyon Sıvı Membranlar (ELM)

Emülsiyon sıvı membranlar, 1968 yılında Li tarafından icat edilmiştir. Emülsiyon sıvı membranlar, çok yüksek ara yüzey alanına sahip ve endüstriyel uygulamaları sınırlı olan membranlardır. Membran, üçlü su-yağ-su ya da yağ-su-yağ sistemlerinde organik faz olarak bulunmaktadır. Membran kalınlığının düşük, damlacık alanının fazla olması sebebiyle gözlenen akış yüksektir (Osa ve Atwood,

1991, Koyuncu 2005). Emülsiyon sıvı membranlardaki en büyük problem membran kararsızlığıdır. Emülsiyon kararlılığı ve diğer etkenler (besleme ve su çözeltilerinin emilimi, ikinci emilim ve fizikokimyasal parametrelerin kontrol gereksinimi) nedeniyle kullanımı yaygın değildir (Boyadzhiev 1990, Xuan-cai ve Fu-quan 1991). Emülsiyon sıvı membranların bu dezavantajları nedeniyle son yıllarda yapılan çalışmalar daha çok yığın ve destekli sıvı membranlar üzerine yoğunlaşmıştır (Szapowska, 1996).



Şekil 2.2: Laboratuvar ölçekli emülsiyon sıvı membran sistemi

2.1.3. Destekli Sıvı Membranlar (SLM)

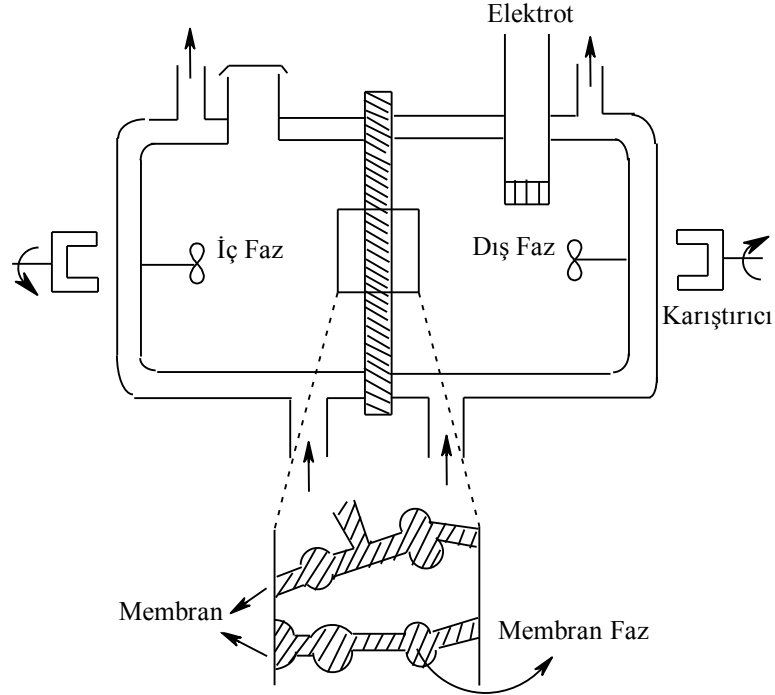
Destekli sıvı membranlarda (SLM) organik bir çözücü, donör ve akseptör fazları ayıran inert bir destek maddesinin gözeneklerine immobilize edilir (Danesi, 1984). Destek maddesi olarak; mikroporöz teflon, polipropilen, polisülfon vb. maddeler kullanılmaktadır (Visser ve diğ. 1994). Organik sıvı, mikrogözenekli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

karişmayacak niteliktedir. Taşınacak madde 6nce organik membran fazına, sonra da aksept6r faza taşınır. Y6r6t6c6 g6ç don6r ve aksept6r fazlardaki konsantrasyon farkıdır. Fazlar arasındaki konsantrasyon farkının oluşabilmesi için taşınan maddenin don6r fazda non-iyonik, aksept6r fazda iyonik olması gerekir. Madde b6ylece tersinmez olarak aksept6r faza transport edilebilir. Bu durumu sağlamanın en kolay yolu fazlardaki pH'ın ayarlanmasıdır (J6nsson ve diğ. 2003).

Destekli sıvı membranlarda, belirli bileşenlerin seçimli transportu için seçilen taşıyıcı aşağıdaki 6zellikleri taşımalıdır:

- evrimde uzun s6re kimyasal stabilitesini korumalı,
- Sulu fazlar ile em6lsiyon oluşturmamalı,
- Metal y6kleme kapasitesi y6ksek olmalı,
- Metali b6nyesine kolay almalı,
- Metali kolay salıvermeli,
- Sudaki 6z6n6rl6ę6 d6ř6k olmalıdır.

Destekli sıvı membranlarda, end6striyel uygulamalar açısından en 6nemli problem sulu fazlar arasına yerleştirilen membran 6z6c6s6n6n kaybıdır (Danesi, 1984). Membranın kısa 6m6rl6 olması da uygulamada yaşanan problemlerdendir.



Şekil 2.3: Destekli sıvı membranlar için kullanılan deney düzeneği

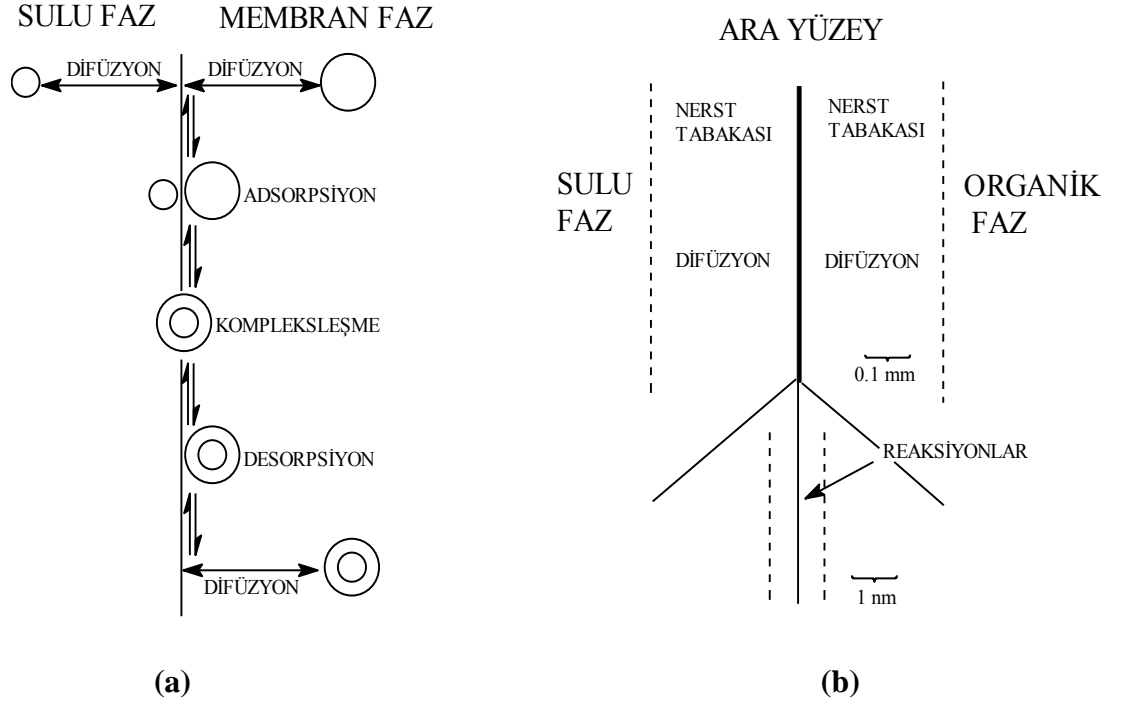
2.1.4. Polimer İçerikli Sıvı Membranlar (PIM)

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-nitrofenil oktil eter (o-NPOE), o-nitrofenil pentil 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).

2.2. Sıvı Membranlarda Ara Yüzeylerde Gerçekleşen Olaylar

Çözelti-membran ara yüzeyinin özellikleri ve bu ara yüzeylerde meydana gelen reaksiyonlar Şekil 2.4.a-b'de gösterilmektedir.



Şekil 2.4.a-b: Çözelti-membran fazı ve ara yüzeylerde meydana gelen olayların şematik olarak gösterimi

Şekil 2.4.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 difüzyonlanmaktadır. Spesifik adsorpsiyon basamakları ve kompleksleşme reaksiyonları ile birbirini takip etmektedir. Desorpsiyon ise karıştırılan organik faz içindeki sınır tabakası boyunca difüzyon ile devam etmekte ve böylece ekstraksiyon işlemi tamamlanmış olur. Şekil 2.4.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 filmde, 0.1 mm ve 1 nm olarak gösterilmiştir. 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).

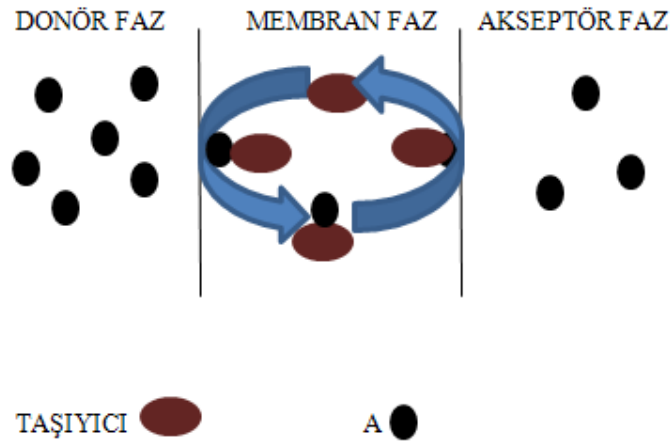
2.3. Transport Tipleri

Transport olayı genel olarak taşınan grubun yapısına göre üç tiptir. Bunlar;

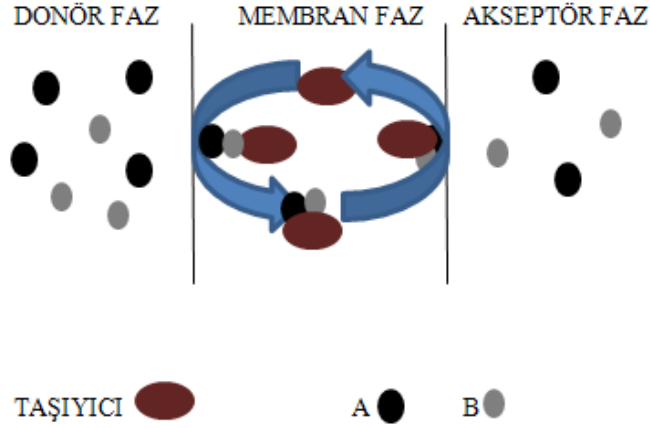
- a) Tek Maddeli Transport
- b) Karşılıklı Transport
- c) Ortak Transport

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 difüzlenererek, akseptör fazda kompleks çözünerek A maddesinin akseptör faza taşınması sağlanmaktadır. Proses, Şekil 2.5’de şematik olarak verilmiştir. Kompleks, donör ve akseptör fazlardan difüzyon yoluyla iki sınır tabakası halinde ayrılmıştır. Bu proses, A maddesinin konsantrasyon değişimi ile yürütülmektedir (Kaya, 2008).



Şekil 2.5: Taşıyıcı ile tek bir A maddesinin şematik transport



Şekil 2.7: Ortak transport işleminin şematik mekanizması

2.4. Sıvı Membranlarda Transport Olayı

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). 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).

- 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.

2.4.2. Transportu Etkileyen Parametreler

Kolaylaştırılmış transportta taşınmayı etkileyen faktörler şunlardır:

1. Membran Özellikleri
2. Taşıyıcı Özellikleri
3. Çözücü Özellikleri

2.4.2.1. Membran Seçme Kriterleri

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).

2.4.2.2. 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 yanısıra, 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 korozyona sahip olması
- Endüstriyel uygulamalar için makul fiyatlarda olması (Kislik, 2010).

2.4.2.3. Çözücü Özellikleri

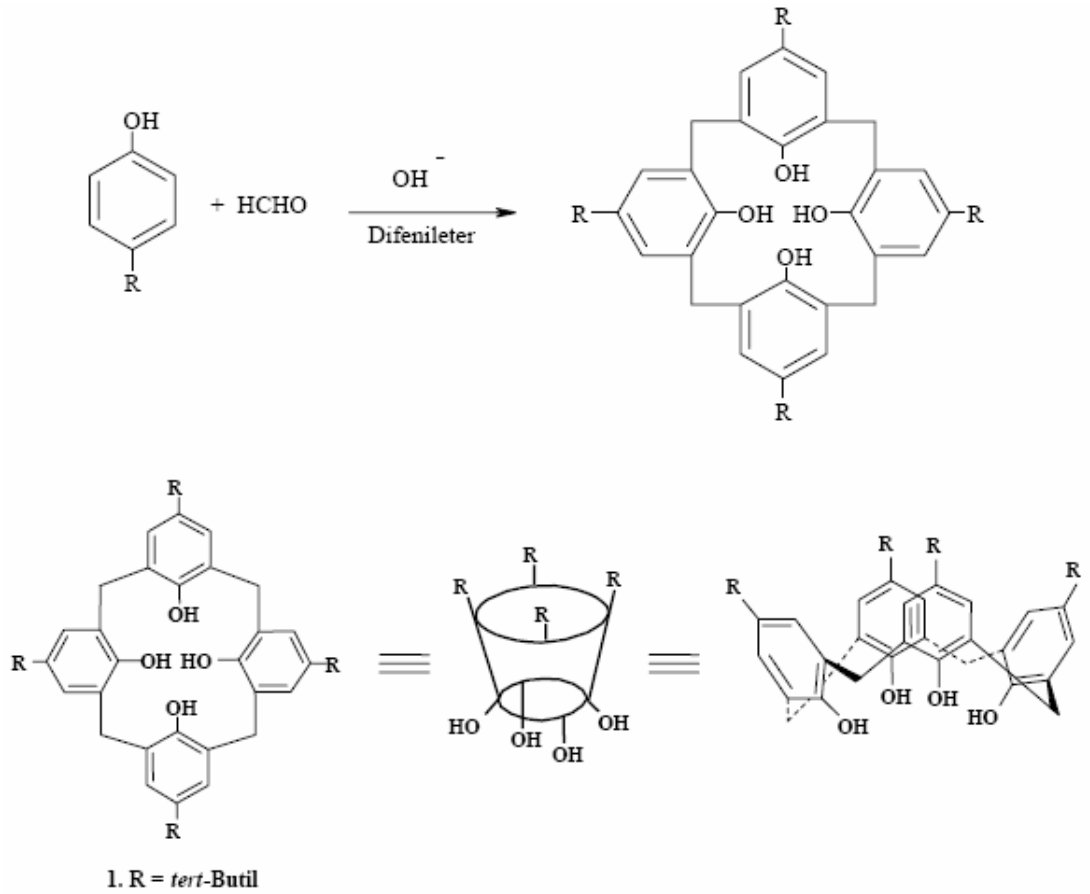
Sıvı membran sistemlerinde kullanılan taşıyıcıların ve taşıyıcı komplekslerinin organik bir çözücüde çözünmesi gerekir. Bu sistemlerde taşınma oranları, seçicilikleri, sistemin çalışması ve verimi açısından kullanılan çözücüye büyük oranda bağlıdır. Viskozite, polarite gibi çözücü karakteristikleri sıvı 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 (Kirgios ve diğ. 1994).

2.5. Kaliksarenler

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

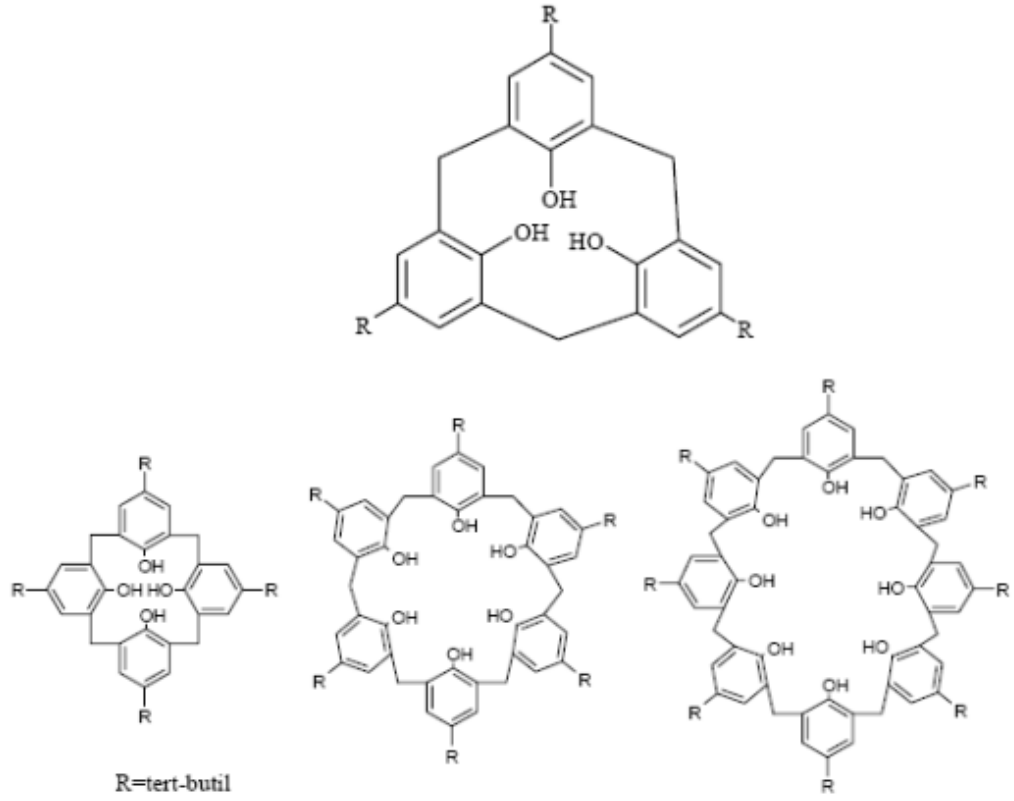
Kaliksarenler, halkalı bir yapıya sahip olması ve boşluklu olmaları sayesinde organik moleküller ve metal katyonları ile kompleks yapmak suretiyle taşıma özelliğine sahiptir. Kaliksarenlerin iyon değiştiriciler olarak kullanım alanlarının bulunması yanında son yıllarda polimer destekli kaliksarenlerin 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, Reichwein-Buitenhuys ve diğ. 1995, Casnati ve diğ. 1995, Vural ve Ersöz 1996, Kim ve diğ. 2001, Alpoguz 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 2.8: 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).



Şekil 2.9: Kaliks[n]arenler

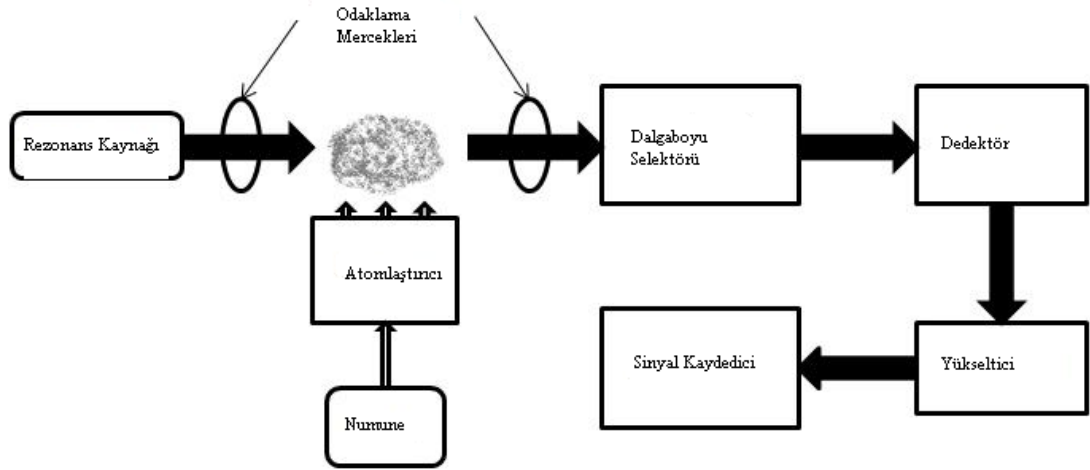
Kaliksarenlerin en yaygın olanı tetramer, heksamer ve oktamer olanlardır. Aynı zamanda 9-20 aril halkası içeren çok daha büyük hacimli kaliksarenler izole edilmiş ve yapıları aydınlatılmıştır (Leverd ve diğ. 2000, Şener 2004).

2.6. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS)

Atomik absorpsiyon spektroskopisi yüksek sıcaklıkta gaz halinde bulunan element atomlarının elektromanyetik ışınları absorplamasını esas alan bir yöntemdir. Bir elementin atomik absorpsiyon spektroskopisiyle analizini yapmak için o

elementin önce nötral hale, sonra atomik buhar haline gelmesi gerekmektedir. Daha sonra buhar halindeki elementin, kaynaktan gelen elektromanyetik ışın demetiyle etkileşmesi gerekir. Atomik spektroskopi teknikleri içerisinde atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), 1950'lerden beri seçiciliği, basitliği ve kolaylığından dolayı en yaygın kullanılan tekniklerden biridir. AAS; jeolojik, biyolojik, metalurjik, cam, çimento, yağ, sediment, farmakolojik ve atmosferik örnekler gibi çok geniş bir örnek spektruma sahip eser metal tayininde sıklıkla kullanılmaktadır.

Atomik absorpsiyon spektrometresi ışın kaynağı, atomlaştırıcı, monokromatör, dedektör ve kayıt sisteminden oluşmaktadır.



Şekil 2.10: Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi genel çalışma prensibi

AAS de ışık kaynaklarının görevi numunedeki atomların absorplayacağı dalga boyundaki ışınları yaymaktır. Elementler çok dar dalga boyu aralığında ($\sim 0,002$ nm) absorpsiyon yaparlar. Bu nedenle absorpsiyon hattından daha dar emisyon hattı veren bir kaynak kullanılmalıdır. Hidrojen ve tungsten lambası gibi sürekli ışın kaynağı kullanılmasıyla ölçülen absorpsiyon çok küçük olur. Çünkü sürekli ışık kaynakları belli bir aralıkta her dalga boyunda ışın yayarlar.

En yaygın olarak kullanılan ışık kaynağı; oyuk katot lambasıdır. Oyuk katot lambaları; düşük basınçta (birkaç mmHg) neon veya argon gibi bir asal gazla doldurulmuş silindir biçiminde lambalardır. Bunlarda kullanılan katot analiz elementinden yapılmıştır. Anot ise tungsten veya nikelidir. Anot ile katot arasında 100-

400V gerilim uygulandığında asal gaz iyonlaşır. Böylece ortamda iyonlar ve elektronlar oluşur. Bu iyonlar katoda çarparak yüzeydeki metal atomlarını koparır ve uyarırlar. Uyarılan atomlar, temel enerji seviyesine dönerken katot elementine özgü dalgaboyunda ışımaya yaparlar.

AAS'nin dezavantajı her element için ayrı bir OKL gerektirmesidir. Birden fazla elementi aynı anda tayin edebilmek için incelenecek elementlerin alaşımlarını içeren lambalar tasarlanmıştır.

2.7. Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM)

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

Yüzey incelemeleri için örnek üzerine gönderilen hızlandırılmış elektronlar örnek tarafından saçılırlar. Elektron akışının sürekli olması için incelenecek cismin iletken hale getirilmesi gerekir. Bunun için cisim 20-1000 nm kalınlıkta Altın (Au) ve Palladyum (Pd) ile kaplanması gerekir (Ergün ve Yenisey, 2006).

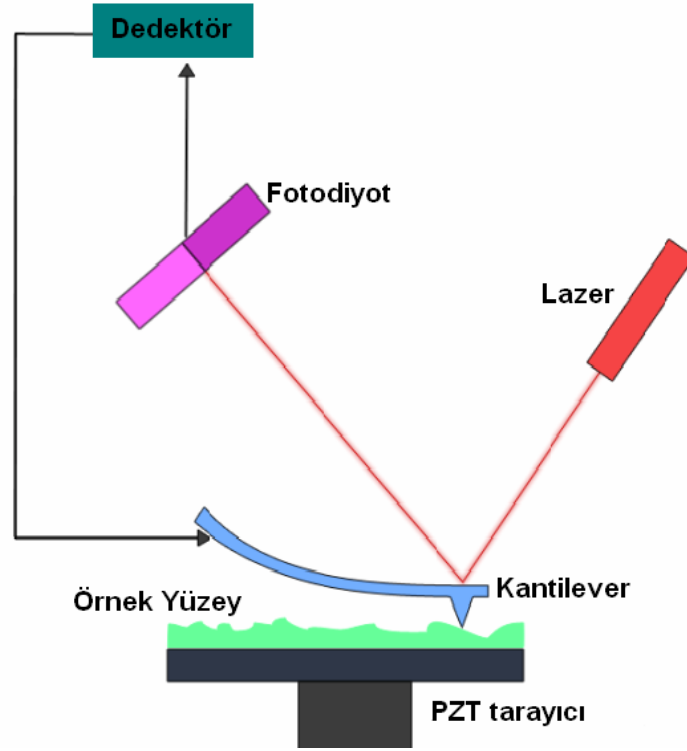
Taramalı Elektron Mikroskobu Optik Kolon, Numune Hücresi ve Görüntüleme Sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır. Optik kolon kısmında; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için 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, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır.

2.8. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

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

Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) yüzey topografisini angstrom (Å) mertebesinde 100 mikrona (μ) kadar görüntüleyebilen bir yeni kuşak mikroskoptur. Bu cihaz ile moleküllerarası nN boyutlarında kuvvetlerin ölçülmesi mümkün olmaktadır. Mikroskop olarak en önemli avantajı, özel bir hazırlama işlemi uygulamadan örneklerin doğrudan ve hemen hemen her ortamda görüntülenebilmesidir (Binnig 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 2.11: AFM genel çalışma prensibi

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

3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

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

Yang ve diğ. (1997), membran hazırlama tekniklerinin destekli sıvı membranların ömrüne olan etkisini incelemiştir. Membran destek tabakası olarak Celgard 2500, taşıyıcı olarak LIX-84 kullanmışlardır. Membranlar, organik çözücü olmaksızın oda koşullarında kurutularak kuru yüzey olarak hazırlanmış; alışlagelmiş destekli sıvı membran ile hazırlanan membranlarla kıyaslandığında daha kararlı olduğu gözlenmiştir. Bu membranlarla Cu(II) iyonu taşınması yapıldığında başlangıçta kuru yüzeyli destekli sıvı membranların ıslak yüzeyliyle yakın akış değeri gösterdiği belirtilmiştir. Bu durum 100 saat sonunda kuru yüzeyli destekli sıvı membran için 2-4 kat artmıştır. 50 saat sonunda kuru yüzeyli destekli sıvı membran, membran sıvısının % 10 unu kaybederken ıslak yüzeyli destekli sıvı membran, membran sıvısının % 50'sini kaybetmiştir.

Gholivand ve Khorsondipoor (2000), taşıyıcı olarak N-etil-2-aminosiklopenten-1-ditiyokarboksilik asit kullanarak Cu(II) iyonunun bir sıvı membran sisteminde seçimli olarak transportunu gerçekleştirmişlerdir. Çalışmalarında metil tiyosiyanat tuzlarını kullanmışlar ve optimum pH'ı 1.5 civarında tutarak bir saatlik bir periyot sırasında Cu(II) iyonunun % 100'ünün transportunu gerçekleştirmeyi başarmışlardır. Sonuç olarak, Cu(II) iyonunu, Mg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Pd^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Sn^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} ve

Ag^+ gibi diğerkatyonları içeren sulu çözeltilerden seçimli ve verimli olarak ayırmayı başarmışlardır.

Alpoğuz ve diğ. (2002), taşıyıcı olarak kaliks[4]aren türevleri içeren sıvı membrandan Hg^{2+} , Pb^{2+} , Na^+ gibi metallerin taşınımını araştırmışlardır. Ardışık tersinmez reaksiyonlarla kinetik parametreler çalışılmış, CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 gibi çözücüler denenerek çözücü etkisi çalışılmıştır. Nitril türevleri için $\text{Hg}(\text{II})$ iyonlarının taşınma oranlarının Na^+ ve Pb^{2+} 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 $\text{CH}_2\text{Cl}_2 > \text{CHCl}_3 > \text{CCl}_4$ 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 seçimlilik 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. Destekli sıvı membran sistemi, sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi ile atık sudan Cu^{2+} taşınmasını belirlemek amacıyla kullanılmıştır. (2H5DBA) kullanılarak yapılan Cu^{2+} ekstraksiyonunun kinetik çalışmaları kompleksleşme reaksiyonunun hızlı olduğunu göstermiştir. Farklı taşıyıcı konsantrasyonlarında yapılan transport çalışmaları ile (10 %, 30 %, 50 % (v/v)) SLM performansının taşıyıcı derişimi ile arttığı tespit edilmiştir. Optimum koşullarda yürütülen (50 % (v/v), besleme çözeltisi pH:5, alıcı çözelti pH:2,2) yapılan SLM deneyi sonucunda 50 mg/L besleme çözeltisi konsantrasyonunda, besleme ve alıcı çözeltilerinde ölçülen Cu^{2+} konsantrasyonları sırasıyla 2,0 ve 47,0 mg/L bulunmuştur. Besleme fazındaki Cu^{2+} konsantrasyon verilerine göre akışlar hesaplanmıştır. Akışlar ile de Cu^{2+} iyonunun SLM'deki kinetik seçimliliği hesaplanmıştır. Daha önce yapılmış olan Ni^{2+} , Zn^{2+} ve Mn^{2+} (sırasıyla 37,4, 48,2, 42,1) deneyleri ile besleme fazı konsantrasyonunda ölçülen değerlerle kıyaslanmıştır. 2H5DBA ve D2EHPA taşıyıcıları, optimum taşıyıcı konsantrasyonunda yapılan çalışmalar sonucunda birbiri ile kıyaslandığında 2H5DBA'nın daha düşük akış hızına sahip olduğu belirlenmiştir.

Shamsipur ve diğ. (2006) yaptıkları çalışmada Ag(I) ve Hg(II) iyonlarını seyreltik besleme çözeltilerinden eşzamanlı olarak ayırmak için destekli sıvı membran sistemini kullanmışlardır. SLM sistemi iki membranlı üç bölmeli bir sistemdir. İki mikro gözenekli polipropilen destekli sıvı membran 1,10-fenantrolin alt birimi (PhenS₂O) ve tetratiya-12-taç-4 (TT12C4) içeren N/O/S- donör makrocycle aza-tiyoeter taç ile kaplanmıştır. PhenS₂O ve TT12C4 sırasıyla Ag(I) ve Hg(II)'nin seçici transportu için kullanılmıştır. PhenS₂O ile kaplanan membran birinci ve ikinci hücre arasına; TT12C4 ile kaplanan membran ikinci ve üçüncü hücre arasına yerleştirilmiştir. Bu iki hücrenin birlikte optimum koşullar altında kullanılması Ag(I) ve Hg(II) iyonlarını ve diğer girişim yapan iyonları içeren $1,0 \times 10^{-3}$ M pikrik asit besleme çözeltisinden bu iyonların alıcı faza taşınımını mümkün kılmıştır. Sodyum tiyosülfat(0,04 M) ve EDTA disodyum tuzu (0,025 M) sırasıyla Ag(I) ve Hg(II) iyonları için alıcı faz olarak kullanılmıştır. Besleme çözeltisi ortadaki bölmeye yerleştirilmiştir. Çözücü olarak NPOE kullanılmıştır. Alıcı faza taşınan gümüş(I) ve Hg(II) iyonları ICP-AES ile tayin edilmiştir. Ag(I) ve Hg(II) iyonlarını içeren besleme çözeltisine nitrat, perklorat ve pikrik asit ilave edilmiş Ag(I) ve Hg(II) iyonlarının taşınmasının besleme çözeltisinde pikrik asit bulunduğu durumda en yüksek değerine ulaştığı gözlenmiştir. Bunun sebebi polarlaşabilen ve zayıf bir şekilde hidrate olan pikrat iyonlarının metal iyon-nötral ligand komplekslerin inorganik iyonlara göre taşıma oranlarının daha fazla olması ile açıklanmıştır. Besleme fazında kullanılan pikrik asidin derişiminin taşınmaya etkisi araştırılmış ve besleme fazındaki pikrik asit derişiminin artmasıyla taşınmanın arttığı belirlenmiştir. Taşıyıcı konsantrasyonunun artması ile de aynı durum sözkonusu olmuştur. Ag(I) ve Hg(II) iyonlarının taşınmasının en iyi sonuç verdiği pH'lar bu iyonlar için sırasıyla 6,5 ve 6 olarak bulunmuştur.

Alpoğuz ve diğ. (2005), kaliksaren taşıyıcısı içeren destekli sıvı membranlar ile Hg(II) taşınımını araştırmıştır. Destek tabakası olarak Celgard 2400 ve Celgard 2500 kullanmıştır. Hg(II) iyonunun geçirgenlik katsayılarını Hg(NO₃)₂ ve HgCl₂ tuzları ve ksilen, kloroform, ve o-NPOE gibi çeşitli 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 belirtmiştir.

Reyes-Aguilera ve diğ. (2008), destekli sıvı membran kullanarak Bi(III)'ün 2M H₂SO₄/0,5 M HCl çözeltilerinden ekstraksiyonunu amaçlamışlardır. SLM'ler kerosen ile sulandırılmış ekstranta destek tabakalarının atılması ve 2 saat bu organik çözücüde emdirilmesiyle hazırlanmıştır. Ekstraktant olarak tri-n-fosfin oksit (Cyanex 921) kullanılmıştır. Destek tabakası olarak hidrofobik PVDF ve polieter sülfon (PES) kullanılmıştır. İlk olarak, organik faza ekstrakte edilen Bi(III)/Cyanex 921'in doğası eğim metoduyla belirlenmiştir. Bi(III)'ün Cyanex 921'in 2 molekülü ile reaksiyona girdiği bulunmuştur. SLM sistemi tarafından Bi(III)'ün geri kazanımını tespit etmek amacıyla destek tabakası, besleme çözeltisi, alıcı çözeltinin doğası ve organik fazdaki taşıyıcı(ekstraktant) konsantrasyonu gibi parametreler incelenmiştir. Çözücü olarak kerosen kullanılmıştır. Sonuçlar Cyanex 921'in kerosende çözündüğünü ve Bi(III)'ün H₂SO₄ ortamından ekstrakte edilmediğini göstermiştir. Besleme çözeltisine HCl ilave edildiği durumda 0,5 M HCl konsantrasyonunda Bi(III) ekstraksiyonu artmıştır. HCl konsantrasyonunun daha yüksek olduğu durumda ise Bi(III) ekstraksiyonunun azaldığı belirtilmiştir. Taşıyıcı konsantrasyonunun maksimum olduğu durumda (0,3M) Bi(III)'ün ekstraksiyonu da artmıştır. Alıcı fazda H₂O ve 0,2 M H₂SO₄'ün bulunduğu durumlarda ise sadece H₂SO₄'ün Bi(III) taşınımında etkili olduğu görülmüştür. Alevli atomik absorpsiyon yöntemiyle Bi(III) iyonları tayin edilmiştir.

Kaya (2008) sıvı membran sisteminde taşıyıcı olarak p-tert-bütül kaliks[4]aren amin türevi kullanılarak dikromat halindeki Cr⁶⁺ 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 Cr⁶⁺ metal katyonunun Cu²⁺, Hg²⁺, Ag⁺ ve Pb²⁺ metal katyonlarına göre seçimli olduğu tespit edilmiştir. Farklı sıcaklıklardaki transport deneylerinin sonucu olarak; aktivasyon enerjileri p-tert-bütül kaliks[4]aren amin türevi bileşiği için kompleksleşme ve dekompleksleşme reaksiyonları için sırasıyla -5.94 kJ/mol ve -12.51 kJ/mol olarak

bulmuşlardır. Sonuç olarak, p-tert-bütül kaliks[4]aren amin türevinin yığın sıvı membranlarda Cr^{6+} transportu için iyi bir taşıyıcı olduğunu gösterilmiştir.

Tor ve diğ. (2009) di-(2-etilhekzil) fosforik asit (DEHPA)'i taşıyıcı olarak kullanıp polimer içeren membran (PIM) hazırlayarak Cr(III) taşınmasını çalışmışlardır. İlk olarak FTIR ve AFM teknikleri ile ve temas açılı ölçümleri ile membranın yapısı aydınlatılmıştır. Deneyle, besleme fazı derişiminin, alıcı faz derişiminin, membrandaki DEHPA derişiminin, Cr(III) taşınmasına etkisini incelemek amacıyla yapılmıştır. DEHPA konsantrasyonu 0,25 M'dan 0,5 M'a kadar farklı derişimlerde değıştirilerek yapılan Cr(III) taşınma deneyleleri sonucunda en iyi sonuç 0,4 M'da alınmıştır. Ayrıca besleme fazı derişimi ve alıcı faz derişiminin artırılmasıyla Cr(III) transportunda artış görülmüştür. PIM membranda görülen Cr(III), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının birbiriyle yarışan transportunda Cr(III)~Cu(II)>Ni(II) olduğı belirlenmiştir. PIM ile destekli sıvı membran (SLM) ve aktive edilmiş kompozit membran (ACM) aynı deney koşullarında kıyaslanmış, sonuç olarak PIM'in SLM ve ACM'ye göre daha düşük akış hızına sahip olduğı tespit edilmiştir. Fakat uzun süreli deneylelerde PIM ile SLM'nin birbirine yakın akış hızında olduğı belirlenmiştir.

Ulewicz ve diğ. (2009) yaptıkları çalışmada imidazol azothia taç eterlerle katkılandırılmış selüloz triasetat membranlar ile Pb(II)'nin seçiciliğini araştırmışlardır. Bu amaçla polimer içeren membranlar (PIM) 18 üyeli azotiyo taç eter (1), 21 üyeli azotiyo taç eter (2) ve fenilimidazol azotiyo taç (3) ile katkılandırılarak hazırlanmış bu membranlarla ve Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının sulu nitrat besleme fazından kolaylaştırılmış transportu yapılmıştır. Her 3 membranda da Pb(II)'nin transport seçiciliğı fazladır. Pb(II) iyonlarının başlangıçtaki akış değeri fenilimidazol azotiyo taç ile katkılandırılan PIM membranda daha yüksektir. Bu membran için Pb(II)/Cd(II) ve Pb(II)/Zn(II) seçicilik katsayıları sırasıyla 105,4 ve 19,5 bulunmuştur. Sonuçlar hidrofilyl-lipofilyl denge (HLB) teorisine dayandırılmıştır. Pb(II) ve Zn(II) iyonlarının başlangıçtaki akışlarının düşmesi imidazol azotiyo taç eterlerin hidrofilyl-lipofilyl denge değerylerinin 3>2>1 şeklinde olmasından kaynaklanmaktadır. Selüloz triasetat azotiyo taç eter membranlar temassız atomik güç mikroskobu ile karakterize edilmiştir. Analizler, polimer içerikli

membranlarda (PIM) homojen dokunun olduğunu ve gözeneklerin tek düze dağılımda bulunduğunu göstermiştir. Azotiyo taç eter taşıyıcısı ile katkılandırılan PIM'lerin pürüzlülüğünün bu membranların molar iç hacimlerinin artmasıyla düştüğünü belirtmişlerdir. Alıcı faz olarak 1,0 M HCl çözeltisi kullanılmıştır. Alıcı fazda HNO₃ kullanıldığı durumda membranlarda ufalanma ve sertleşme meydana gelmiştir.

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

4. MATERYAL VE METOD

4.1. MATERYAL

4.1.1. Kullanılan Cihazlar

Kaliksaren kullanarak hazırlanan destekli sıvı membranların morfolojik yapıları Selçuk Üniversitesi Ar-Ge merkezinde bulunan SEM, AFM ve Contact Angle cihazları ile aydınlatılmıştır. Deneyler süresince belli zaman aralıklarında alınan numunelerin ölçümleri ise Pamukkale Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan AAS cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

4.1.1.1. Analitik Hassas Terazî

Ölçümlerde RADWAG AS 220/C/2 cihazı kullanılmıştır.

4.1.1.2. Isıtıcı Manyetik Karıştırıcı

Destekli sıvı membran çalışmalarında Yellow Line MST basic cihazı kullanılmıştır.

4.1.1.3. pH Metre

pH ölçümlerinde Thermo Orion 330 pH / İyon analiz cihazı kullanılmıştır.

4.1.1.4. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS)

Belirli zaman aralıklarında besleme fazından alıcı faza taşınan metal iyon derişimleri Perkin Elmer Model AAnalyst 200 atomik absorpsiyon spektrometresi cihazı ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.1: Destekli sıvı membran transport deneylerinde kullanılan AAS cihazı görüntüsü

4.1.1.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Deneylede kullanılan destekli sıvı membranın SEM ölçümleri Zeiss LS-10 taramalı elektron mikroskobu ile yapılmıştır. Deneylede kullanılan tüm membranların SEM fotoğrafları alınmadan önce üzerleri altın ile kaplanmıştır. Bu işlem yapılarak membranların zarar görmesi engellenmiştir.

4.1.1.6. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

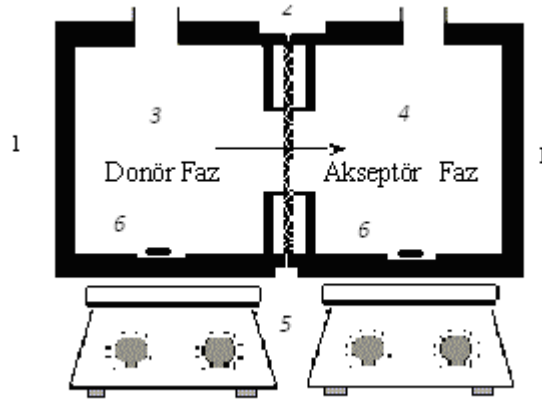
Orijinal destek tabakalarının ve kaliksaren ile hazırlanan destekli sıvı membranların AFM ölçümleri Veeco di Caliber cihazı yardımı ile yapılmıştır.

4.1.1.7. Temas Açısı Ölçüm Cihazı (Contact Angle)

Kaliksaren ile hazırlanan destekli sıvı membranın temas ölçüsü ölçümleri KSV CAM 200 cihazı yardımı ile yapılmıştır.

4.1.1.8. Deney Düzeneği

Deney düzeneği, teflondan özel olarak dizayn edilmiş iki bölmeli bir düzenektir. Her bölüm 40 mL'lik bir kapasiteye sahiptir. Membran, halkalar arasında yerleştirilmiştir. Sızıntıyı önlemek amacıyla bölmeler arasında lastik yerleştirilmiş ve contalarla sıkıştırılmıştır. Şekil 4.1.a-b'de deney düzeneği görülmektedir.



Şekil 4.2.a: Destekli sıvı membran transport 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 4.2.b: Destekli sıvı membran transport deneyleri için kullanılan deney düzeneği

4.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler, Destekli Sıvı Membran ve Ligand

4.1.2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmada kullanılan tüm kimyasal maddeler Merck, Fluka firmalarından temin edilmiştir. Destekli sıvı membran transport çalışmaları için; $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, AgNO_3 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, kerosen, ksilen, toluen, 2-NPOE ve HCl kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan çözeltiler standart metotlarla hazırlanmıştır.

Tablo 4.1: SLM deneylerinde kullanılan kimyasal maddeler ve formülleri

Kimyasal Madde	Formülü
Bakır (II) Nitrat III Hidrat	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Kurşun Nitrat	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
Mangan(II) Nitrat IV Hidrat	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Nikel(II) Nitrat	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Kadmiyum Nitrat	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$
Gümüş Nitrat	AgNO_3
Hidroklorik asit	HCl
Kerosen	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$
Toluen	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_3$
Ksilen	C_8H_{10}
2-Nitrofenil Oktil Eter	$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{NO}_3$

4.1.2.2. Kullanılan Destekli Sıvı Membran

Destekli sıvı membranların hazırlanmasında kullanılan Celgard 2500 destek tabakaları Celgrad Inc'den temin edilmiştir. Celgard 2500 polimerik destek tabakasına ait özellikler Tablo 4.2 de verilmiştir.

Tablo 4.2: Celgrad 2500 PP membrana ait özellikler

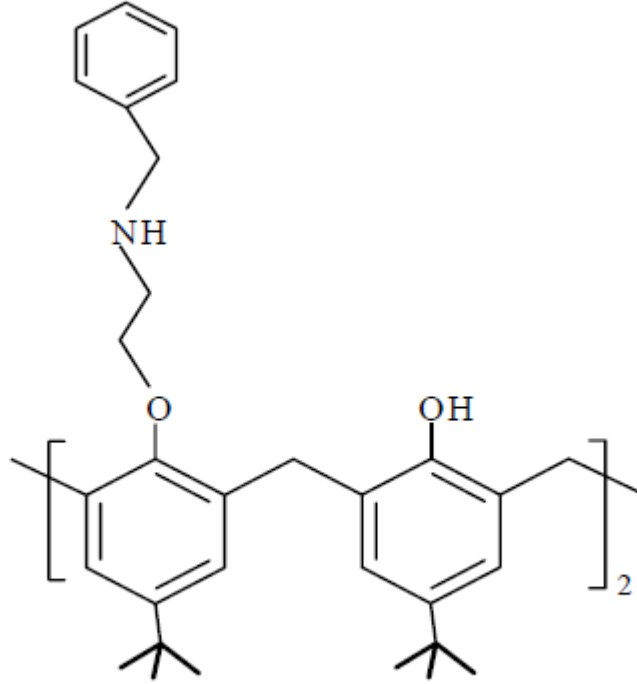
Özellikleri	Birimi	Tipik Değeri
Gözeneklilik	%	55
Gözenek Çapı	$\mu\text{x}\mu$	0,209 μx 0,054 μ
Kalınlık	μ	25
Daralma (çekme)	%	3
Çekme Gerilmesi (MD)	k/cm ²	1200
Çekme Gerilmesi (TD)	k/cm ²	115



Şekil 4.3: Celgard 2500 (PP)' nin SEM Fotoğrafi

4.1.2.3. Kullanılan Taşıyıcı Ligand

Destekli sıvı membran transport çalışmalarımızda taşıyıcı olarak literatürde mevcut bulunan *p-tert*-bütil kaliks[4]aren amin türevi kullanılmış ve yapısı Şekil 4.4 'de verilmiştir (Yılmaz ve diğ. 2009).



Şekil 4.4: 5,11,17,23- tetra-*tert*-bütil, 25,27-bis (benzilamino etoksi)-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren

4.2. YÖNTEM

4.2.1. Destekli sıvı membranların hazırlanması ve transport deneyleri

Destekli sıvı membran transport deneyleri daha önce Stolwijk ve diğ. (1987) tarafından belirtilen yöntemle gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda teflondan yapılmış birbirinin aynı iki silindirik hücre (yarı hücre hacmi: 40 mL ve etkili membran alanı: 9.08 cm²) kullanılmıştır. Farklı organik çözücüler (kerosen, toluen, ksilen ve 2-nitrofeniloktiller) içerisinde çözülmüş taşıyıcı ligand içerisinde Celgard

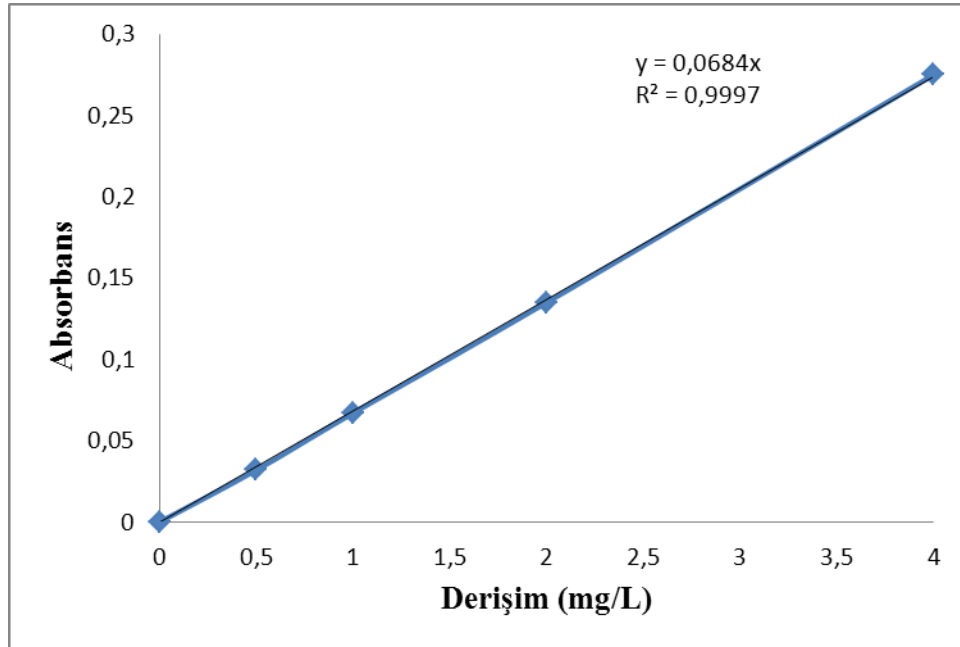
2500 (membran kalınlığı 25µm, geçirgenliği %55) model membran bir gece bekletilmiştir. Bu membranların organik çözücü-taşıyıcı ligand çözeltisinde emdirilerek bir gece bekletilmesinin sebebi, membranların yeterince organik çözücü-taşıyıcı ligand çözeltisiyle doyurularak kararlı bir yapıya ulaşmasını sağlamaktır. Belirli geçirgenliğe sahip membranların organik çözücü-taşıyıcı ligand çözeltisinde emdirilmesinden sonra, dikkatli bir şekilde iki silindirik hücre arasına yerleştirilmesiyle membran faz teşkil edilmiştir ($C_{\text{membran}}=1.10^{-4}$ M). Donör (besleme) faz olarak, çeşitli metal katyonlarının nitrat tuzları kullanılmıştır ($C_{\text{donör}}=1.10^{-3}$ M). Akseptör (alıcı) faz ise 1 M HCl'den ibarettir. Bu iki sulu faz, silindirik hücrenin her iki bölmesine dikkatli bir şekilde konularak transport deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneyler 25 °C'de ve daha önce belirtilen farklı parametrelerin (farklı organik çözücü, farklı metaller, farklı karıştırma hızları, farklı taşıyıcı derişimleri, farklı donör ve akseptör faz derişimleri) ışığı altında gerçekleştirilmiştir. Donör fazdan akseptör faza transport edilen metal katyonları, zamanın fonksiyonu olarak akseptör fazın konsantrasyon değişimlerinden yararlanılarak Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS) ile tayin edilmiştir. Farklı metal katyonlarının tayininde öncelikle her bir metal katyonu için belirlenen derişimlerde standartlar hazırlanarak AAS'de kalibrasyon grafikleri oluşturulmuştur. Daha sonra belirli zaman aralıklarında akseptör fazdan alınan numuneler hazırlanan kalibrasyon grafiklerinden yararlanılarak metal katyon derişimleri tayin edilmiştir. Seyreltme faktörü derişim tayini sırasında göz önünde bulundurulmuştur. Örnek olarak Cu^{2+} ve Pb^{2+} metal katyonları için farklı konsantrasyonlardaki absorbands değerleri Tablo 4.3- 4.4'de ve oluşturulan kalibrasyon grafikleri Şekil 4.5-4.6' de verilmiştir.

Değişik metal katyonlarının tuzları ile gerçekleştirdiğimiz destekli sıvı membran transport çalışmalarında, transport reaksiyonları yavaş olarak gerçekleşmektedir. Yavaş yürüyen tepkimelerin konsantrasyonlarının zamanla değişimini inceleyebilmek için belirli zaman aralıklarında örnek numuneler almak gerekir. Bu nedenle bu tip çalışmalarda derişim ölçümü için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Destekli sıvı membran transport çalışmalarında, küçük hacimlerle çalışıldığı ve sürekli olarak belirli zaman aralıklarında ölçümler yapılması gerektiğinden madde kaybının önlenmesi gerekmektedir. Bu nedenle

çalışmalarımızda, direkt olarak ölçüm yapılarak hiçbir madde kaybı olmadan ve de pratik olması sebebiyle işlem kolaylığı sağladığından, belirli zaman aralıklarındaki konsantrasyon değişiminin incelenmesi amacıyla AAS kullanılmıştır.

Tablo 4.3: Farklı derişimlerde hazırlanan Cu^{2+} metal katyonu için ölçülen absorbands değerleri

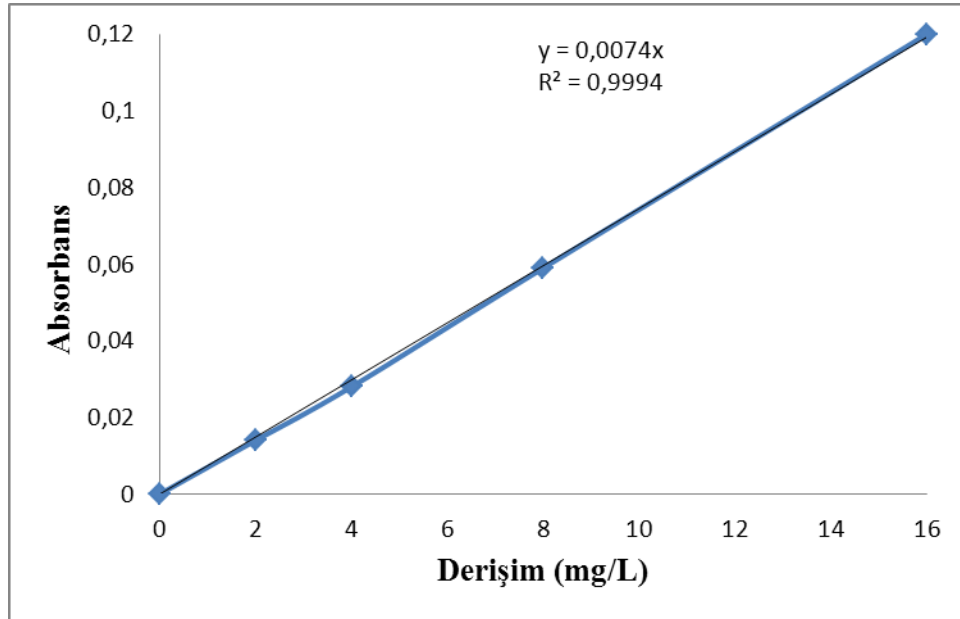
Derişim (mg/L)	Absorbans
0	0
0,5	0,032
1	0,067
2	0,135
4	0,275



Şekil 4.5: Cu^{2+} metal katyonu için hazırlanan kalibrasyon grafiği

Tablo 4.4: Farklı derişimlerde hazırlanan Pb²⁺ metal katyonu için ölçülen absorbans değerleri

Derişim (mg/L)	Absorbans
0	0
2	0,014
4	0,028
8	0,059
16	0,12



Şekil 4.6: Pb²⁺ metal katyonu için hazırlanan kalibrasyon grafiği

Her bir metal için AAS'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).

$$J(\text{mol}/\text{cm}^2\text{s}) = \varepsilon \frac{V}{A} x \frac{dC}{dt} \quad (4.1)$$

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

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

$$P = \varepsilon \frac{dC}{C} \frac{1}{dt} \frac{V}{A} \quad (4.2)$$

Eşitlik (4.2)'nin integre edilmesiyle;

$$\ln \frac{C_i}{C} = \varepsilon \frac{A}{V} P t \quad (4.3)$$

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. Örnek olarak Cu^{2+} ve Pb^{2+} metal katyonları için aşağıda belirtilen şartlarda gerçekleştirilen SLM deneyleri sonucunda elde edilen konsantrasyon ve $\ln(C_i/C)$ değerleri Tablo 4.5 ve Tablo 4.6 de gösterilmiştir

Tablo 4.5: Cu²⁺ metal katyonu için elde edilen sonuçlar

t(saatt)	C(mg/L)	C_i/C	ln C_i/C
12	0,8970	1,0143	0,0142
24	2,6422	1,0434	0,0425
36	4,8230	1,0822	0,0790
48	5,7300	1,0991	0,0945
60	7,5730	1,1354	0,1269
72	8,9540	1,1641	0,1519
84	10,1678	1,1906	0,1745
96	11,6870	1,2255	0,2034
108	13,5640	1,2716	0,2403
120	14,7970	1,3038	0,2653

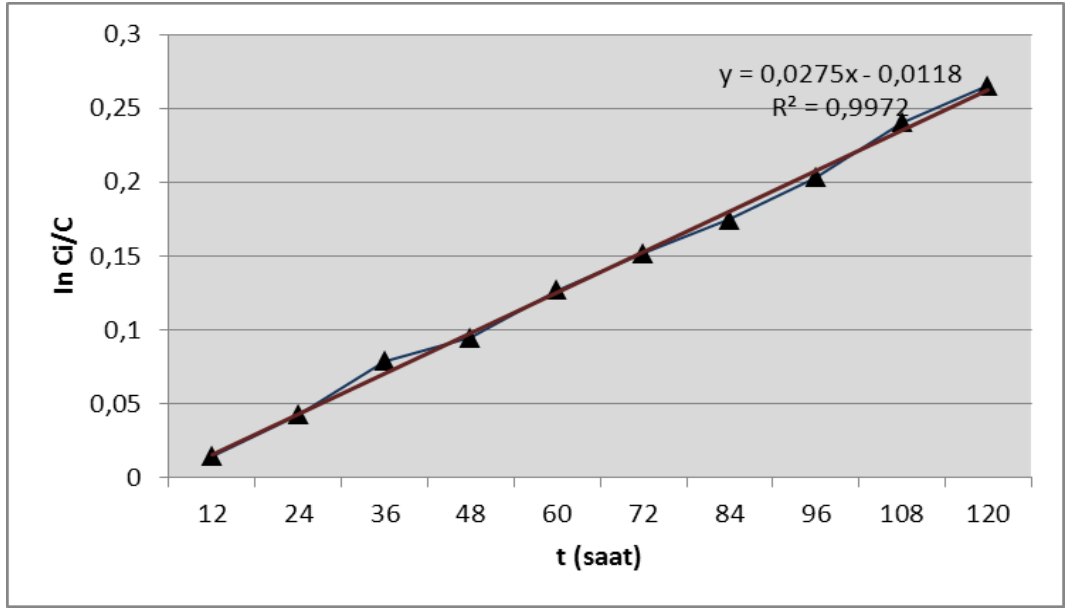
(Donör faz: 1.10^{-3} M Cu(NO₃)₂, Membran faz: 1.10^{-4} M kerosende çözünmüş kaliksaren taşıyıcısı, Akseptör faz: 1 M HCl, karıştırma hızı: 600 rpm)

Tablo 4.6: Pb²⁺ metal katyonu için elde edilen sonuçlar

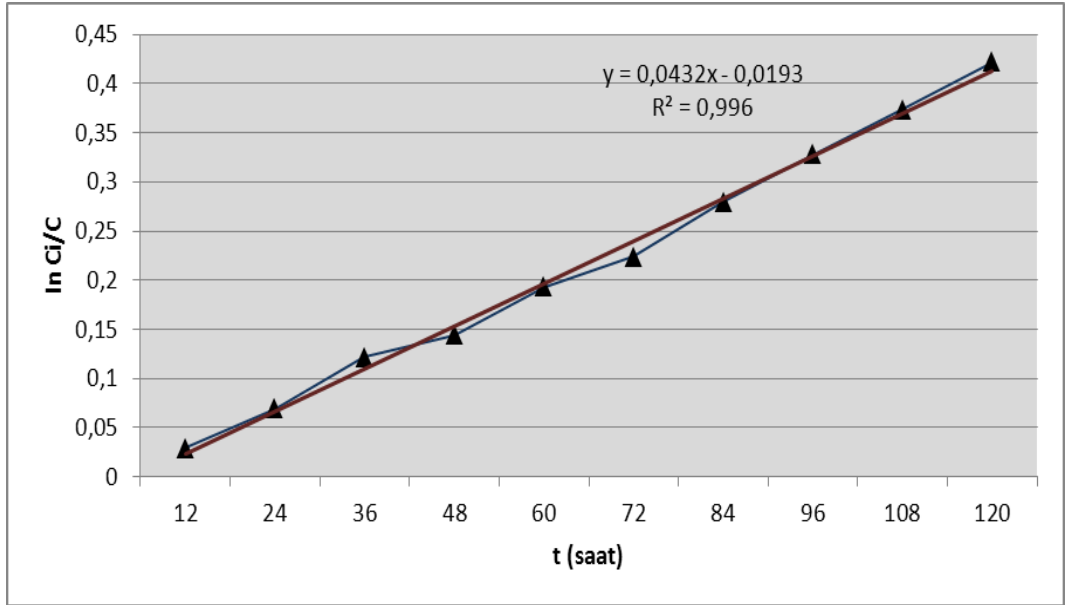
t(dk)	C(mg/L)	C _i /C	ln C _i /C
12	5,9770	1,0297	0,0293
24	13,8010	1,0714	0,0690
36	23,6826	1,1292	0,1215
48	27,8510	1,1554	0,1445
60	36,3830	1,2132	0,1933
72	41,5080	1,2508	0,2238
84	50,5300	1,3229	0,2798
96	57,8530	1,3879	0,3278
108	64,5183	1,4528	0,3735
120	71,2480	1,5248	0,4219

(Donör faz: 1.10^{-3} M Pb(NO₃)₂, Membran faz: 1.10^{-4} M kerosende çözülmüş kaliksaren taşıyıcısı, Akseptör faz: 1 M HCl, karıştırma hızı: 600 rpm)

Tablolarda verilen datalara bağlı olarak, yukarıda verilen eşitlik (4.3) kullanılarak çizilen ln(C_i/C)-t grafikleri Şekil 4.7 – 4.8’ de verilmiştir.



Şekil 4.7: Cu^{2+} metal katyonu için $\ln(C_i/C)$ -t grafiği



Şekil 4.8: Pb^{2+} metal katyonu için $\ln(C_i/C)$ -t grafiği

Ayrıca hesaplanan Cu^{2+} ve Pb^{2+} metal katyonları için hesaplanan J ve P değerleri Tablo 4.7 de gösterilmiştir.

Tablo 4.7: Cu²⁺ ve Pb²⁺ metal katyonları için hesaplanan P ve J değerleri

Metal	Taşıyıcı Derişimi (mol/L)	J x 10¹² (mol/cm²s)	P x 10⁶ (cm/s)
Pb ²⁺	1.10 ⁻⁴	8,02	8,02
Cu ²⁺	1.10 ⁻⁴	5,09	5,09

Gerçekleşen destekli sıvı membran çalışmamızda:

- Seçimlilik
- Optimum süre belirlenmesi
- Taşıyıcı ligand konsantrasyon etkisi
- Donör faz konsantrasyon etkisi
- Akseptör faz konsantrasyon etkisi
- Karıştırma hızı etkisi
- Çözücü etkisi
- Yüzey morfolojisi

parametrelerinde incelemeler yapılmıştır.

5. SONUÇLAR ve TARTIŞMALAR

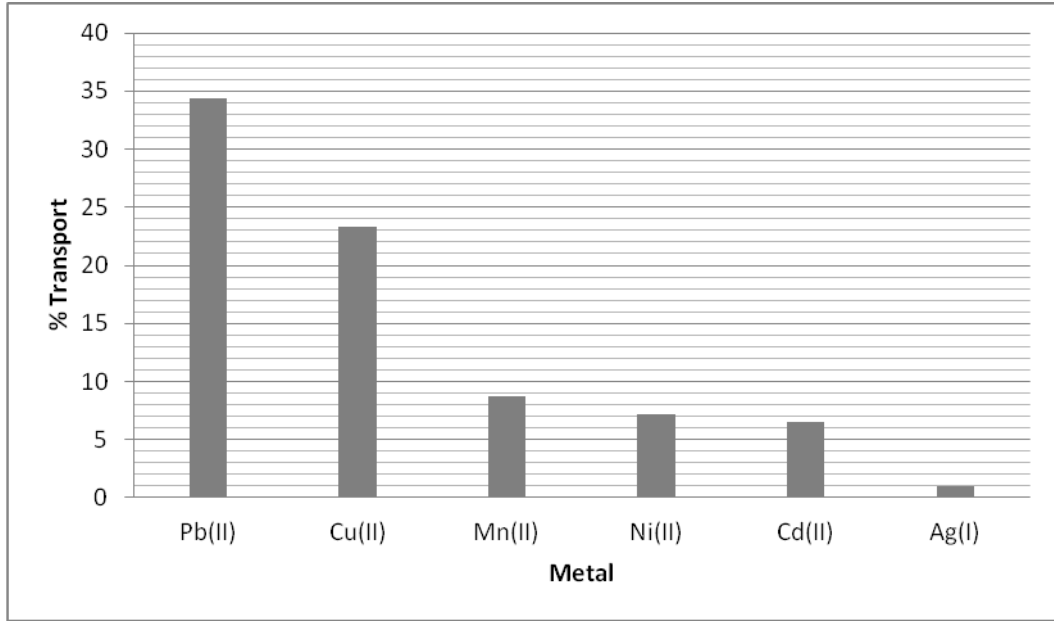
5.1. Seçimlilik

Çalışmamızda SLM hücresinde farklı metaller olarak Cu^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Ag^+ metal katyonlarının 25°C , 600 rpm karıştırma hızındaki transport deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneylerde her bir metal katyonunun nitrat tuzları donör faz olarak kullanılmıştır. Deneyler sonucunda elde edilen kinetik veriler Tablo 5.1’de ve % Transport-Metal grafiği Şekil 5.1’de verilmiştir.

Tablo 5.1: Farklı metallerle gerçekleştirilen SLM deneyleri sonucu metal katyonlarına ait parametreler

Metal	$J \times 10^{12}$ (mol/cm²s)	$P \times 10^6$ (cm/s)
Pb^{2+}	8,02	8,02
Cu^{2+}	5,09	5,09
Mn^{+2}	3,08	3,08
Ni^{+2}	2,13	2,13
Cd^{+2}	1,26	1,26
Ag^+	0,22	0,22

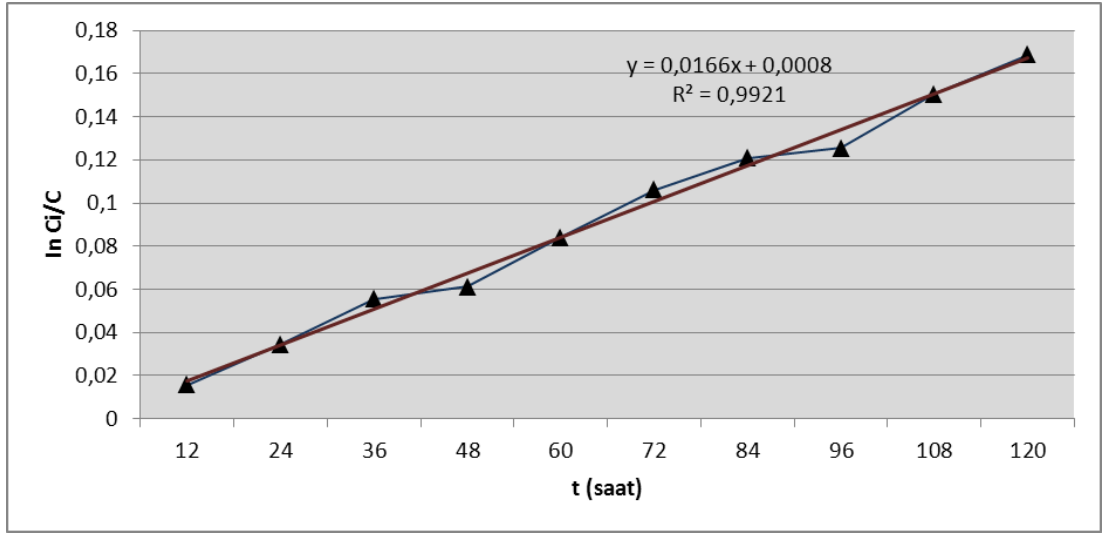
(Kerosende çözülmüş taşıyıcı derişimi: 1.10^{-4} M, Donör faz: 1.10^{-3} M, Akseptör faz: 1 M HCl, Karıştırma Hızı: 600 rpm)



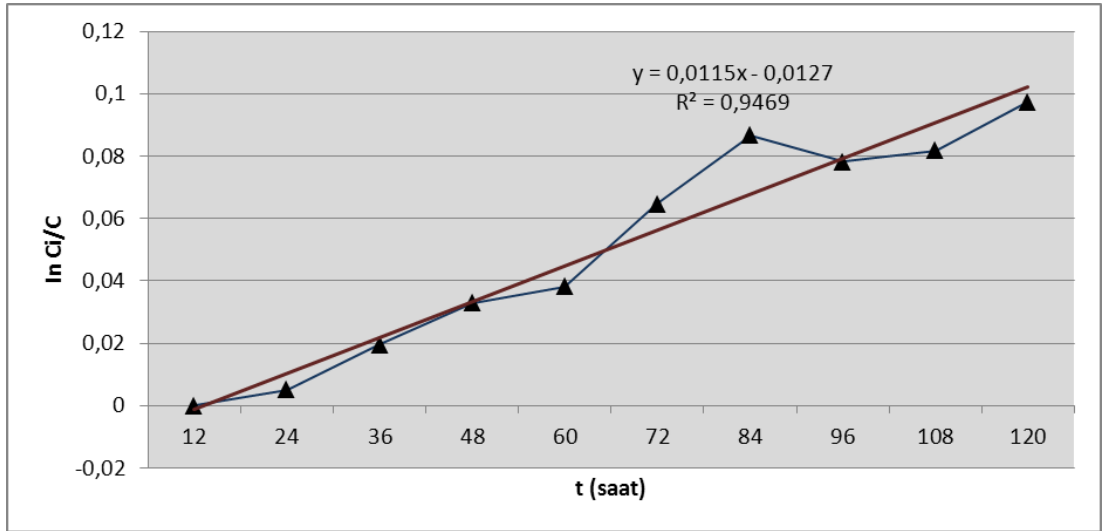
Şekil 5.1: Farklı metallerle gerçekleştirilen SLM deneyleri sonucu %Transport-Metal grafiği

Tablo 5.1’deki her bir metal katyonunun P ve J değerleri incelendiğinde Pb^{2+} ve Cu^{2+} metal katyonları için daha yüksek değerler elde edilmiştir. Diğer metal katyonlarında sayısal olarak oldukça küçük veriler elde edilmiştir. Bu durum Şekil 5.1 ile tanımlanan % Transport-Metal grafiğinde de oldukça belirgin şekilde görülmektedir. Pb^{2+} ve Cu^{2+} metal katyonları için taşınım diğer metal katyonlarına göre oldukça yüksektir. Ag^+ , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} metal katyonları için taşınım % 0,1 ile % 8 civarında iken Pb^{2+} ve Cu^{2+} için % 35 ve % 22 aralığındadır. Bu nedenle yapılacak SLM çalışmalarında metal katyonu olarak Pb^{2+} ve Cu^{2+} tercih edilmiştir.

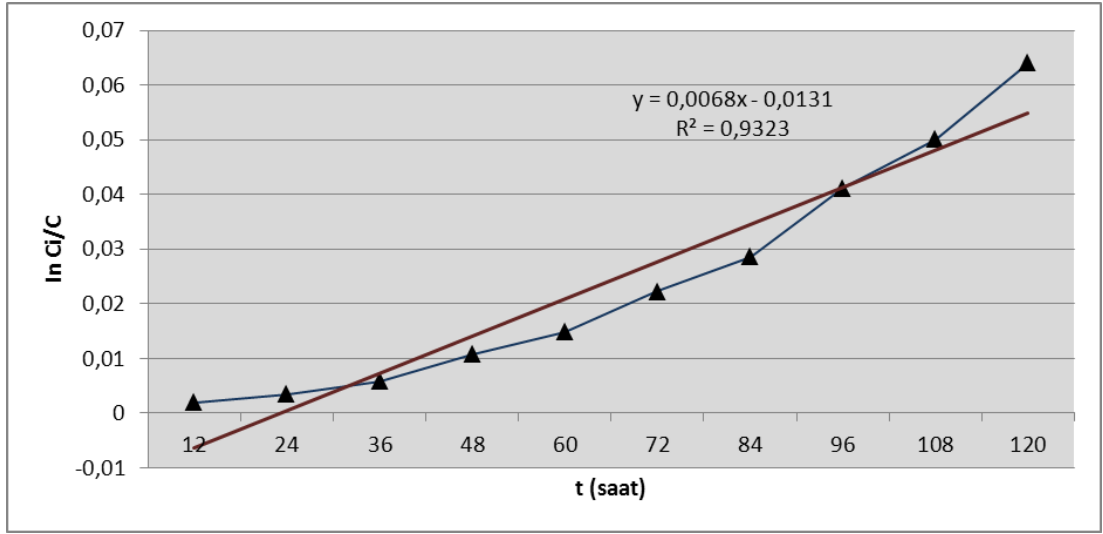
Şekil 5.2 – 5.3 – 5.4 – 5.5’de taşınımı az olan metal katyonları için $\ln(C_i/C)$ -zaman grafikleri verilmiştir.



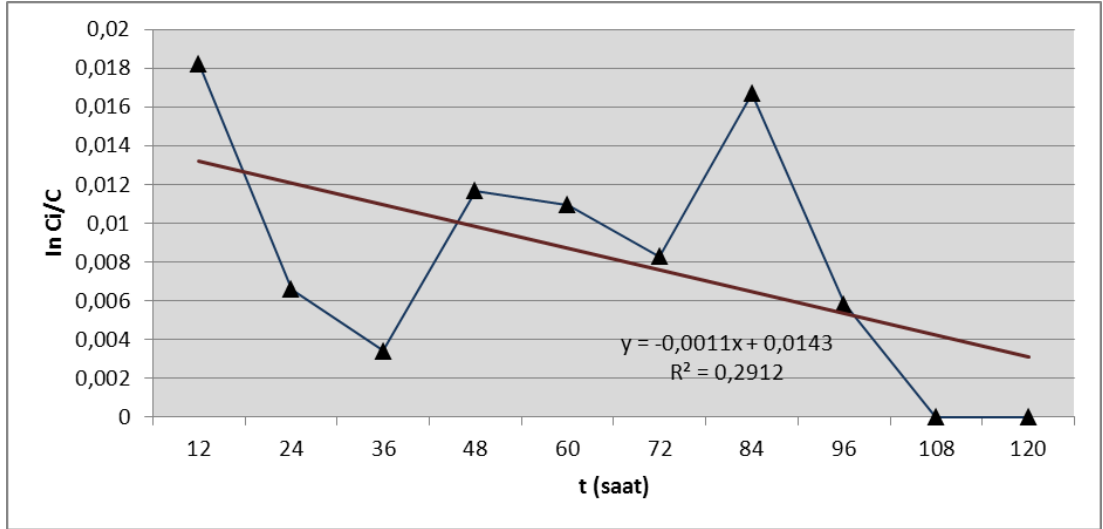
Şekil 5.2: Mn^{2+} metal katyonu için $\ln(C_i/C)$ -t grafiği



Şekil 5.3: Ni^{2+} metal katyonu için $\ln(C_i/C)$ -t grafiği



Şekil 5.4: Cd²⁺ metal katyonu için ln(C_i/C)-t grafiği

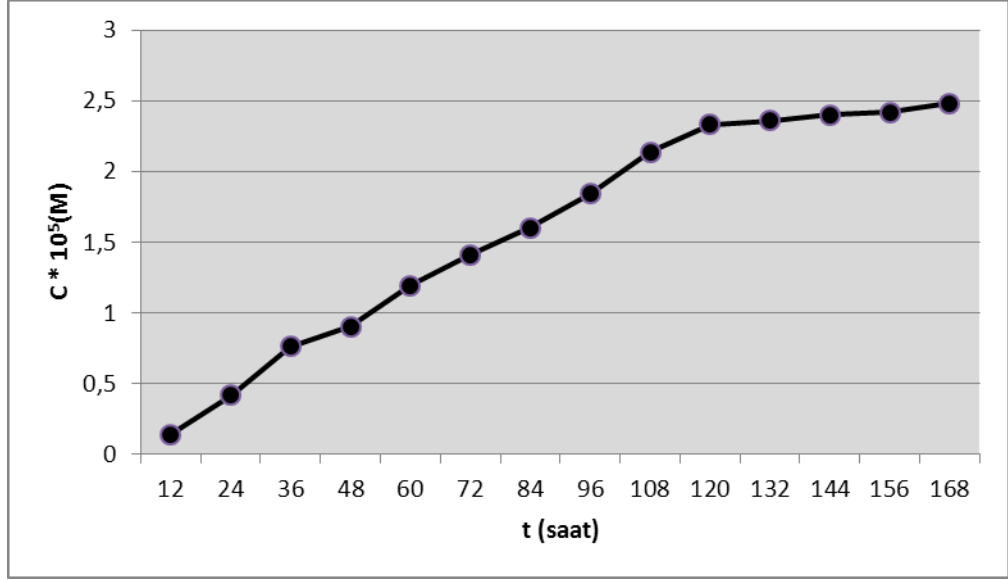


Şekil 5.5: Ag⁺ metal katyonu için ln(C_i/C)-t grafiği

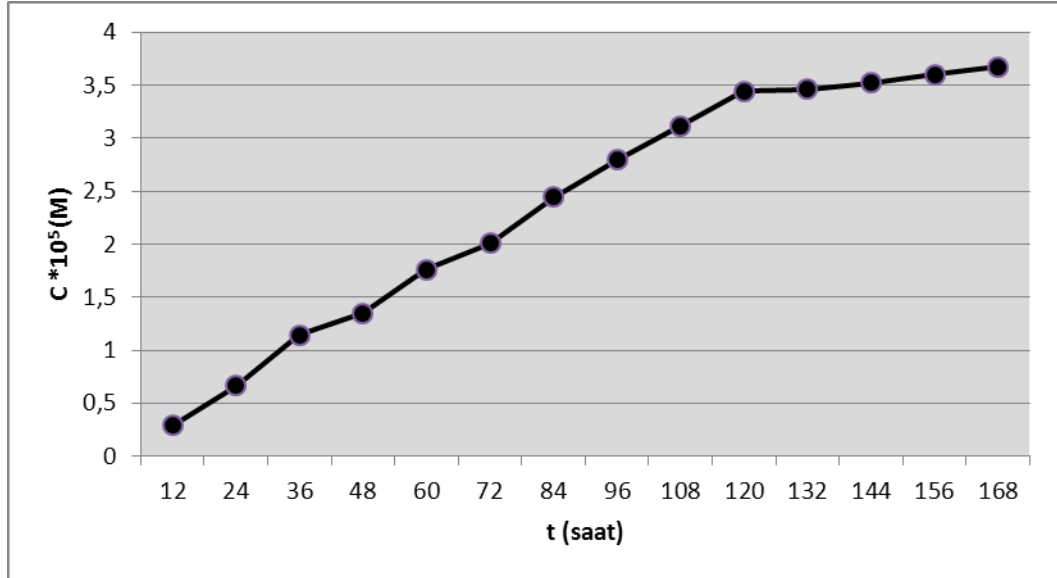
5.2. Optimum Sürenin Belirlenmesi

Pb²⁺ ve Cu²⁺ metal katyonları için deney süresini belirlemek amacıyla gerçekleştirdiğimiz çalışmalarda donör faz olarak 1.10⁻³ M Cu(NO₃)₂ / Pb(NO₃)₂ çözeltileri, membran faz olarak 1.10⁻⁴ M kerosen içinde çözülmüş kaliksaren, akseptör faz olarak 1 M HCl kullanılmıştır. 168 saat süren deneylerde her 12 saatte akseptör fazdan numune alınmış ve AAS de ölçüm yapılmıştır. Pb²⁺ ve Cu²⁺ metal katyonları için akseptör faz derişimi - zaman grafikleri Şekil 5.6 ve Şekil 5.7' de

verilmiştir. Grafikten de görüleceği gibi, 120 saate kadar transport geçişlerinde artış gözlenirken 120 saatten sonra artış yok denecek kadar az meydana gelmiştir. Bu nedenle SLM çalışmalarımızda optimum süre 120 saat olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.6: Cu^{2+} için Akseptör faz derişimi – zaman grafiği (Kerosende çözülmüş taşıyıcı derişimi: 1.10^{-4} M, Donör faz: 1.10^{-3} M, Akseptör faz: 1 M HCl, Karıştırma Hızı: 600 rpm)



Şekil 5.7: Pb^{2+} için akseptör faz derişimi – zaman grafiği (Kerosende çözülmüş taşıyıcı derişimi: 1.10^{-4} M, Donör faz: 1.10^{-3} M, Akseptör faz: 1 M HCl, Karıştırma Hızı: 600 rpm)

5.3. Taşıyıcı Ligand Konsantrasyonlarının Etkisi

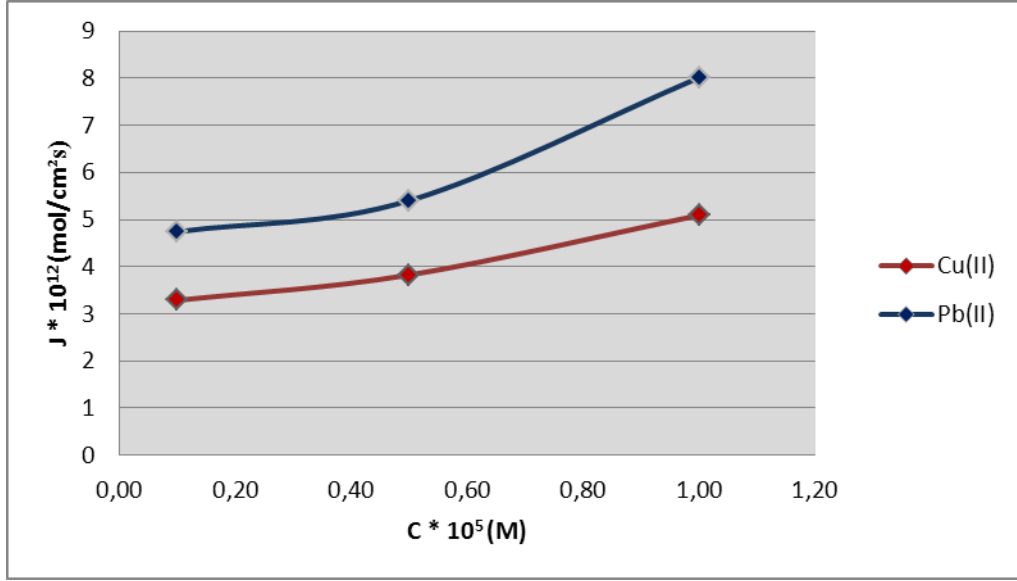
Pb^{2+} ve Cu^{2+} metal katyonları için farklı taşıyıcı derişimlerinde (1.10^{-4} , 5.10^{-5} , 1.10^{-5}) gerçekleştirilen transport deneyleri sonucunda eşitlik (4.3) yardımıyla çizilen grafiklerden hesaplanan P ve J değerleri Tablo 5.2’de verilmiştir.

Tablo 5.2: Farklı taşıyıcı derişimleri için Pb^{2+} ve Cu^{2+} metal katyonlarına ait parametreler

Metal	Taşıyıcı Derişimi (mol/L)	$J \times 10^{12}$ (mol/cm ² s)	$P \times 10^6$ (cm/s)
Pb^{2+}	1.10^{-4}	8,02	8,02
	5.10^{-5}	5,40	5,40
	1.10^{-5}	4,74	4,74
Cu^{2+}	1.10^{-4}	5,09	5,09
	5.10^{-5}	3,83	3,83
	1.10^{-5}	3,29	3,29

(Kerosende çözülmüş taşıyıcı derişimi: 1.10^{-4} , 5.10^{-4} , 1.10^{-5} M, Donör faz: 1.10^{-3} M, Akseptör faz: 1 M HCl, Karıştırma Hızı: 600 rpm)

Tablo 5.2’den görüleceği üzere kerosen içerisinde çözülmüş kaliksaren taşıyıcısının derişimi arttıkça akış hızı ve dolayısı ile geçirgenlik katsayısı değerleri artmıştır. Bu durum beklenen bir sonuçtur. Sıvı membranlarda taşıyıcı derişimi, metal katyon transportu için etkili bir faktördür. Pb^{2+} ve Cu^{2+} metal katyonları için hesaplanan akseptör faz derişimlerine karşılık akış hızı grafiği Şekil 5.8’de verilmiştir.



Şekil 5.8: Pb²⁺ ve Cu²⁺ metal katyonları için akış hızı – konsantrasyon grafiği

Tablo 5.2 ve Şekil 5.8’deki bu sonuçlar sıvı membranlarda taşıyıcı faz derişiminin önemli bir faktör olduğunu göstermektedir.

5.4. Donör Faz Konsantrasyonlarının Etkisi

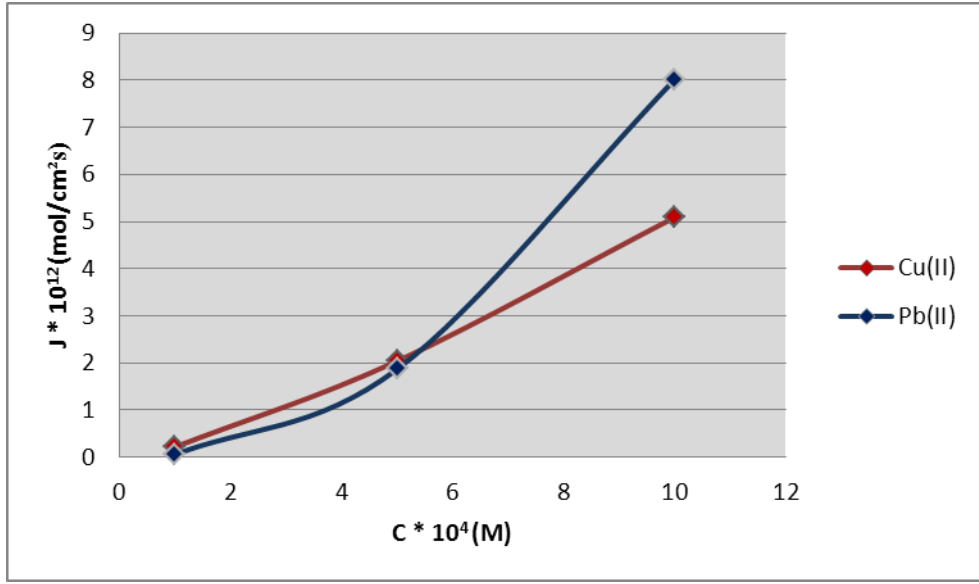
Destekli sıvı membran transport işlemlerinde donör faz derişiminin etkisini göstermek için gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen veriler Tablo 5.3’de verilmiştir. Üç farklı donör faz derişiminde (1.10^{-3} , 1.10^{-4} , 5.10^{-4} M) gerçekleştirilen deneylerde membran ve akseptör faz bileşim ve derişimleri sabit tutulmuştur.

Tablo 5.3: Farklı donör faz derişimleri için Pb^{2+} ve Cu^{2+} metal katyonlarına ait parametreler

Metal	Donör Faz Derişimi (mol/L)	$J \times 10^{12}$ (mol/cm ² s)	$P \times 10^6$ (cm/s)
Pb^{2+}	1.10^{-3}	8.02	8.02
	5.10^{-4}	1.87	3.74
	1.10^{-4}	0,06	0,5
Cu^{2+}	1.10^{-3}	5.09	5.09
	5.10^{-4}	2.04	4.08
	1.10^{-4}	0,22	2.19

(Kerosende çözülmüş taşıyıcı derişimi: 1.10^{-4} M, Donör faz: 1.10^{-3} , 5.10^{-4} , 1.10^{-4} M, Akseptör faz: 1 M HCl, Karıştırma Hızı: 600 rpm)

Tablo 5.3’de verildiği gibi hem Pb^{2+} hem de Cu^{2+} metal katyonları için donör faz derişimleri arttıkça akış hızı (J) ve geçirgenlik katsayıları (P) artmaktadır. Bu durum beklenen bir sonuçtur. Ayrıca destekli sıvı membran transport çalışmalarımızda donör faz derişiminin etkisini göstermek amacıyla akseptör faza taşınan Pb^{2+} ve Cu^{2+} metal katyonlarının derişimlerine karşılık akış hızı grafiği (J) Şekil 5.9’da verilmiştir.



Şekil 5.9: Pb²⁺ ve Cu²⁺ metal katyonları için akış hızı – akseptör faz derişimi grafiği

Grafikten de anlaşılacağı üzere her iki metal katyonu için de donör faz derişimlerinin artmasıyla akseptör faza geçen metal katyonları derişimleri artmaktadır ve buna bağlı olarak akış hızı değerleri artmaktadır. Tablo 5.3' de verilen bu deneysel sonuçlar destekli sıvı membranlarda donör faz derişiminin önemli bir faktör olduğunu göstermektedir.

5.5. Akseptör Faz Konsantrasyonlarının Etkisi

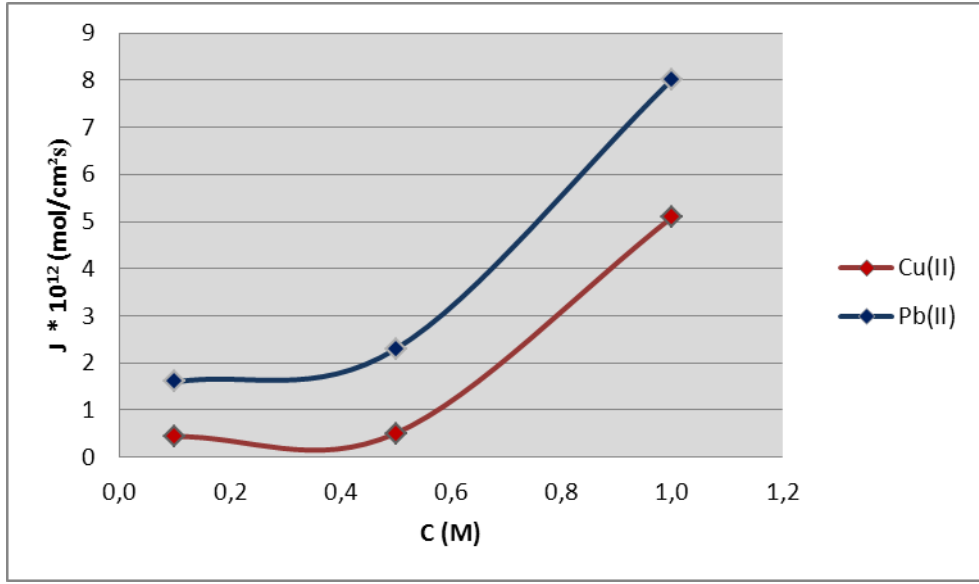
Destekli sıvı membran transport işlemlerinde akseptör faz derişiminin etkisini göstermek için gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen veriler Tablo 5.4 'de verilmiştir Üç farklı akseptör faz derişiminde (1 M, 0.5 M, 0.1 M) gerçekleştirilen deneylerde membran ve donör faz bileşim ve derişimleri sabit tutulmuştur.

Tablo 5.4: Farklı akseptör faz derişimleri için Pb^{2+} ve Cu^{2+} metal katyonlarına ait parametreler

Metal	Akseptör Faz Derişimi (mol/L)	$J \times 10^{12}$ (mol/cm ² s)	$P \times 10^6$ (cm/s)
Pb^{2+}	1,0	8,02	8,02
	0,5	2,30	2,30
	0,1	1,60	1,60
Cu^{2+}	1,0	5,09	5,09
	0,5	0,51	0,51
	0,1	0,44	0,44

(Kerosende çözülmüş taşıyıcı derişimi: 1.10^{-4} M, Donör faz: 1.10^{-3} M, Akseptör faz: $1, 5.10^{-1}, 1.10^{-1}$ M HCl, Karıştırma Hızı: 600 rpm)

Tablo 5.4'de verildiği gibi hem Pb^{2+} hem de Cu^{2+} metal katyonları için akseptör faz derişimleri arttıkça akış hızı (J) ve geçirgenlik katsayıları (P) artmaktadır. Bu durum aynen sıvı membranlardaki donör faz etkisi deneylerinde olduğu gibi akseptör faz etkisi için de beklenen bir sonuçtur. Ayrıca destekli sıvı membran transport çalışmalarımızda akseptör faz derişiminin etkisini göstermek amacıyla akseptör faza taşınan Pb^{2+} ve Cu^{2+} metal katyonlarının derişimlerine karşılık akış hızı grafiği (J) Şekil 5.10'da verilmiştir.



Şekil 5.10: Pb²⁺ ve Cu²⁺ metal katyonları için akış hızı – akseptör faz derişimi grafiği

Grafikten de anlaşılacağı üzere her iki metal katyonu için de akseptör faz derişimlerinin artmasıyla akış hızı değeri artmaktadır. Tablo 5.4’ de verilen bu deneysel sonuçlar destekli sıvı membranlarda akseptör faz derişiminin önemli bir faktör olduğunu göstermektedir.

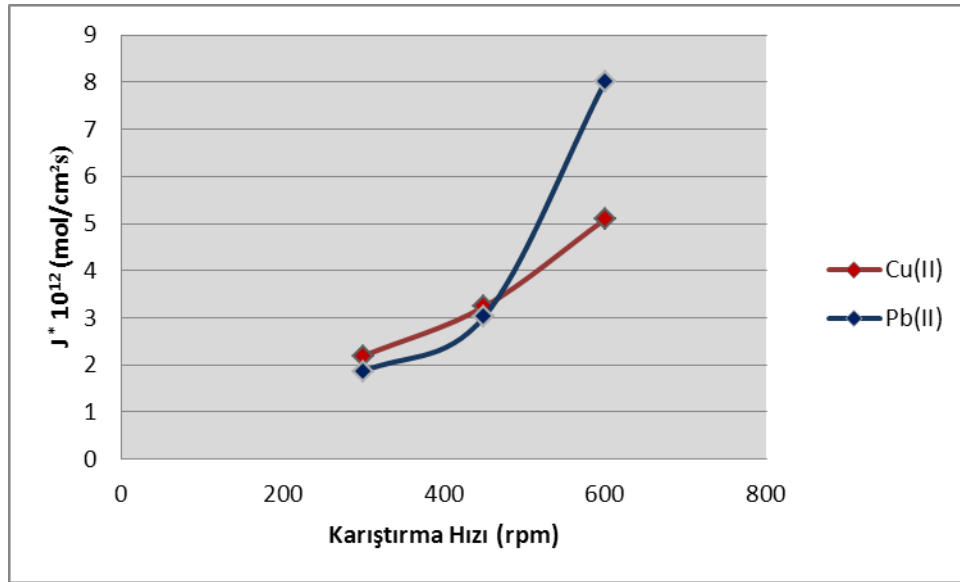
5.6. Karıştırma Hızı Etkisi

Sıvı membran transport işlemlerinde karıştırma hızının etkisi önemlidir. Gerçekleştirilen çalışmalarda üç farklı karıştırma hızında (300, 450, 600 rpm) Pb²⁺ ve Cu²⁺ metal katyonları ile transport deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu nedenle 25° C de gerçekleştirilerek elde edilen kinetik veriler Tablo 5.5’de verilmiştir. Tabloda görüldüğü gibi akış hızı (J) ve membran geçirgenlik katsayısı (P) değeri karıştırma hızının artmasıyla doğru orantılı olarak artmaktadır. Tablo 5.5’deki P ve J değeriğine bağılı olarak en yüksek transport verimine 600 rpm hızında, en düşük transport verimine ise 300 rpm hızında ulaşılmıştır. Bu durum Şekil 5.11 - 5.12 – 5.13’de gösterilmiştir.

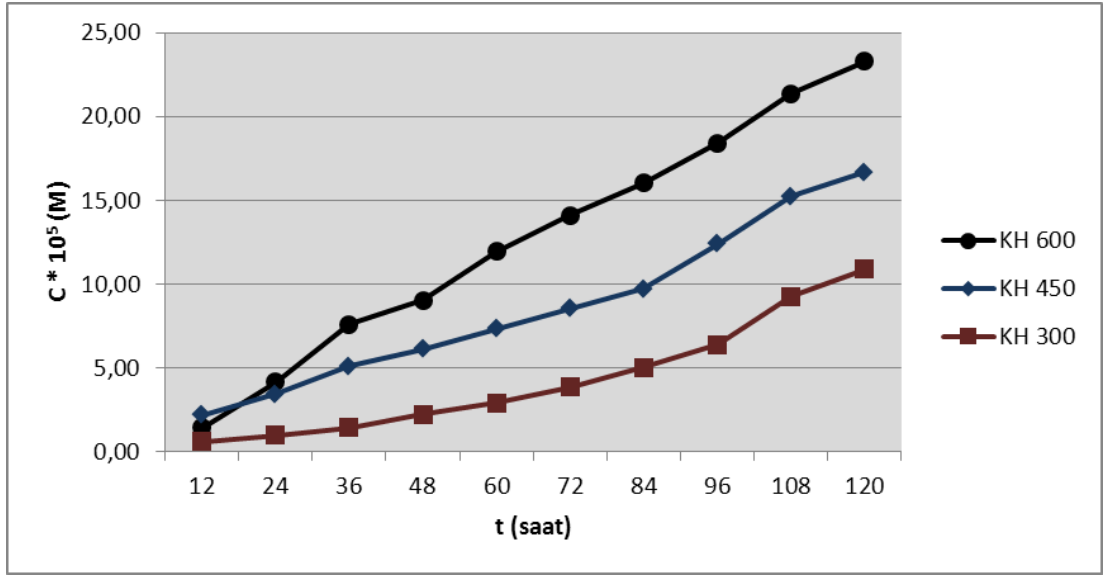
Tablo 5.5: Farklı karıştırma hızları için Pb^{2+} ve Cu^{2+} metal katyonlarına ait parametreler

Metal	Karıştırma Hızı	$J \times 10^{12}$ (mol/cm ² s)	$P \times 10^6$ (cm/s)
Pb^{2+}	300	1,86	1,86
	450	3,02	3,02
	600	8,02	8,02
Cu^{2+}	300	2,19	2,19
	450	3,23	3,23
	600	5,09	5,09

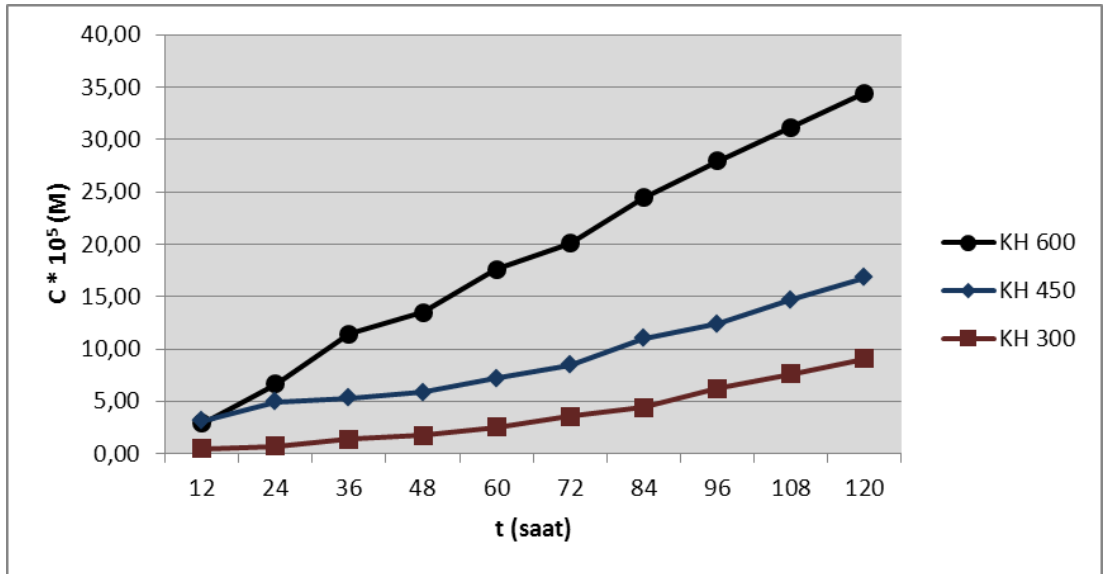
(Donör faz: 1.10^{-3} M $Cu(NO_3)_2$ / 1.10^{-3} M $Pb(NO_3)_2$ M, , Akseptör faz: 1 M HCl, Membran faz: 1.10^{-4} M kerosende çözülmüş taşıyıcı)



Şekil 5.11: Pb^{2+} ve Cu^{2+} metal katyonları için akış hızı – karıştırma hızı grafiği



Şekil 5.12: Cu^{2+} metal katyonu için farklı karıştırma hızlarında akseptör faz derişimi– zaman grafiği



Şekil 5.13: Pb^{2+} metal katyonu için farklı karıştırma hızlarında akseptör faz derişimi – zaman grafiği

Deneylerde karıştırma hızının artmasıyla akış hızı ve geçirgenlik katsayıları artmaktadır. Her iki grafikten de görüldüğü gibi karıştırma hızının artması transport verimliliğini artırmaktadır. Tablo 5.5'deki bu sonuçlar sıvı membranlarda karıştırma hızının önemli bir faktör olduğunu göstermektedir. Çünkü hem Pb^{2+} hem de Cu^{2+}

metal katyonu ile taşıyıcı ligand arasındaki d/m ve m/a ara yüzelerindeki sınır tabakasının kalınlığı azalmakta ve dolayısıyla transport hızı artmaktadır.

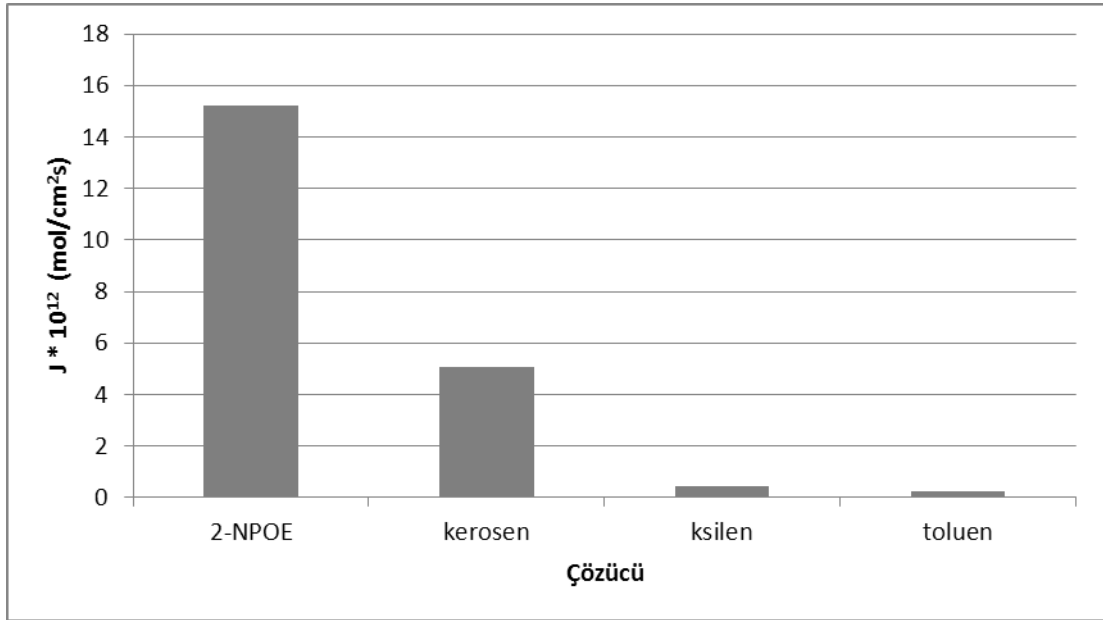
5.7. Çözücü Etkisi

Destekli sıvı membran proseslerinde, transport hızı üzerine etkin olan faktörlerden birisi de membran fazdaki organik çözücü etkisidir. Çalışmamızda dört farklı çözücü (2-NPOE, kerosen, ksilen, toluen) membran fazda kullanılmıştır. Yapılan deneylerde donör ve akseptör faz bileşim ve derişimleri sabit tutularak sadece taşıyıcı ligandın çözüldüğü organik çözücü değiştirilmiştir. Bu amaçla gerçekleştirilen destekli sıvı membran transport deneyleri sonucunda elde edilen veriler Tablo 5.6'da verilmiştir.

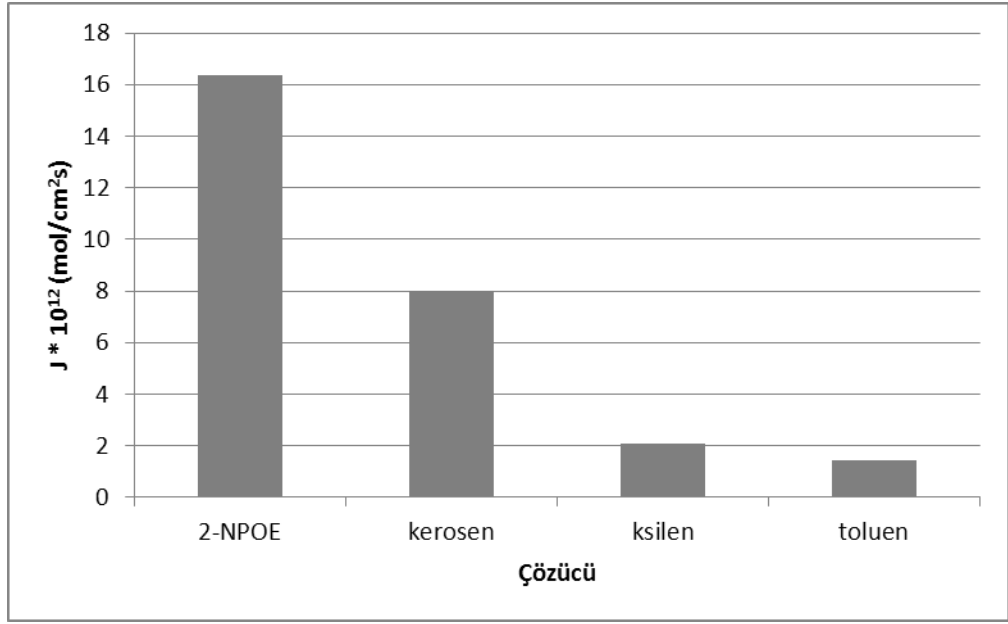
Tablo 5.6: Farklı çözücüler için Pb^{2+} ve Cu^{2+} metal katyonlarına ait parametreler

Metal	Çözücü	$J \times 10^{12}$ (mol/cm ² s)	$P \times 10^6$ (cm/s)
Pb^{2+}	2-NPOE	16,30	16,30
	Kerosen	8,02	8,02
	Ksilen	2,07	2,07
	Toluen	1,45	1,45
Cu^{2+}	2-NPOE	15,24	15,24
	Kerosen	5,09	5,09
	Ksilen	0,42	0,42
	Toluen	0,24	0,24

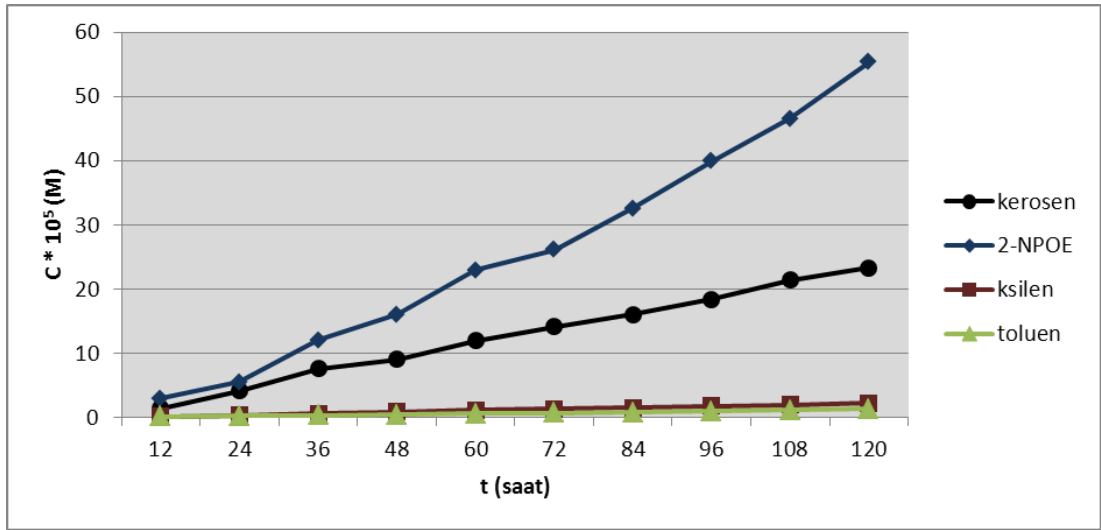
Tablo 5.6'da hem Cu^{2+} hem de Pb^{2+} metal katyonları için akış hızı ve geçirgenlik katsayıları değerleri verilmiştir. Ayrıca Cu^{2+} metal katyonu için Şekil 5.14'da ve Pb^{2+} metal katyonu için Şekil 5.11'de her bir çözücüye karşılık akış hızı değerleri grafiği verilmiştir. Her iki grafikten ve tablodan görüldüğü gibi akış hızı ve geçirgenlik katsayılarındaki artış sıralaması 2-NPOE > kerosen > ksilen > toluen şeklindedir. Ayrıca Cu^{2+} ve Pb^{2+} metal katyonları için akseptör faz derişimine karşılık zaman grafiği Şekil 5.14 ve Şekil 5.15'de verilmiştir. Şekillerden de görüldüğü gibi en yüksek transport verimine 2-NPOE çözücüsü için ulaşıldığı oldukça açıktır.



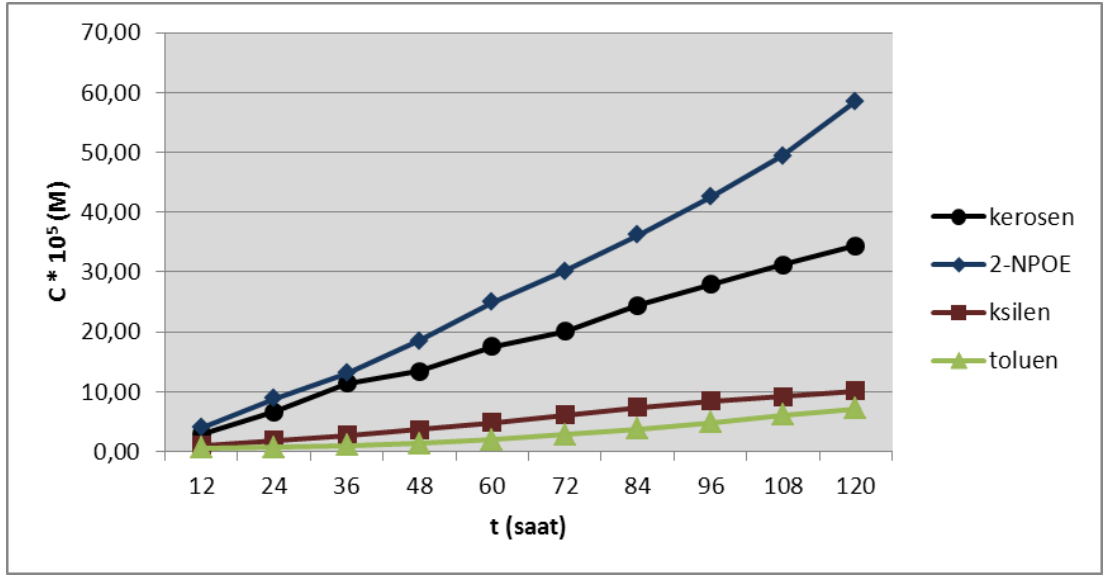
Şekil 5.14: Cu^{2+} metal katyonu için farklı çözücülere ait akış hızı – çözücü grafiği



Şekil 5.15: Pb²⁺ metal katyonu için farklı çözücülere ait akış hızı – çözücü grafiği



Şekil 5.16: Cu²⁺ metal katyonu için farklı çözücülerde akseptör faz derişimi – zaman grafiği

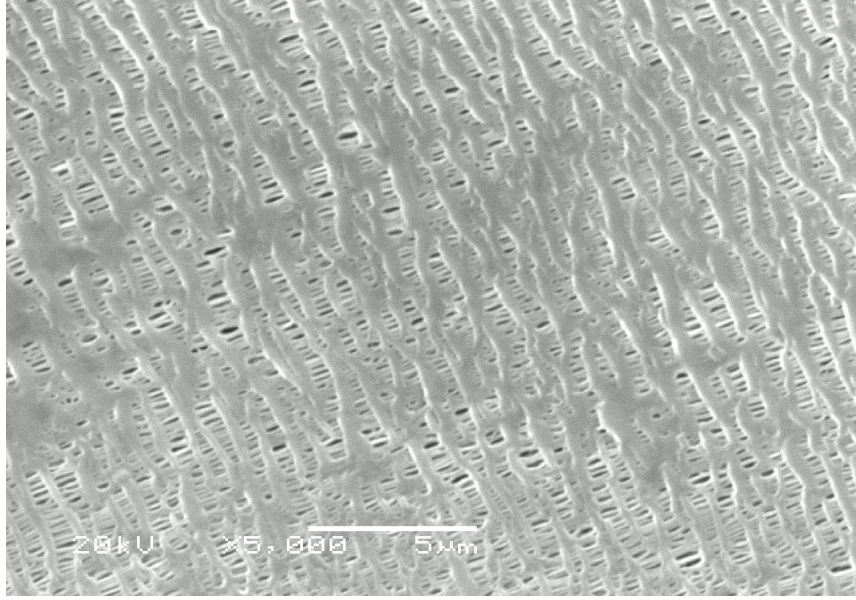


Şekil 5.17: Pb^{2+} metal katyonu için farklı çözücülerde akseptör faz derişimi – zaman grafiği

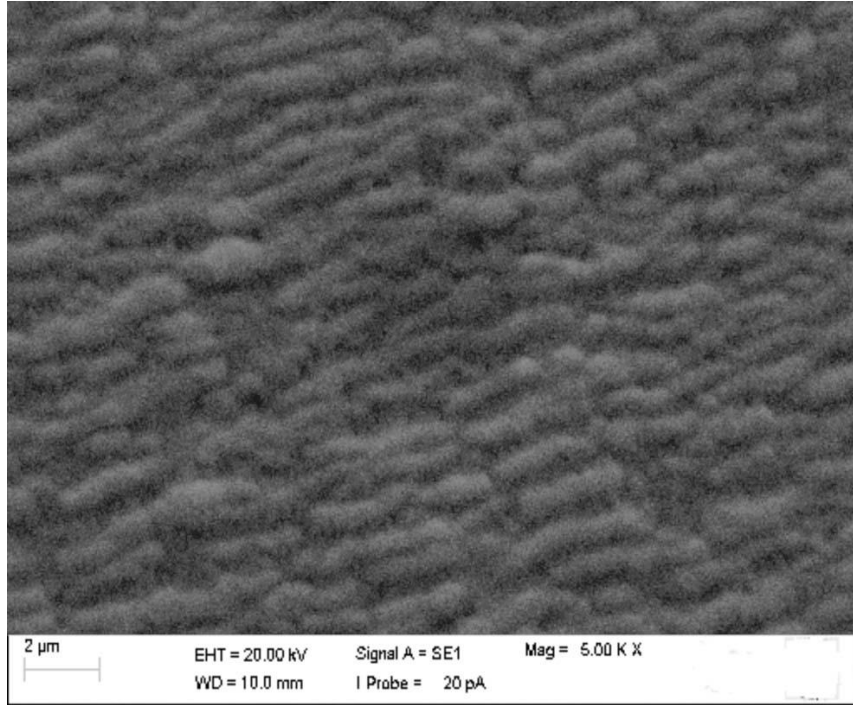
Ksilen ve toluen kullanıldığı zaman elde edilen akış hızı ve geçirgenlik katsayısı (P) değerleri oldukça küçük, 2-nitrofeniloktil eter (2-NPOE) kullanıldığında ise oldukça yüksektir. Kerosen de ise akış hızı ve geçirgenlik katsayısı (P) değerleri ksilen ve toluene göre Cu^{2+} metal katyonu için 10-20 kat, Pb^{2+} metal katyonu için 4-5 kat daha fazladır. Bu nedenle SLM çalışmalarında kerosen çözücüsü alternatif olarak oldukça iyi bir çözücüdür. 2-NPOE çözücüsü ise SLM çalışmalarında alternatifsiz bir çözücüdür. Nitrofenilalkil eterlerin (NPHE-hekzil, NPOE-oktil) suda çözünürlüklerinin oldukça düşük olması, membranların çok kararlı bir yapıya sahip olmasını sağlamaktadır (Dozol ve diğ. 1999). Nitrofenilalkil 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). 2-NPOE çözücüsünün maliyetinin yüksek olması sebebiyle çalışmamızda membran fazdaki organik çözücü olarak kerosen tercih edilmiştir.

5.8. Yüzey Morfolojisi

Şekil 5.18 ve Şekil 5.19’da orijinal destek tabakasının ve kaliksaren ile hazırlanan destek tabakasının SEM görüntüleri verilmiştir.

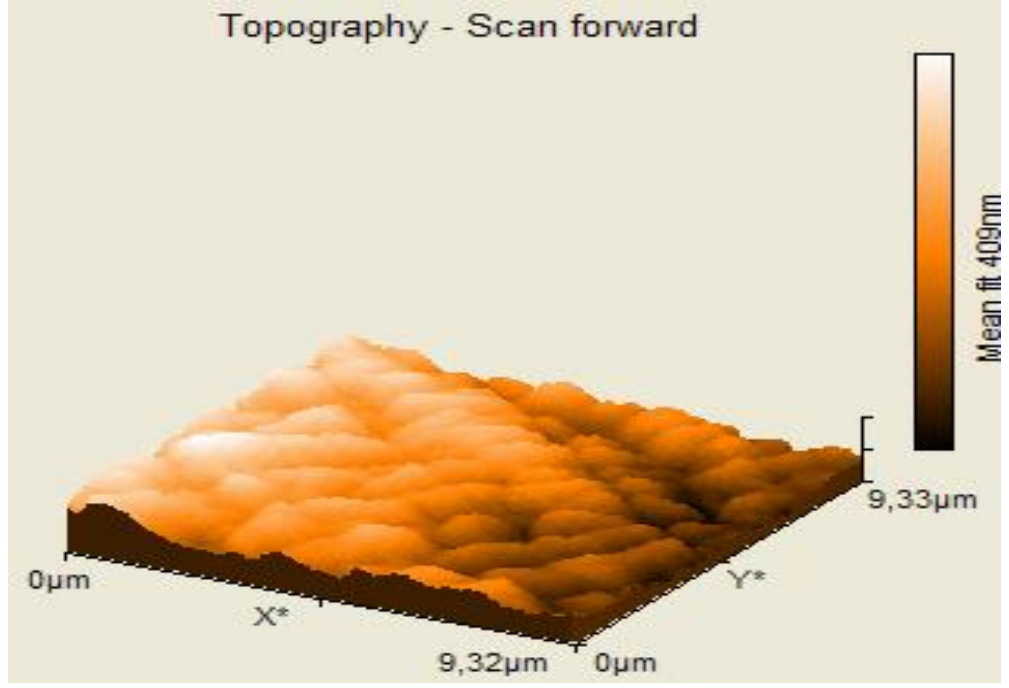


Şekil 5.18: Orijinal Celgard 2500 destek tabakasına ait SEM görüntüsü

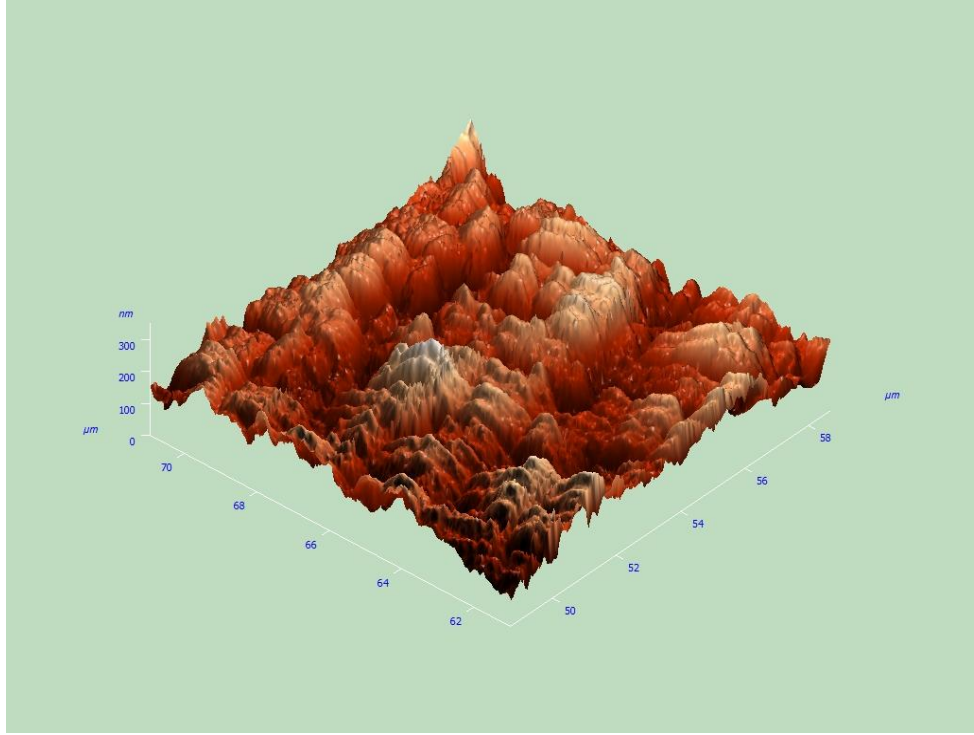


Şekil 5.19: Kaliksaren / Celgard 2500 / 2-NPOE destekli sıvı membrana ait SEM görüntüsü

Şekil 5.20 ve Şekil 5.21’de orijinal destek tabakasının ve kaliksaren ile hazırlanan destek tabakasının AFM görüntüleri verilmiştir.



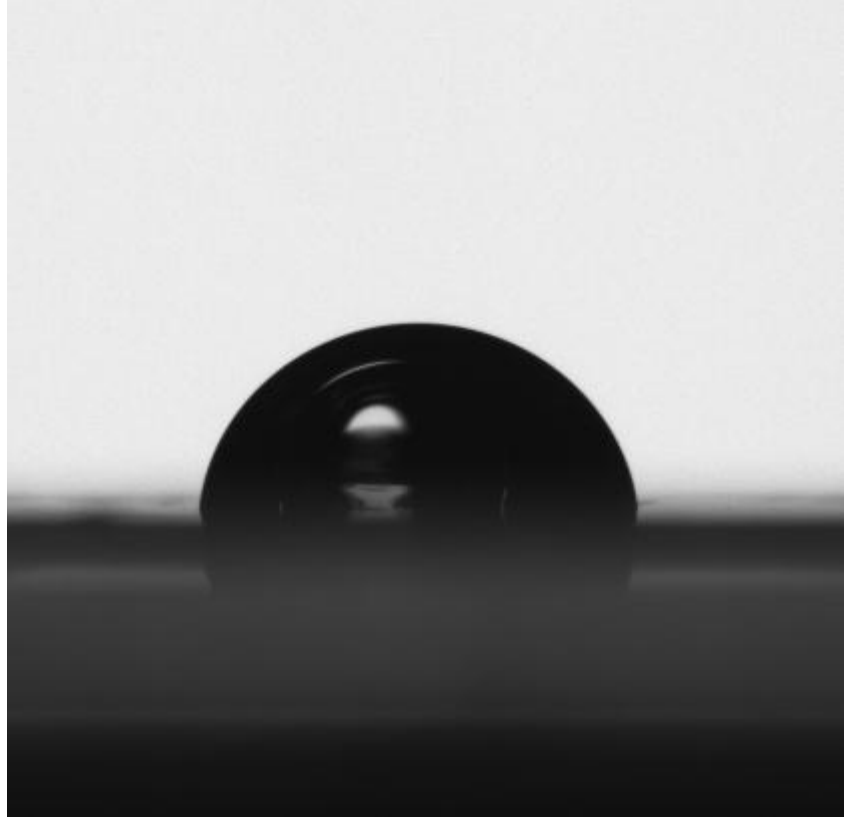
Şekil 5.20: Orijinal Celgard 2500 destek tabakasına ait AFM görüntüsü



Şekil 5.21: Kaliksaren / Celgard 2500 / 2-NPOE destekli sıvı membranına ait AFM görüntüsü

Kaliksaren ile kaplanarak Celgrad 2500 destek tabakası ile hazırlanan destekli sıvı membranın SEM görüntülerinden orijinal destek tabakası ile aralarında morfolojik farklılıkların olduğu görülmektedir. AFM görüntülerinden de görüldüğü gibi orijinal destek tabakasıyla ve Kaliksaren / Celgard 2500 / 2-NPOE destekli sıvı membranının yüzey morfolojisinde değişim söz konusudur. SEM ve AFM yüzey görüntülerindeki farklılıklar kaliksaren taşıyıcısının Celgrad 2500 polimerik destek tabakasına bağlandığını göstermektedir.

Ayrıca, membran yüzeyinin hidrofilik olup olmadığını incelemek amacıyla temas açısı ölçüm deneyleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.18’de 2-NPOE içerisinde kaliksaren ile hazırlanan destek tabakasının temas açısı görüntüsü verilmiştir.



Şekil 5.22: Kaliksaren / Celgard 2500 / 2-NPOE destekli sıvı membranına ait Contact Angle görüntüsü

Celgard 2500 membranının (2-NPOE'de çözülmüş kaliksaren taşıyıcısı içerisinde) üzerine 3,5 μL ultra saf su eklenerek temas yüzey açısı $86,3^\circ$ olarak ölçülmüştür. Bulunan bu değer membran bileşiminin hidrofilik yapıda olduğunu göstermektedir. Eğer katı yüzey hidrofilik ise temas açısı 90° den daha küçüktür (Förch ve diğ. 2009). Membranın hidrofilik yapıda olması membranı kararsız hale getirmektedir.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapmış olduğumuz bu çalışmada, taşıyıcı olarak p-tert-bütül kaliks[4]aren amin türevi kullanılarak destekli sıvı membran transport çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Destekli sıvı membran transport çalışmaları, farklı metaller (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+ , Mn^{2+} , Cd^{2+} ve Ni^{2+}), farklı karıştırma hızları (300, 450, 600 rpm), farklı donör faz derişimleri (1.10^{-3} , 1.10^{-4} , 5.10^{-4} M), farklı akseptör faz derişimleri (1.0, 0.5, 0.1 M), farklı taşıyıcı faz derişimleri (1.10^{-4} , 1.10^{-5} , 5.10^{-5} M) ve farklı çözücüler (kerosen, 2-NPOE, ksilen, toluen) gibi değişik parametrelerin ışığı altında gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada, en iyi transport verimi alınan metal iyonları ve deney süresi belirlenmiştir. En iyi taşınım verimine Cu^{2+} ve Pb^{2+} metal katyonlarında ulaşılmıştır. Çalışmada destek tabakası olarak Celgrad 2500 (membran kalınlığı 25 μm , geçirgenliği %55) model polimerik membran kullanılmıştır.

Farklı parametrelerde yapılan çalışmalar sonucunda akış hızı (J) ve geçirgenlik katsayısı (P) değerleri hesaplanmıştır. Çalışmalar sonucunda, Cu^{2+} ve Pb^{2+} metal katyonları için karıştırma hızı ile akış hızının lineer olarak değiştiği görülmektedir. Donör, akseptör ve taşıyıcı faz derişimlerinin metal katyonlarının transportundaki önemi ve çözücü faktörünün transport verimi üzerinde çok etkili olduğu ortaya konulmuştur. o-NPOE çözücüsü kullanıldığında transport verimliliği ve akış hızı değerleri daha yüksektir. Ancak, o-NPOE çözücüsünün maliyetinin yüksek olması sebebiyle destekli sıvı membran transport çalışmalarımızdan membran çözücüsü olarak kerosen tercih edilmiştir.

Destekli sıvı membranın yüzey morfolojisindeki değişmeler SEM ve AFM ile karakterize edilmiştir. Bu karakterizasyon işlemleri sonucunda destekli sıvı membranların ve orijinal destek tabakalarının yüzey morfolojisinin birbirinden farklı olduğu görülmüştür. Ayrıca, membran bileşiminin temas açısı ölçümü Contact Angle cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Temas açısı 86,3 olarak bulunmuş ve bu değer membranın hidrofilik olduğunu göstermektedir.

Sonuç olarak; destekli sıvı membran çalışmalarında transport verimi, donör fazın derişimine, akseptör fazın derişimine, taşıyıcı ligandın derişimine, çözücünün

türüne, karıştırma şartlarına, organik (membran) fazdaki taşıyıcı ile metal tuzu arasında meydana gelen difüzyon kontrollü reaksiyonların hızına son derece bağlıdır.

Toksik metallerin çevreye ve insan sağlığına vermiş olduğu zararlar nedeniyle seçimli olarak ayrılması ve uzaklaştırılması günümüzde çok fazla önem kazanmıştır. Bu nedenle gerçekleştirmiş olduğumuz destekli sıvı membran transport çalışmalarımızda, toksik metallerden Cu^{2+} , Pb^{2+} metal katyonlarının transportu üzerinde çalıştık. Çalışma sayesinde metal katyonlarının seçimli olarak ayrılması ve uzaklaştırılması çalışmalarına katkıda bulunulduğu düşünülmektedir.

Son yıllarda destekli sıvı membranlarda kullanılan ticari destek tabakalarının maliyetinin yüksek olması sebebiyle çalışmalar daha çok polimer içerikli membranlar (PIM) üzerine yoğunlaşmıştır. Bu yöntemde membran istenilen özelliklerde araştırmacılar tarafından sentezlenmekte ve transport deneylerinde kullanılmaktadır. Böylelikle transport deneylerinin maliyeti azaltılmakta aynı zamanda transport verimliliği artırılmaktadır. Bu nedenle bundan sonraki transport çalışmalarımızda destek tabakası olarak polimer içerikli membran kullanılması hedeflenmektedir.

7. KAYNAKLAR

- Alpoğuz, H. K.**, 2002, Sıvı membranlarda makrosiklik bileşikler kullanılarak bazı katyonların transport özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 91s.
- Alpoğuz, H.K., Memon, S., Ersöz, M., Yılmaz, M.**, 2002, Transport of metals through a liquid membrane containing calix[4]arene derivatives as carrier, *Separation Science and Technology*, 37(9), 2201-2213.
- Alpoğuz, H.K., Memon, S., Ersöz, M., Yılmaz, M.**, 2005, Transport of metals across a supported liquid membrane containing calix[4]arene nitrile derivatives as a specific ion carrier, *Separation Science and Technology*, 40, 2365-2372.
- Alpoğuz, H.K., Memon, S., Ersöz, M., Yılmaz, M.**, 2007. Facilitated supported liquid membrane of Hg(II) using calix[4]arene derivatives, *Journal of Macromolecular Science*, 44, 17-20.
- Arnaud-Neu, F., Böhmer V., Dozol, J., F., Grüttner, C., Jakobi, R., A., Kraft, D., Mauprivez, O., Rouquette, H., Schwing-Weill, M. J., Simon, N., Vogt, W.**, 1996, 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.
- Ayvaz, I.**, 2003, 2003 Yılı Taban Suyu Gözlem Sonuçları, Taban Suyu Kontrol Raporu, Menemen.
- Bae, Y., Choi, J.-W., Lee, W. H., Oh, B.-K.**, 2005, Study on orientation of immunoglobulin G on Protein G Layer, *Biosensors Bioelectronics*, 21: 103-110.
- Behr, J., P., Kirch, M. and Lehn, J., M.**, 1985, Carrier-Mediated Transport through Bulk Liquid Membranes Dependence of Transport Rates and Selectivity on Carrier Properties in a Diffusion-Limited Process, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 241.
- Bessbousse, H., Rhlalou, T., Verchere, J.F., Lebrun, L.**, 2010. Mercury removal from wastewater using a poly(vinylalcohol)/poly(vinylimidazole) complexing membrane, *Chemical Engineering Journal*, 164, 37-48.
- Binning, G., Quate, C.F., Gerber, Ch.**, 1986, Atomic force microscope, *Physics Review Letters*, 56: 930.
- Boyadzhiev, L.**, 1990, Liquid pertraction or liquid membranes-state of the art, *Sep. Sci. Technol.*, 25, 87.

- Bütün, M.**, 2006, Sulardaki kurşun iyonunun dolgulu kolonda atkestenesi ile adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 129s.
- Castillo, E., Granados M., Cortina, J.L.**, 2002, Liquid-supported membranes in chromium(VI) optical sensing: transport modelling. *Analytica Chimica Acta*, 464, 197-208.
- Casnati, A., Minari, P., Pochini, A., Ungaro, R., Nijenhuis, W., F., Jong, F. and Reinhoudt, D., N.**, 1992, Selective Complexation and Membrane Transport of guanidium Salts by Calix[6]arene Amides, *Israel Journal of Chemistry*, 32, 79.
- Casnati, A., Pochini, A., Ungaro, R., Ugozzoli, F., Arnaud, F., Fanni, S., Schwing, M., J., Egbering, R., J., M., Jong, F. and Reinhoudt, D., N.**, 1995, Synthesis, complexation, and membran transport studies of 1,3-alternate calix[4]arene-crown-6 conformers: A new class of cesium selective ionophores, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 2767.
- Chan, W., H., Cai, X., P. and Gu, X., H.**, 1994, Aldehyde-selective Polymeric Membrane Electrodes Based on a Calix[4]arene Ionophore, *Analyst*, 119, 1853.
- Chaudry, M., A., Amin, Sh., Malik, M. T.**, 1996, Tri-n-octylamine-xylene-based supported liquid membranes and transport of Ce (IV) ions. *Sep. Sci. Technol.*, 31:1309-1326.
- Chen, L., He, X., Zhao, B., Liu, Y.**, 2000, Calixarene derivative as the neutral carrier in silver ion-selective electrode and liquid membrane transport, *Anal. Chim. Acta*, 417, 51.
- Chrisstoffels, L.A.J., Jong, F., Reinhoudt, D.N.**, 1995, Mechanistic studies of carrier mediated transport through supported liquid membranes. 209th National Meeting of the American Chemical Society, California, USA, April, 18-55.
- Çınar, M. O., Ülgen, S. D., Çubukçu, E., Koçum, İ. C.**, 2005, Molekül algılama amaçlı atomik kuvvet mikroskobu tasarımı ve üretilmesi, *Biyomedikal Mühendisliği Ulusal Toplantısı, BİYOMUT*, İstanbul, 230-234.
- Cooper, S.R.**, 1992, Crown compounds, toward future applications. VCH Publishers, 106(4), 500-501, New York.
- Danesi, P., R.**, 1984, Separation of metal species by supported liquid membrane, *Sep. Sci. Technol.*, 19, 857.

- Dozol, J. F., Simon, N., Lamare, V., Rouquette, H., Eymard, S., Tournois, B., Marc DCC/DESD/SEP D., D., Macias DIST/UDC, R., M.,** 1999. 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.
- 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* 2006;7:73-81.
- Ersöz, M.,** 2007, Transport of mercury through liquid membranes containing calixarene carriers, *Advances in Colloid and Interface Science* 134–135, 96–104.
- Fishbane, Paul M., Gasiorowicz Stephen, Stephen T. Thornton,** 2003, *Temel Fizik*, Cilt 2, Arkadaş Yayıncılık, İstanbul, 686,1155-1195-1209.
- Fyles, T., M.,** 1985. 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.
- Förch, R., Schönherr, H., Tobias, A., Jenkins, A.,** 2009, *Surface Design: Applications in Bioscience and Nanotechnology*, Wiley-VCH, p.471.
- Gholivand, M., B., Khorsandipoor, S.,** 2000, Selective and uphill transport of Cu (II) through bulk liquid membrane using N-ethyl-2-aminocyclopentene-1-dithiocarboxylic acid as carrier, *J. Membrane Sci.*, 180, 115.
- Gutsche, C., D. and Mukhkrishnan, R.,** 1978, Calixarenes 1. Analysis of The Product Mixtures Produced by The Base-Catalyzed Condensation of Formaldehyde with para-Substituted Phenols, *J. Org. Chem.*, 43(25), 4905.
- Gutsche, C., D.,** 1989, *Calixarenes*, Royal Society of Chemistry, Chambridge
- Hiratani, K., Takahashi, T., Sugihara, H., Kasuga, K., Fujiwara, K., Hayashita, T., Bartsch, R. A.,** 1997, Selective liquid membrane transport of lead (II) by an acyclic polyether dicarboxylic acid. *Anal. Chem.*, 69: 3002-3007.
- Ho, W.S.H., Pordar, T.K.,** 2001, New membrane technology for removal and recover of chromium from wastewaters. *Environmental Progress*, 20, 1, 44-52.

- Humphris, A. D. L., Miles, M. J., Hobbs, J. K.,** 2005, A mechanical microscope: High-speed atomic force microscopy, *Applied Physics Letters*, 86: 34106-34106.3.
- Izatt, R., S., Hawkins, R., T., Christensen, J., J. and Izatt, R., M.,** 1985, Cation Transport from Multiple Alkali Cation Mixtures Using A Liquid Membrane System Containing a Series of Calixarene Carriers, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 63.
- Izatt, R., M., Clark, G., A., Christensen, J., J.,** 1987, Transport of AgBr₂⁻, PdBr₄²⁻, and AuBr₄⁻ in an emulsion membrane system using K⁺-dicyclohexano-18-crown-6 as carrier, *Sep. Sci. Technol.*, 22, 691.
- Jonsson, J. A., Mathiasson, L.,** 1992, Supported liquid membrane techniques for sample preparation and enrichment in environmental and biological analysis, *Trac*, 11: 106-114.
- Jönsson, J.A., Mathiasson, L., Chimuka, L., Cukrowska, E.,** 2003, Membrane techniques for analysis, sampling and speciation in environmental measurements, *New horizons and challenges in environmental analysis and monitoring*, 84-109.
- Jung, S.-H., Son, H.-Y., Yuk, J. S., Jung, J.-W., Kim, K. H., Lee, C. H., Hwang, H., Ha, K.-S.,** 2006, Oriented immobilization of antibodies by a selfassembled monolayer of 2-(biotinamido)ethanethiol for immunoarray preparation, *Colloids and Surfaces: Biointerfaces*, 47:107-111.
- Karamızrak, E.,** 2011, Oksimler kullanılarak membranların hazırlanması ve ayırma işlemlerinde kullanılması, Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 123s.
- Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., Timur, S.,** 2003, Metallerin çevresel etkileri. *Metalurji Dergisi* sayı 136 sayfa 47-53
- Kaya, A.,** 2008 Sıvı membran teknolojisi kullanılarak bazı metal katyonlarının transport özelliklerinin incelenmesi, Yüksek lisans tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, 67s.
- Kim, J., K., Kim, J., S., Shul, Y., G., Lee, K., W., Oh, W., Z.,** 2001, Selective extraction of cesium ion with calix[4]arene crown ether through thin sheet supported liquid membranes, *J. Membrane Sci.*, 187, 3.
- Kirgios, L., Schügerl, K., Degener, W.,** 1994, Process for separating and concentrating gallium from an aqueous solutions containing gallium, together with aluminum, zinc and copper. US Patent No. 5, July 5, 326-441.

- Kislik, S.V.**, 2010, Liquid membranes: Principles and applications in chemical separations and wastewater treatment, Elsevier's Science&Technology, Oxford, 445p., Britain.
- Koyuncu, H.**, 2005, Civa katyonunun, sıvı membranlarda makrosiklik bileşikler kullanarak bazı transport özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 58 s.
- Lamb, J. D., Christensen J. J., Izatt, S. R., Bedke, K., Astin, M. S. and Izatt, R. M.**, 1980, Effects of salt concentration and anion on the rate of carrier-facilitated transport of metal cations through bulk liquid membranes containing crown ethers, *J. Am. Chem. Soc.*, 102: 3399-1403.
- Lamb, J. D., Izatt, R. M., Garrick, D. G., Bradshaw, J. S. and Christensen,** 1981, The influence of macrocyclic ligand structure on carrier facilitated cation transport rates and selectivities through liquid membranes. *J. Membrane Sci.*, 9: 83-107.
- Lee, J. H., Hahm, S. H.**, 2002, Growth of high quality Al_xGa_{1-x}N with high Al composition for Schottky-Type UV detector using MOCVD, *Phys. Stat. Sol. (C)*, no 1, 103-106.
- Lehn, J. M.**, 1983, in *Physical Chemistry of Transmembrane Ion Motions*, G. Spach, ed., Elsevier, Amsterdam, s181.
- Leverd, P. C., Bonnamour, I. D., Lamartine, R., and Nierlich, M.**, 2000, Using a large calixarene as a pol alkoxide ligand: [tert-butylcalix[12]arene and its complex with the uranyl cation, *Chem. Commun.*, 493-494.
- Ma, M., He, D., Liao, S., Zeng, Y., Xie, Q., Yao, S.**, 2002, Kinetic study of L-isoleucine transport through a liquid membrane containing di(2-ethylhexyl) phosphoric acid in kerosene, *Anal. Chim. Acta*, 456, 157.
- Molinari, R., Poerio, T., Argurio P.**, 2006, Selective removal of Cu²⁺ versus Ni²⁺, Zn⁺² and Mn⁺² by using a new carrier in a supported liquid membranes. *Journal of Membrane Science*, 280, 470-477.
- Morf, W., E.**, 1981. *The Principles of Ion-Selective Electrodes and Membrane Transport*, Elsevier, Amsterdam.
- Nakamura, S., Harada, Y., Seno, M.**, 1991, Novel Metalorganic chemical vapor deposition system for GaN growth, *Appl. Phys. Lett.*, 58: 2021-2023.
- Neplenbroek, A., M., Bargeman, D. and Smolders C., A.**, 1992. Nitrate removal using supported liquid membranes: Transport mechanism, *J. Membrane Sci.*, 67, 107.

- Nijenhuis, W., F., Buitenhuis, E., G., Jong, F., D., Sudhölter, E., J., R. and Reinhout, D., N.**, 1991, Calixcrowns as selective potassium cation carriers in supported liquid membranes, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 7963.
- Nijenhuis, W.F., Buitenhuis, E.G., Jong, F.D., Sudhölter, E.J.R., Reinhout, D.N.**, 1991, Calixcrowns as selective potassium cation carriers in supported liquid membranes. *Journal American Chemical Society*, 113, 7963-7968.
- Oda, T., Akaike, T., Hamamoto, T., Suzuki, F., Hirano, T., Maeda, H.**, 1991, Relationships between water quality, morphological factors in river basins, the diversity index and the biotic index. *Environmental Technology*, 12, 1147-1155.
- Osa, T. and Atwood J., L.**, 1991, *Inclusion Aspects of Membrane Chemistry*, Kluwer Academic Publishers, Netherland, p: 1-110.
- Oshimo T., Inove K., Furusaki S., Goto M.**, 2004, Dominant factors affecting extraction behavior of amino compounds by a calix(6) arene carboxylic acid derivative *Anal. Chem. Act.* 509, 137.
- Oshimo T., Inove K., Furusaki S., Goto M.**, 2003, Liquid membrane transport of amino acids by a calix(6) arene carboxylic acid derivative, *J. Membrane Sci.*, 217, 87-97.
- Patterson, J., W.**, 1985, *Industrial Wastewater Treatment Technology*, Second Ed., Butterworth Publ., London, p. 261-270.
- Peterson, R.T., Lamb, J.D.**, 1995, Rational design of liquid membrane separation systems. 209th National Meeting of the American Chemical Society, California, USA, 57-74.
- Pinto, C.G., Laespada, M.E.F., Pavon, J.L.P., Cordeo, B.M.**, 1999, Analytical applications of separation techniques through membranes. *Laboratory Automation and Information Management*, 34, 115-130.
- Puvvada, G.V.K.**, 1999, Liquid-liquid Extraction of Gallium From Bayer Process Liquor Using Kelex 100 in the Presence of Surfactants, *Hydrometallurgy*, 52, 9-19.
- Reyes-Aguilera, J.A., Gonzales, M.P, Navarro, R.**, 2008, Supported liquid membranes for recovery of bismuth from aqueous solutions. *Journal of Membrane Science*, 310, 13-19.
- Safavi, A., Restegarzadeh, S.**, 1995, Selective and efficient uphill transport of Cu (II) through liquid membrane, *Talanta*, 42: 2039-2042.

- Safavi, A., Shams, E.,** 1999, Selective and efficient liquid membrane transport of gold as gold cyanide using an anion carrier. *J. Membrane Sci.*, 157: 171-176.
- Saito, T.,** 1993, Selective transport of alkali and alkaline earth metallic ions through a supported liquid membrane containing triphenyl phosphate as a carrier. *Sep. Sci. Technol.*, 28: 1629-1640.
- Sarıkaya, Y.,** 2003, *Fizikokimya, Gazi Büro Kitabevi, Birinci Baskı, Ankara, 536-539s.*
- Shamsipur, M., Hashemi, O.R., Lippolis, V.,** 2006, A supported liquid membrane system for simultaneous separation of silver(I) and mercury(II) from dilute feed solutions. *Journal of Membrane Science*, 282, 322-327.
- Stolwijk, T., B., Sudhölter, E., J., R. and Reinhoudt, D., N.,** 1987, Crown-ether mediated transport a kinetic study of potassium perchlorate transport through a supported liquid membrane containing dibenzo-18-crown-6, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 7042.
- Stolwijk, T. B., Sudholter, E. J. R. and Reinhoudt, D. N.,** 1989, Effect of crown ether lipophilicity on the facilitated transport of gadolinium thiocyanate through an immobilized liquid membrane. *J. Am. Chem. Soc.*, 111: 6321-6329.
- Szpakowska, M.,** 1994, Kinetics of coupled transport of Cu (II) ions through liquid membranes composed of technical solvents and paraffin mixtures, *J. Membrane Sci.*, 92, 267.
- Szpakowska, M.,** 1996. Coupled transport of copper through different types of liquid membranes containing Acorga P-50 as carrier, *J. Membrane Sci.*, 109, 77.
- Şener, İ.,** 2004, Kaliks[4]aren ve heterohalkalı aminlerden azo boyar maddelerin sentezi ve elektronik spektrumlarının incelenmesi. *Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 166s.*
- Tian, Y., Wu, M., Liu, R., Li, Y., Wang, D., Tan, J., Wu, R., Huang, Y.,** 2011, Electrospun membrane of cellulose acetate for heavy metal ion adsorption in water treatment, *Carbohydrate Polymers*, 83, 743-748.
- Tor, A., Arslan, G., Muslu, H., Çeliktaş, A.,** 2009, Facilitated transport of Cr(III) through polymer inclusion membrane with 2 di(2-ethylhexyl)phosphoric acid (DEPHA), *Journal of Membrane Science*, 329, 169-174.
- Ulewicz, M., Szczygelska-Tao, J., Biernat, J.F.,** 2009, Selectivity of Pb(II) transport across polymer inclusion membranes doped with imidazole azothiacrown ethers, *Journal of Membrane Science*, 344, 32-38.

- Visser, H., C., Reinhoudt, D., N. and de Jong, F.,** 1994, Carrier-mediated Transport through Liquid Membranes, *Chemical Society Reviews*, 75.
- Vural, U., S. and Ersöz, M.,** 1996, Transport Studies of Iodine through Liquid Membran System, *J. Appl. Polym. Sci.*, 61, 1273.
- Xuan-cai, D. and Fu-quan, X.,** 1991, Study of the swelling phenomena of liquid surfactant membranes, *J. Membrane Sci.*, 59, 183.
- Yanez, M., Barbosa, S.E.,** 2003, Changes in particle area measurements due to SEM accelerating voltage and magnification, *Microsc Res Tech.* 61(5): 463–468.
- Yang, X.J., Fane, T.,** 1997, Effect of membrane preparation on the lifetime of supported liquid membranes. *Journal of Membrane Science*, 133, 269-273.
- Yilmaz, A., Tabakci, B., Tabakci, M.,** 2009, New diamino derivatives of p-tertbutylcalix[4]arene for oxyanion recognition: Synthesis and complexation studies, *Supramol. Chem*, 21: 435–441.
- Yoshida, S. and Hayano, S.,** 1986, Relationship between the extractability and the rate of transfer of potassium ion by macrocyclic carriers in liquid membrane systems. *J. Am. Chem. Soc.*, 108: 3903-3907.

ÖZGEÇMİŞ

Tuğba KUTLU, 27.08.1986 tarihinde Şişli’de doğdu. İlkokul öğrenimini Denizli’de Hürriyet İlkokulu’nda, orta öğrenimini Atatürk Ortaokulu’nda, lise öğrenimini ise Denizli Lisesi’nde tamamladı. 2008 yılında Gazi Üniversitesi Kimya Bölümü’nden mezun oldu. 2009 yılında Dentaş Kağıt San. A.Ş.’de Ar-Ge departmanında çalışmaya, aynı zamanda Pamukkale Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı’nda yüksek lisans eğitimine başladı. Halen Dentaş Kağıt San. A.Ş.’de Kalite Kontrol Mühendisi ve Bütünleşik Yönetim Sistemi Temsilcisi olarak görev almaktadır.