

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

**ÇOK DAMLACIKLI SIVI MEMBRAN (ÇDSM) TEKNİĞİ İLE
MANGAN İYONLARI EKSTRAKSİYONUNUN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ANIL KÜNTER

DENİZLİ, EYLÜL-2019

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



**ÇOK DAMLACIKLI SIVI MEMBRAN (ÇDSM) TEKNİĞİ İLE
MANGAN İYONLARI EKSTRAKSİYONUNUN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ANIL KÜNTER

DENİZLİ, EYLÜL-2019

KABUL VE ONAY SAYFASI

Anıl KÜNTER tarafından hazırlanan “Çok Damlacıklı Sıvı Membran (ÇDSM) Tekniği İle Mangan İyonları Ekstraksiyonunun İncelenmesi” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 06.09.2019 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Prof. Dr. Halil CETİŞLİ
Pamukkale Üniversitesi

Üye
Prof. Dr. Şule AYTAŞ
Ege Üniversitesi

Üye
Prof. Dr. Metin AK
Pamukkale Üniversitesi

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
25/09/2019 tarih ve 38/13-2-2 sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Uğur YÜCEL

**Bu tez çalışması Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Koordinatörlüğü tarafından 2017FEBE058 nolu proje ile desteklenmiştir.**

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

Anıl KÜNTER



ÖZET

ÇOK DAMLACIKLI SIVI MEMBRAN (ÇDSM) TEKNİĞİ İLE MANGAN İYONLARI EKSTRAKSİYONUNUN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ANIL KÜNTER

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. HALİL CETİŞLİ)

DENİZLİ, EYLÜL-2019

Bu yüksek lisans tez çalışmasında ağır metal iyonlarından olan Mn(II) iyonlarının diizooktil ditiyofosfonik asit (DİODFA) taşıyıcı ligand ile Çok Damlacıklı Sıvı Membran sistemi (ÇDSM) kullanılarak geri kazanılması amaçlanmıştır. Mn(II) iyonlarının ekstraksiyonunda etkili olan parametrelerden ortam sıcaklık, donör pH'ı, akseptör faz olarak HCl ve H₂SO₄ derişimi, organik fazdaki trietanol amin (TEA) ve DİODFA derişiminin etkileri incelenmiştir. 100 mg/L'lik Mn(II) iyonunun donör fazdan akseptör faza optimum taşınımı için DİODFA taşıyıcı ligand derişimi 3.75x10⁻³ mol/L olarak belirlenmiştir. Akseptör fazda farklı H₂SO₄ derişimleri kullanılarak, gerçekleştirilen deneylerden elde edilen veriler tüm derişimler (0.125, 0.250, 0.500, 0.750, 1.00 ve 1.50 M) için sırasıyla reaksiyon hız sabiti *k*₁ değerleri (2.43x10⁻², 3.83x10⁻², 7.56x10⁻², 5.66x10⁻², 9.91x10⁻², 2.78x10⁻² dak⁻¹) olarak bulunmuştur. Farklı sıcaklık aralıklarında Mn(II) iyonlarının ekstraksiyon çalışmalarında sistem için aktivasyon enerji değeri 9.87 kkal/mol olarak hesaplanmış olup, taşınım mekanizmasının difüzyon kontrollü olduğu tespit edilmiştir. DİODFA ile Mn(II) iyonlarının seçimli olarak diğer metal iyonlarının Ni(II), Co(II), Zn(II) ve Cu(II) varlığında ayrı ayrı ekstraksiyon çalışmalarında geri alım verimleri >%81'nin üzerinde olduğu ve geri alım sürelerinin ise uzadığı görülmüştür. Yapılan deneyler çalışmalar sonucunda, kullandığımız ÇDSMS sisteminin basit modüler yapıda, daha ekonomik olması, karıştırıcılara göre peristaltik pompa ile daha yüksek ayırma faktörü elde edilmesi yanında çözelti ortamından DİODFA taşıyıcı ligand ile Mn(II) iyonlarının kısa sürede ekstrakte ettiği tespit edilmiştir.

ANAHTAR KELİMELEER: Ağır Metal, Mangan, ÇDSM Sistemi, Ekstraksiyon, DİODFA

ABSTRACT

INVESTIGATION OF EXTRACTION OF MANGANESE IONS WITH MULTI-DROP LIQUID MEMBRANE (MDLM) TECHNIQUE

MASTER'S THESIS

ANIL KÜNTER

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

CHEMISTRY

(SUPERVISOR:PROF. DR. HALİL CETİŞLİ)

DENİZLİ, SEPTEMBER 2019

In this master thesis, it is aimed to recover Mn(II) ions which is one of the heavy metal ions with diisooctyl dithiophosphonic acid (DIODFA) carrier ligand by using Multi Droplet Liquid Membrane System (MDLMS). The effects of Mn(II) ions on ambient temperature, donor pH, concentration of HCl and H₂SO₄ as acceptor phase, triethanol amine (TEA) and DIODFA concentration in organic phase were investigated. For optimum transport of 100 mg/L Mn(II) ions from the donor phase to the acceptor phase, the DIODFA carrier ligand concentration was 3.75×10^{-3} mol/L. Using different H₂SO₄ concentrations in the acceptor phase, the data obtained from the experiments carried out for all concentrations (0.125, 0.250, 0.500, 0.750, 1.00 and 1.50 M) respectively, k_1 values (2.43×10^{-2} , 3.83×10^{-2} , 7.56×10^{-2} , 5.66×10^{-2} , 9.91×10^{-2} , 2.78×10^{-2} min⁻¹). In the extraction studies of Mn(II) ions at different temperature ranges, the activation energy value of the system was calculated as 9.87 kcal/mol and the transport mechanism was found to be diffusion controlled. DIODFA and Mn(II) ions selectively other metal ions in the presence of Ni(II), Co(II), Zn(II) and Cu(II) in the separate extraction studies in the recovery efficiency is >%81 and the recovery time is over prolonged. As a result of the experiments, it was determined that the MDLM system we used was simple modular structure, more economical, higher separation factor was obtained with peristaltic pump compared to the mixers, and it was determined that Mn(II) ions were extracted from solution medium by DIODFA carrier ligand in a short time.

KEYWORDS: Heavy metal, manganese, MDLM System, Extraction, DIODFA

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ	viii
RESİM LİSTESİ	x
SEMBOL LİSTESİ	xi
ÖNSÖZ.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. TEORİK BİLGİLER	13
2.1 Mangan Genel Bilgi.....	13
Mangan Oksitlerin Termodinamik İndirgenmesi	17
2.2 Membranlar.....	21
2.2.1 Membranların Tarihsel Gelişimi	21
2.2.2 İzotropik Gözeneksiz Membranlar	22
2.2.3 İzometrik Mikro Gözenekli Membranlar	23
2.2.4 İz Aşındırılmış Membranlar	23
2.2.5 Genişletilmiş Film Membranlar.....	24
2.2.6 Kalıp Liç Membranlar	25
2.2.7 Anizometrik Membranlar	25
2.2.8 Metal Membranlar	27
2.2.9 Metal Oksit Membranlar	27
2.2.10 Mikro Gözenekli Karbon Membranlar.....	29
2.2.11 Mikro Gözenekli Cam Membranlar	30
2.2.12 Oyuk Fiber Membranlar.....	30
2.2.13 Sıvı Membranlar.....	33
2.2.13.1 Sıvı Membranların Modüllerinin Konfigürasyonlarına Göre Sınıflandırılmaları	34
2.2.13.2 Hacimli Sıvı Membranlar (BLM)	35
2.2.13.3 Destekli Sıvı Membranlar (SLM)	36
2.2.13.4 Emülsiyon Sıvı Membranlar (ELM)	37
2.3 Reaksiyonlar ve Hesaplamalar	38
2.3.1 Uni-moleküler Reaksiyonlar (Lindemann Teorisi)	38
2.3.2 Ard Arda (Birbirini İzleyen) Reaksiyonlar.....	40
2.4 Ultraviyole ve Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektroskopisi .	42
2.4.1 UV görünür spektrumların kökeni.....	44
2.4.2 σ , π ve n Elektronları İçeren Absorblayıcılar	47
2.4.3 Geçirgenlik ve absorbans.....	47
2.4.4 Lambert-Beer yasası	50
2.5 Spektrofotometreler	52
2.5.1 Görünür Bölgede Çalışan Cihazlar.....	52
2.5.2 Ultraviyole - Görünür Bölgeyi Kapsayan Tek - Işın Yollu Cihazlar	53
2.5.3 Ultraviyole - Görünür Bölgede Çalışan Çift - Işın Yollu Cihazlar...	54
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	57
3.1 Materyal.....	57

3.2 Taşıyıcı Ligandlar	58
3.3 Kullanılan Cihazlar	59
3.4 Çok Damlacıklı Sıvı Membran (ÇDSM) Sistemi	61
3.5 Mangan(II) iyonunun Spektrofotometrik Tayini	63
3.6 Mn(II) Ekstraksiyonu İçin Taşıyıcı Ligandın Belirlenmesi.....	63
3.7 Kinetik Hesaplamalar	64
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	66
4.1 Mn(II) İyonları Ekstraksiyon Çalışma Parametreleri	66
4.2 Organik Fazdaki TEA ve DİODFA Derişiminin Etkisi	67
4.3 Akseptör Faz Olarak Kullanılan H ₂ SO ₄ Derişiminin Etkisi	70
4.4 Sıcaklığın Etkisi.....	74
4.5 Akseptör Faz Olarak Kullanılan HCl Derişimini Etkisi	79
4.6 Mn(II) iyonlarının Ekstraksiyonunda Sıcaklığın Etkisi.....	83
4.7 Mn(II) İyonlarının Ekstraksiyonunda Farklı Donör pH Etkisi	87
4.8 Mn(II) İyonlarının Ekstraksiyonunda Farklı Ligand Derişiminin Etkisi	90
4.9 Farklı Metal İyonlarının Varlığında Mn(II) İyonlarının Seçimli Ekstraksiyonu	94
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	100
6. KAYNAKLAR.....	105
7. ÖZGEÇMİŞ	116

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Mn-O sisteminde sıcaklık ile oksijen kısmi basıncının değişimi.	17
Şekil 2.2: Çözelti içinde değişen pH'larda mangan iyonlarının türleri.....	19
Şekil 2.3: Bikarbonat ve sülfat iyonlarının bulunmadığı mangan iyon türleri..	20
Şekil 2.4: 2.000 ppm'lik bikarbonat ve sülfat aktivitelerine sahip bir sistemde mangan ve demirin davranışı arasındaki farkları göstermektedir ..	20
Şekil 2.5: Genişletilmiş polipropilen film membranın hazırlanma yöntemi.....	25
Şekil 2.6: Seramik membran yapımında kullanılan kaydırma kaplama-sinterleme ve sol-jel süreçleri.....	28
Şekil 2.7: Oyuk fiber membranların ana tipleri	31
Şekil 2.8: Oyuk fiber membranların çözültisarmasında kullanılan çift yönlü spinneret tasarımı	32
Şekil 2.9: Oyuk fiber çözelti sarma sistemi	32
Şekil 2.10: Çift katmanlı fiber üretim sistemi.....	33
Şekil 2.11: Sıvı membran çeşitleri (LM); a) Tabakalı BLM, b)Dönen disk kontaktöründeki BLM, c) Sarmal film kontaktöründeki BLM, d) Delikli lifdeki arayüzdeki hareketsiz BLM, e) Destekli BLM, f) Delikli lif kontaktörün mikrogözenekli duvarlarındaki destekli sıvı membran, g) İki gözeneksiz film arasındaki destekli sıvı membran, h) Emülsiyon sıvı membran. F: besleme çözeltisi. HF: delikli mikro gözenekli lif. M: membran faz. R: sıyrıcı faz. S: mikrogözenekli duvar (Schlosser ve Marták 2009)	35
Şekil 2.12: A→B→C türünde ard arda reaksiyonlarda, A, B, C derişimlerinin zamanla değişimi.....	41
Şekil 2.13: Görünür spektrum (390-780 nm) tüm elektromanyetik spektrumun bir kısmı.....	43
Şekil 2.14: Formaldehitte elektronik geçişler	45
Şekil 2.15: Atomların elektronik geçişleri ve spektrumları	46
Şekil 2.16: Elektronik geçişler ve moleküllerde UV-görünür spektrumlar	46
Şekil 2.17: Çözeltiden geçen ışığın örnek bileşenler tarafından kısmen absorpsiyonu.....	48
Şekil 2.18: Dalga boyunun bir fonksiyonu olarak holmium çözeltisinin geçirgenlik spektrumu.	49
Şekil 2.19: Dalga boyunun bir fonksiyonu olarak holmium çözeltisinin absorpsiyon spektrumu	49
Şekil 2.20: Işık yoğunluğunun zayıflaması, numune çözeltisinin konsantrasyon ve küvetin uzunluğuyla orantısı	50
Şekil 2.21: Doğrusal aralığın dışındaki ölçülen kırmızı değerler yeşil teorik kalibrasyon çizgisinden sapmayı gösteren grafik.....	51
Şekil 2.22: Band spektrofotometrelere iki örnek;	53
Şekil 2.23: Beckman DU-2 spektrofotometrenin şematik diyagramı	54
Şekil 2.24: Ultraviyole-görünür spektrofotometrenin şematik diyagramı. Hitachi model 100-60.....	55
Şekil 2.25: Ultraviyole-görünür spektrofotometrenin şematik diyagramı. Varian Cary Model 219.....	55

Şekil 3.1: Taşıyıcı ligand olarak kullanılan bazı bileşiklerin yapıları a) tri-butil fosfat b) tri-n oktil amin c) bis (2-etil hegzil) fosfat d) bis(2.4.4-trimetilpentil) fosfinik asit.....	59
Şekil 3.2: Mangan iyonları ekstraksiyonu için kullanılan sistem (MDLM (O: Organik faz. D: Donör faz. A: Akseptör faz. P: Peristaltik pompa. T: Termostat)	62
Şekil 3.3: Mn(II) iyonları derişimine karşı absorbands değerleri kalibrasyon grafiği	63
Şekil 4.1: a) Farklı konsantrasyonlarda DİODFA ve TEA için donör fazdaki Mn(II) iyonlarının zamanla değişim grafiği b) Farklı konsantrasyonlarda DİODFA ve TEA için organik fazdaki Mn(II) iyonlarının zamanla değişim grafiği c) Farklı konsantrasyonlarda DİODFA ve TEA için akseptör fazdaki Mn(II) iyonlarının zamanla değişim grafiği	69
Şekil 4.2: Organik fazdaki değişen ligant ve TEA konsantrasyonlarda donör fazdaki Mn(II) iyonlarının zamana karşı $\ln C_o/C$ grafiği.	70
Şekil 4.3: a) Akseptör faz olarak kullanılan H_2SO_4 derişimi etkisi için ekstraksiyonda donör fazdaki iyon derişiminin zamanla değişim grafiği b) Akseptör faz olarak kullanılan H_2SO_4 derişimi etkisi için ekstraksiyonda organik fazdaki iyon derişiminin zamanla değişim grafiği	72
Şekil 4.4: Akseptör faz olarak kullanılan H_2SO_4 derişimi etkisi için ekstraksiyonda donör fazda zamana karşı $\ln(C_o/C)$ grafikleri.	73
Şekil 4.5: a) Farklı sıcaklıklarda donör fazdaki Mn(II) iyonları derişiminin zamanla değişim grafiği b) Farklı sıcaklıklarda organik fazdaki Mn(II) iyonları derişiminin zamanla değişim grafiği c) Farklı sıcaklıklarda akseptör fazdaki Mn(II) iyonları derişiminin zamanla değişim grafiği	76
Şekil 4.6: DİODFA ve TEA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler için oluşturulan zamana karşı $\ln(C_o/C)$ grafikleri.....	78
Şekil 4.7: Çalışılan dört farklı sıcaklıkla elde edilen Arrhenius grafiği.....	78
Şekil 4.8: Çalışılan üç farklı sıcaklıkla elde edilen Arrhenius grafiği.	79
Şekil 4.9: a) DİODFA ile sürekli ekstraksiyonda akseptör faz HCl derişimi etkisi için donör fazdaki Mn^{+2} iyon derişiminin zamanla değişim grafiği b) DİODFA ile sürekli ekstraksiyonda organik faz HCl derişimi etkisi için organik fazdaki Mn^{+2} iyon derişiminin zamanla değişim grafiği c) DİODFA ile sürekli ekstraksiyonda akseptör faz HCl derişimi etkisi için akseptör fazdaki Mn^{+2} iyon derişiminin zamanla değişim grafiği	81
Şekil 4.10: Sürekli ekstraksiyon çalışmalarında akseptör fazdaki farklı HCl derişimleri ile gerçekleştirilen deneyler için zamana karşı $\ln(C_o/C_e)$ grafiği.	82
Şekil 4.11: a) DİODFA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında donör fazdaki Mn(II) derişiminin farklı sıcaklıklarda zamanla değişim grafiği b) DİODFA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında organik fazdaki Mn(II) derişiminin farklı sıcaklıklarda zamanla değişim grafiği c) DİODFA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında akseptör fazdaki Mn(II) derişiminin farklı sıcaklıklarda zamanla değişim grafiği. .	85

Şekil 4.12: DİODFA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler için oluşturulan zamana karşı $\ln(C_o/C_e)$ grafikleri.	86
Şekil 4.13: Çalışılan dört farklı sıcaklık için $1/T$ değerlerine karşılık $\ln J$ grafikleri.	87
Şekil 4.14: Organik a) DİODFA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında donör fazdaki Mn(II) derişiminin farklı pH'larda zamanla değişim grafiği b) DİODFA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında organik fazdaki Mn(II) derişiminin farklı pH'larda zamanla değişim grafiği c) DİODFA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında akseptör fazdaki Mn(II) derişiminin farklı pH'larda zamanla değişim grafiği.....	89
Şekil 4.15: DİODFA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı pH'larda gerçekleştirilen deneyler için oluşturulan zamana karşı $\ln(C_o/C)$ grafiği.	90
Şekil 4.16: a) Sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı DİODFA derişiminin donör fazdaki değişim grafiği b) Sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı DİODFA derişiminin organik fazdaki değişim grafiği c) Sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı DİODFA derişiminin akseptör fazdaki değişim grafiği.....	92
Şekil 4.17: DİODFA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı derişimlerdeki organik fazlar ile gerçekleştirilen deneyler için zamana karşı $\ln(C_o/C)$ grafikleri.....	93
Şekil 4.18: DİODFA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı metal derişimleri yanında Mn(II) iyonlarının zamnala üç fazdaki değişim grafiği. a) Donör faz b) Organik faz c) Akseptör faz.	96
Şekil 4.19: Organik DİODFA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı metal derişimleri yanında Mn(II) iyonlarının zamnala $\ln C_o/C$ değişim grafiği.....	97

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1: Manganın özellikleri.....	14
Tablo 2.2: Manganın fazları ve kararlı oldukları sıcaklık aralıkları	15
Tablo 2.3: Mangana mineralleri.....	15
Tablo 2.4: Mangana mineralleri.....	16
Tablo 2.5: Türkiye'deki ana manganez rezervleri	16
Tablo 2.6: Işın tipleri ve özellikleri.....	44
Tablo 3.1: Bazı ligandların özellikleri	59
Tablo 4.1: Farklı oranlarda kullanılan organik fazdaki TEA ve DİODFA derişiminin etkisi için fazlardaki Mn(II)iyon derişiminin zamanla değişimi	68
Tablo 4.2: Farklı oranlarda kullanılan organik TEA ve DİODFA derişiminin etkisi için fazlardaki Mn(II)iyon derişiminin zamanla değişimine ait kinetik veriler	68
Tablo 4.3: Akseptör faz olarak kullanılan H ₂ SO ₄ derişimi etkisi için ekstraksiyonda fazlardaki iyon derişiminin zamanla değişimi	71
Tablo 4.4: Akseptör faz olarak kullanılan H ₂ SO ₄ derişimi etkisi için ekstraksiyonda fazlardaki iyon derişiminin zamanla değişimi için hesaplanan kinetik veriler.....	73
Tablo 4.5: Farklı sıcaklıklarda her üç fazdaki Mn(II) iyonlarının ekstraksiyonda derişiminin zamanla değişim verileri	75
Tablo 4.6: Farklı sıcaklıklarda her üç fazdaki Mn(II) iyonlarının ekstraksiyonda derişiminin zamanla değişim verilerine ait hesaplanan kinetik veriler.....	77
Tablo 4.7: Akseptör faz olarak kullanılan HCl derişimi etkisi için ekstraksiyonda fazlardaki iyon derişiminin zamanla değişimi	80
Tablo 4.8: Akseptör faz olarak kullanılan HCl derişimi etkisi için hesaplanan ekstraksiyon kinetik bulgular	82
Tablo 4.9: DİODFA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında fazlardaki Mn(II) iyon derişiminin farklı sıcaklıklarda zamanla değişim değerleri. ..	84
Tablo 4.10: DİODFA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler için kinetik hesaplama bulguları.	86
Tablo 4.11: DİODFA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında fazlardaki Mn(II) iyon derişiminin farklı pH'larda zamanla değişim değerleri.....	88
Tablo 4.12: DİODFA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı pH'larda gerçekleştirilen deneyler için kinetik hesaplama bulguları.	90
Tablo 4.13: DİODFA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı derişimlerde hazırlanan organik fazın (DİODFA) zamanla değişim değerleri.....	91
Tablo 4.14: Sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı derişimlerdeki DİODFA ile gerçekleştirilen deneyler için hesaplanan kinetik veriler.	94
Tablo 4.15: Farklı metal iyonlarının varlığında Mn(II) iyonlarının her üç fazdaki zamanla değişim değerleri.....	95

Tablo 4.16: Sürekli seçimli ekstraksiyon çalışmalarında farklı metal iyonlarının varlığında Mn(II) iyonlarının ekstraksiyonda hesaplanan kinetik veriler.....	98
Tablo 4.17: Donör fazdan akseptör faza Mn(II) iyonları ile birlikte geçen metal iyonlarının miktarlarına ait veriler	99

RESİM LİSTESİ

Sayfa

Resim 2.1: Tipik bir el döküm bıçağı.....	23
Resim 2.2: Eriyik preslenmiş membranlar oluşturmak için kullanılan tipik bir laboratuvar presi (CarverInc., Wabash, IN'nin izniyle)	24
Resim 3.1: Kreostat cihazı	60
Resim 3.2: Uv spektrofotometri cihazı	60
Resim 3.3: Peristaltik pompa cihazı.....	60
Resim 3.4: pH metre cihazı.....	61
Resim 3.5: Çok Damlacıklı Sıvı Membran (ÇDSM) sistemi.....	62

SEMBOL LİSTESİ

TNOA	:Tri-n-oktil amin
TOPO	:Tri-n-oktilfosfin oksit
TEA	:Trietanol amin
M2EHPA	:Mono(2-etilhekzil) fosforik asit
D2EHPA	:Di(2-etilhekzil) fosforik asit
CYANEX 302	:Bis(2.4.4-trimetilpentil) mono-tiyofosfinik asit
MDLM	:Multi Dropped Liquid Membrane Siystem
SLM	:Destekli Sıvı Membran
CYANEX 921	:Trioktil fosfin oksit
HFSLM	:Oyuk fiber destekli sıvı membran
ELM	:Emülsiyon Sıvı Membran
EVA	:Etil vinil asetat
TPP	:Tetrafenilporfirinat
BLM	:Hacimli Sıvı Membran
CYANEX-301	:Bis (2.4.4-trimetilpentil)dihiyoposfinik asit
ALİQUAT 336	:Trikaprilmetilamonyum klorür
TOA	:Trioktil amin
2H5DBA	:2-hidroksi-5-dodesilbenzaldehyd
PC - 88A	:Di(2-etilhekzil) fosfonik asit
TBP	:Tribütil fosfat
Versatic 10	:Neodekanoyik asit
LIX 84I	:2-hidroksi-5-nonilasetofenon oksim
LIX 63	:5.8-dietil-7-hidroksidodekan-6-on oksim
TOMAC	:Trioktilmetil amonyum klorür
LM	:Sıvı Membran
EDTA	:Etilendiamin tetraasetik asit
LLX	:Sıvı-sıvı ekstraksiyon
DİODFA	:Diizooktilditiyo fosforik asit
SPAN 80	:Polioksietilen sorbitan monooleat
PIM	:Polimer inklüzyon membranı

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim boyunca, bu çalışmanın ilerlemesinde büyük payları olan, engin bilgilerini paylaşan, saygı değer danışman hocam Prof. Dr. Halil CETİŞLİ'ye ve beni pratik çözümleri ile daima şaşırtan, her zaman yol gösteren Dr. Öğr. Üyesi Ramazan DONAT'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalar sırasında bana vakit ayırmaktan kaçınmayan Dr. Öğr. Üyesi Ahmet KAYA ve Laboratuvar Görevlisi Ahmet Erdem'e teşekkür ederim.

Bu çalışmanın gerçekleşmesini sağlayan Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne ve Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırmaları PAÜBAP 2017FEBE058 no'lu proje kapsamında desteklenmiş olduğundan teşekkürlerimi borç bilirim.

Çalışma boyunca maddi, manevi her türlü destekten kaçınmayan ve bir çok fedakarlıkta bulunan annem Gönül KÜNTER ve babam Olcay KÜNTER'e ayrıca yazım aşamasında yardımcı olan kardeşim Aykut KÜNTER ve arkadaşım Doğukan BAYRAM'a teşekkür ederim.

Pamukkale Üniversitesi bünyesinde bulunan adını sayamadığım bana bir çok katkıda bulunan tüm hocalarıma teşekkür ederim.

1. GİRİŞ

Endüstrinin ilerlemesi ve teknolojinin gelişmesi ile atık miktarı çoğalmaktadır. Atık su; içerisinde çok farklı maddeyi barındıran sulardır. Bunların başında besinler, tuzlar, ağır metaller azotlu ve fosforlu bileşikler gelir. Atık su oluşumunun önlenmesi her zaman mümkün değildir. Atık suların yeniden kullanılabilir hale getirmek büyük önem teşkil eder. Yeni teknik ve yöntemler geliştirilmesi gerekmektedir. Kanunlar ile daha verimli su arıtma tekniklerinin kullanımının desteklenmesi gerekmektedir. Atık sulardaki bileşiklerin geri kazanılması ve iyi saflaştırma tekniklerinin geliştirilmesi mümkündür. Yeni tekniklerden biri membran teknolojisidir. Membran teknolojisi ile düşük derişimlerdeki ağır metaller, tuzlar, besin maddeleri etkili bir şekilde ayrılabilir.

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu teknolojisi sıkça kullanılan bir yöntem olmasına karşın her yöntemde olduğu gibi diğer yöntemlere göre avantaj veya dezavantajlı olduğu durumlar vardır. Sıvı-sıvı ekstraksiyonunun olumlu ve olumsuz yönleri aşağıda özetlenmiştir.

Ekstraktant yönüyle;

- Yıllardır bilinen ekstraktantlar yeni yöntemlerde kullanılmaktadır.
- Sinerjistik sistemler olmasına rağmen reaktiflerin fiziksel özelliklerini birleştirmeye çalışmaktadır.
- Ekstraktantların bozunması sadece fiziksel prosesi değil aynı zamanda kimyasal prosesleri de etkilediğinden önemli bir faktördür.
- Prosesler sırasında bozunma ve kayıpları karşılamak için ekstraktantların yeniden sentezleri gerekmektedir.

Seyreltici yönüyle;

- Etkileri sınırlı olmasına karşın seçiminde ekonomik durumu, çevresel olumsuz etki değeri gözönünde bulundurulmalıdır.

- Ekstraktant seyreltici ve modifikatörler arasındaki etkileşimleri anlamak için ön çalışmaların yapılması gerekir.

- Ekstraksiyon işleminde reaktifler bozunabilir.

Sistem yönüyle;

- Gerçek uygulamalarda; kullanılan organik fazın sıyrılması ekstraksiyon kadar önemlidir.

-Laboratuvar çalışmalarında gerçek hayatla uyuşmayacak şekilde seyreltik çözeltilerle çalışılmaktadır. Bu durum birçok proses parametrelerini etkilemektedir.

Çevre yönüyle;

- Çevreye organik bileşiklerin salınması sıvı-sıvı ekstraksiyonu için kötü bir imaj oluşturmaktadır.

- Sulu rafinerilerden organik bileşiklerin giderimi gerekmektedir.

- Sıvı-sıvı ekstraksiyonunun çevreye ve hayat döngüsüne etkilerinin diğer yöntemler ile karşılaştırılması gerekmektedir.

- Çevreye etkileri daha azolan süperkritik sıvıların membranlar gibi alternatif sistemlere uygulanması düşünülmelidir.

Mühendislik yönüyle;

- Kütle transfer hızının daha dikkatli çalışılması ekipmanların daha iyi dizayn edilmesini gerektirir.

- Yüksek faz oranlarında ekstraksiyon veriminin sabit kalıp kalmadığının belirlenmesi gereklidir.

- Gerçek çözeltilerde arayüzdeki safsızlıkların ekstraksiyona nasıl etki ettiği araştırılmalıdır.

- Bozunma ürünlerinin proses parametrelerini etkilemesi ve bu nedenle belli bir süre sonra sistemde bazı problemlerin çıkması ihtimali incelenmelidir.

- Sistem optimum şartlarının belirlenmesi için tüm parametre kontrolünün iyi yapılması sağlanmalıdır.

- Ayrılma ve köpük oluşumu problemlerinin en aza indirmek için gerekli önlemlerin alınması gerekmektedir.

Sıvı membranların yukarıda belirtilen soru işaretlerine karşın sıvı-sıvı ekstraksiyonun diğer yöntemlere göre daha verimli ve pratik olduğu sonucu birçok çalışmada vurgulanmaktadır.

Sato (1986) İki değerlikli mangan, kobalt, bakır ve çinko, üç değerlikli gallium, indiyum ve talyum, dört değerlikli vanadyum ve zirkonyum ve altı değerlikli uranyum ve molibden ekstraksiyonundan elde edilen organik çözeltiler, trioktilamin(TOA, R3N) ve trioktilmetilamonyum klorür(TOMAC, R3RİNNCl) ile işlem görmüş, vakumda ısıtılarak kompleksler hazırlanmıştır. Hazırlanan kompleksler, azot atmosferi altında termogravimetri ve diferansiyel termal analizleri gerçekleştirilmiş, oluşan uçucu madde ve kalıntı ürünleri gaz kromatografisi, X-ışını kırınımı ve FTIR spektroskopisi ile incelenmiştir. Komplekslerin termal ayrıştırma süreci ve komplekslerin yapısı değerlendirilmiştir.

Li ve diğ. (1992) Kerosen içinde %4 di-2-etilheksil fosforik asit ve %5 sorbitan monooleat ile hazırlanan sıvı membrane ile kadmiyum ve manganın emülsiyon halinde olduğu sulu çözeltilerden eş zamanlı ekstraksiyon gerçekleştirilmektedir. Membran ortama %4 tri-n-oktilamin eklendiğinde sadece manganın ekstrakte edildiği, kadmiyum ise donör fazda kaldığı, mükemmel bir seçicilik sağlandığı bulunmuştur.

Safavi ve Shams (1998) Taşıyıcı olarak metil kırmızısının kullanıldığı hacimli sıvı membran sisteminde Hg(II) iyonlarının taşınımı incelenmiştir. Donör fazda sülfürik asit, akseptör fazda iyodat varlığında gerçekleştirilen çalışmada, 180 dakika

ekstraksiyon süresinde Hg(II) taşınımı %90 seviyelerine ulaştığı, optimum şartlar altında 150 dakikadan sonra Hg(II) transportunun %80 seviyelerine ulaştığı tespit edilmiştir. Çalışma bulguları Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Pd^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Na^+ , Cu^{2+} , Al^{3+} ve Ag^+ gibi diğer katyonların yanında Hg^{2+} iyonunun seçimli ve yüksek verimli taşınımı gerçekleştirilmiştir.

Gholivand ve Khorsondipoor (2000) Taşıyıcı olarak N-etil-2-aminosiklopenten-1-ditiyokarboksilik asit kullanılan, ortam pH'ının 1.5 olduğu çalışmada, 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 katyonların varlığında bir saatlik süre kapsamında Cu(II) iyonunun %100'nün taşınımını gerçekleştirmeyi başarmışlardır. Seçimli ve verimli ayırma işlemlerini gerçekleştirmişlerdir.

Alguacil (2002) Destekli sıvı membran tekniğini kullanarak, asidik donör fazda sülfat iyonu ile birlikte bulunan mangan ve kobalt iyonlarının ekstraksiyonu incelenmiştir. Taşıyıcı ligand olarak TOA, organik çözücü olarak kerosen, akseptör fazda sıyırıcı olarak ise amonyum karbonat çözeltisi kullanılmıştır. Taşınım olayının; organik faz içinde difüzyon ile yavaş aktarım, iki faz arasındaki ara yüzeyde klasik difüzyon yasasından kaynaklanan hızlı transfer mekanizması ile gerçekleştiği belirtilmektedir.

Soko ve diğ. (2003) Su, süt ve kan serumundan Mn(II) iyonlarını ekstraksiyonu için destekli sıvı membran (SLM) tekniği kullanmıştır. Kerosen içinde çözülmüş di-2-etilheksil fosforik asit (DEHPA) taşıyıcı ligand ve tri-n-oktilfosfin oksit (TOPO) ise membran polaritesini artırmak için seçilmiştir. Donör ve akseptör faz pH'ı, seyreltme faktörü, donör akış hızı gibi çeşitli parametreler çalışılarak optimum şartlar belirlenmiştir. Donör faz pH'sı 3, akseptör faz asit derişimi 0.2 M nitrik asit, 1.0 ila 0.3 ml dk^{-1} arasında donör faz akış hızı, kerozen içinde %15(w/v) DEHPA ve %10 TOPO belirlenen optimum şartlardır.

Juang ve diğ. (2004) %4 n-decanol içeren kerosen içinde aliquat 336 ile hazırlanan taşıyıcı ortam ile klorürlü ortamdan Zn(II) ve Cd(II)'nin taşınımını çalışılmıştır. Kullanılan taşıyıcı sistemin ikili metal karışımı için uygun

edici olduğu belirlenmiştir. Zn(II) ve Cd(II)'un birbirinden ayrılma faktörleri değerlendirilmiştir.

Batchu ve diğ. (2014) Cyanex 301 ve TBP karışımı taşıyıcı ile sülfürik asitli ortamdan Mn(II)'nin ekstraksiyonu çalışılmıştır. Cyanex 301 ile Mn(II)'nin ekstraksiyonu TBP'in eklenmesiyle önemli ölçüde artarak değiştiği belirlenmiştir.

Ersoz (2007) Sıvı membranlarda kaliksaren türevi taşıyıcılar kullanılarak civa taşınım kinetikleri, diğer iyonlara göre civa için yüksek seçicilik gösteren taşıyıcı türünün belirlenmesi amaçlanmıştır. Taşıyıcı reaktifin belirli iyonik türe ve spesifik moleküler yapıya karşı yüksek seçicilik önemli avantaj olup sıvı membran ekstraksiyonları nispeten yüksek verimliliğe sahiptir. Endüstriyel uygulamalar için önemli avantaj sağlamaktadır.

Zhang ve diğ. (2009) Ticari bir ürün olan tri-n-butil fosfat(TBP) taşıyıcı ligand olarak kullanılan hacimli sıvı membran tekniği ile Cr(VI)'nın taşınımını gerçekleştirilmiştir. Membran fazda taşıyıcı derişimi etkisi, donör fazdaki HCl derişimi ve sıyırma fazı derişimi incelenmiştir. Cr(VI)'ın taşınım verimi, TBP ve HCl derişimi artması ile artmaktadır.

Güy (2009) Atık su arıtımında, kimya mühendisliğinde, hidrometalurjide, biyoteknolojik ve biyomedikal uygulamalarda sıvı membran prosesleri önemli bir yer tutmaktadır. Günümüzde çevre kirliliğine ve özellikle su kirliliğine neden olan bazı metallerin ve bileşiklerin uzaklaştırılması için kullanılan ayırma ve saflaştırma yöntemlerinden biri olan sıvı membran proses; ekstraksiyon ve sıyırma işlemlerini tek bir basamakta birleştirdiği için çözücü ihtiyacını azaltmakta, çevre kirliliğine neden olmamakta ve daha ekonomik olarak gerçekleşmektedir. Uranyum ve toryum metallerinin çevreye ve insan sağlığına vermiş olduğu zararlar nedeniyle seçimli olarak ayrılması ve arıtılması işlemleri hem bilimsel açıdan hem de endüstriyel uygulamalar açısından yararlı olacaktır. Buldukları ortamda eser olmaları ve radyoaktif olmaları nedeniyle gerek uranyum ve gerekse toryumun kazanılması veya çevre etkilerinin giderilmesinin endüstriyel önemi büyüktür. Bu çalışmada uranyum ve toryum iyonunun sulu ortamdan organik ortama ve takiben organik ortamdan tekrar sulu ortama alınabilme özelliği; ekstraksiyon yöntemi, çözücü türü, ortam pH

değeri, sıcaklığı, karıştırma hızı, iyon derişimi, reaktif derişimi parametreleri değişken seçilerek incelenmiştir. Sıvı membran tekniği kullanılarak belirlenen etkin ekstraksiyon şartlarında ilgili metallerin s¼rekli zenginleştirme uygulaması için danışman ¼đretim ¼yeleri tarafından modellenen sistemin kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Parhi ve diğ. (2009) Destekli sıvı membranda (SLM) Cd(II) için ¼ fosforik asit t¼revinin (D₂EHPA, PC-88A ve Cyanex 272) ekstraksiyon verimleri araştırılmıştır. Taşınım mekanizmasında bir mol kadmiyum iyonu için ekstraktanttan iki mol H⁺ iyonu salınmasını ve ekstrakte edilen maddenin iki mol¼n¼n ekstrakte edilen madde ile birleşerek ekstraksiyonun gerçekleştiği, Cd-D₂EHPA. Cd-PC-88A ve Cd-Cyanex 272 kompleksinin taşıyıcı membran fazı kapsamında dif¼zyon sabitinin sırasıyla 2.53.10⁻⁹, 5.435.10⁻⁹ ve 11.22.10⁻⁹ m²/s olarak hesaplanmıştır. Akış hızı, besleme ¼zeltisi pH değeri, ekstraktların membran fazındaki derişimi, sıyırma ¼zeltisi içindeki H₂SO₄ derişimi ve besleme ¼zeltisinde Cd(II) ion derişimi gibi farklı parametrelerin etkileri araştırılmıştır.

Zhang ve diğ. (2010) Tampon faz olarak kerosen içinde ¼z¼nm¼ř di(2- etilheksil) fosforik asit (D₂EHPA) kullanılarak, oyuk fiber destekli sıvı membran(HFSLM) tekniği ile tampon ortamdaki sulu ¼zeltilerden Cu(II) taşınması incelenmiştir. Optimum alışma koşulları, besleme fazında pH değeri 4.44 ve 0.1 mol/L asetik asit derişimi ve kerosen içinde yaklaşık %10 taşıyıcı ligand olarak belirlenmiştir. HFSLM ile taşınma mekanizması matematiksel modeli geliştirilmiştir. Modellenen sonuçlar deneysel bulgular ile uyum olduğu belirlenmiştir.

Sadyrbaeva (2011) 1.2-dikloroetan içinde di(2-etilheksil) fosforik asit ve tri-n-oktilamin içeren membran sistemi ile s¼lf¼rik asit ¼zeltilerinden Mn(II) iyonlarının ekstraksiyonu elektrodializ y¼ntemi ile gerekleştirilmitir. Mn(II) iyonların taşınım hızları; elektrodializi etkileyen parametrelerinin yanında sıvı membran ve sulu ¼zelti bileşimlerinin etkileri incelenmiştir. 0.01 mol/L MnSO₄ içeren besleme ¼zeltisinden Mn(II) iyonlarının tamamen ayrılmasının 0.5-2.0 saatlik elektrodializ s¼recinde sağlandığı, Mn(II) iyonlarının geri alım veriminin %88 olarak gerçekleştiği belirlenmiştir. Don¼r ortam asitliğini sağlamak ¼zere kullanılan s¼lf¼rik asit,

nitrikasit, hidroklorik asit, perklorik asit türleri ve farklı derişimli çözeltileri kullanılarak asit türü ve derişiminin etkisi araştırılmıştır.

Rehman ve diğ. (2011) Celgard 2500 mikro gözenekli hidrofobik polipropilen filminde sikloheksanon içerisinde çözüldürülmüş trietanolin (TEA), taşıyıcı ligand olarak kullanılmıştır. Mn(VII) iyonlarının taşınmasında; membran fazındaki TEA derişimi, besleme çözeltilisindeki H₂SO₄ derişimi, sıyırıcı çözeltilisinde FeSO₄ derişimi ve karıştırma hızı değışken olarak seçilmiştir. Mn(VII) iyonları taşınması için optimum koşullar; sikloheksanonda 3.75 M TEA, donör fazda 1.0 M H₂SO₄, sıyırıcı fazda 0.5 M H₂SO₄ içinde 9.25x10⁻³M FeSO₄ ve 1500 devir/dakika karıştırma hızı olarak belirlenmiştir. Organik fazda taşıyıcı ligantla ile Mn(VII) iyonunun (C₂H₄OH)₃NHMnO₄ şeklinde kompleks oluşturduğu iddia edilmektedir.

Durmaz (2016) doktora tez çalışmasında Çok Damlacıklı Sıvı Membran (ÇDSM) sistemi kullanılarak, farklı türde bazı ağır metal iyonlarının donör fazdan organik faza organik fazdan tekrar akseptör faza ekstraksiyonunu etkileyen parametreleri incelenmişlerdir. Çalışmada ağır metal olarak, Mo(VI), Cu(II), Pb(II) ve Fe(III) iyonlarının çözeltileri kullanılmıştır. Dört farklı Mo(VI), Cu(II), Pb(II) ve Fe(III) iyonlarının donör fazdan akseptör faza taşınımında sırasıyla TNOA, D2EHPA ve TOPO ligantları kullanılarak, ekstraksiyona ait reaksiyon mekanizmasının aydınlatılmasına çalışılmıştır. Fazlardaki Mo(VI), Cu(II), Pb(II) ve Fe(III) iyonlarının zamanla değışim ve ekstraksiyon kinetiğı grafikleri oluşturulmuş, ard arda gerçekleşen reaksiyonlar için ekstraksiyon kinetiğı hesaplamaları yapılmıştır. Ayrıca alkali, toprak alkali ve diğeri ağır metal iyonlarının varlığında Mo(VI), Cu(II), Pb(II) ve Fe(III) iyonların seçimli ekstraksiyon çalışmaları yapılarak, Mo(VI), Cu(II), Pb(II) ve Fe(III) iyonlarının ekstraksiyonunda belirlenen optimum şartlarda elde edilen ekstraksiyon verimleri ile karşılaştırılmıştır. Çalışılan her bir metal iyonu için fazlar arası taşınımının maksimum membran çıkış hızlarından yararlanarak, aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Mo(VI), Cu(II), Pb(II) ve Fe(III) iyonlarının MDLM sistemimizde taşınım mekanizmasının aktivasyon enerji değıerleri sırasıyla 6.09, 5.22, 7.23 ve 6.66 kkal/mol olarak bulunmuş, metal iyonlarının taşınımının difüzyon kontrollü olduğunu saptamışlardır.

Laki ve diğ. (2016) Bis (2.4.4-trimetilpentil) monotiofosfonik asit (Cyanex 302) ve di(2-etilheksil) fosforik asit(MEHPA) karışımı taşıyıcı olarak kullanıldığı asitli ortamdan gümüş iyonlarının ekstraksiyonu çalışılmıştır. Ortam pH'ı, temas süresi, ekstraktant tipi, ekstraktan konsantrasyonu ve sıcaklık gibi değişkenler parametre olarak seçilmiştir. Gümüş iyonları ekstraksiyonunun artan pH ekstraktan derişimi ve sıcaklık ile arttığı bulunmuştur. Sıcaklık etkisinin termodinamik analizi ekstraksiyon işlemlerinin endotermik olduğunu ve her iki ekstraktant için standart entalpi değişiminin pozitif olduğunu göstermiştir.

Balkaya (2017) Yüksek lisans tez çalışmalarında, dikromat iyonunun sulu fazdan organik faza, organik fazdan tekrar sulu faza ekstraksiyonunun özellikleri "çok damlacıklı sıvı membran - multi dropped liquid membrane (MDLM)" sistemiyle incelenmiştir. Taşıyıcı türü etkisi, taşıyıcı ligant derişim etkisi, donör fazda kullanılan asit türü etkisi, donör fazda kullanılan HCl derişim etkisi, dikromat derişimi, akseptör faz türü etkisi, akseptör fazda amonyum karbonat derişim etkisi, reaktör türü etkisi, reaktör porozite (gözenek) etkisi, sistemdeki organik faz akış hızı etkisi, $V_{\text{donör-akseptör}}/V_{\text{organik}}$ ve sistem sıcaklık etkisi gibi parametreler değişken olarak seçilmiştir. Sıvı membran tekniği kullanılarak ekstraksiyonun en etkin biçimde gerçekleşebilmesi için tasarlanan reaktörlerin kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Wang ve diğ. (2017) Cu(II), Zn(II) ve Mg(II) iyonlarının eş zamanlı olarak ayrılması ve zenginleştirilmesi için bir çift polimer inklüzyon membranı (PIM) geliştirilmiştir. 2-hidroksi-5-nonilasetofenon oksim(LIX 84I) ve di (2-etilheksil) fosforik asit(D₂EHPA) taşıyıcı olarak içeren PIM'ler, çoklu katyonlar içeren çözeltilerden Cu(II) ve Zn(II) in ayrılması için kullanılmıştır. Üç metal iyonunun eş zamanlı olarak ayrılmasının besleme pH'ına yüksek oranda bağlı olduğu belirlenmiştir. pH:2' de Zn(II) ve Cu(II) iyonlarının seçimli olarak akseptör faza alındığı ve donör fazda Mg(II) saf halde kaldığı belirlenmiştir.

Song ve diğ. (2018) Madencilik günümüzde önemli kaynaklardan biridir. Maden yataklarında çıkarılan cevherden, oldukça dağınık ve düşük derişimli değerli metallerin ayrılması gelişmiş ekstraksiyon teknolojisine ihtiyaç duymaktadır. Membran ekstraksiyonu, potansiyel olarak yüksek seçicilik ve düşük maliyet nedeniyle önemli avantajlar göstermektedir. Bu çalışmada, membran

ekstraksiyonundaki son ilerlemeyi, organik ekstraktant kaybının ve/veya membran materyallerinin bozulmasının önlenmesine odaklanan proses konfigürasyonları özetlenmektedir.

Kamran Haghighi ve diğ. (2018) Tartarik asit içeren ortamdan germanyumun taşıyıcı alamin 336 kullanılarak, taşınımı için matematiksel modelleme gerçekleştirilmiştir. Modellemede, sıvı-sıvı ekstraksiyon(LLX) modellemesinden elde edilen ekstraksiyon sabiti (K_{ext}) esas alınarak gerçekleştirilmiştir. Anyonik kompleksleştirici 1.378 mmol/L(100 mg/L) Ge ve tartarik asit içeren bir solüsyondan %0.1-10 oranında a/a Alamin 336 derişimli olan deneylerle elde edildi. Kullanılan model, kolaylaştırılmış taşıma modellemesinde kullanılan doğru bir ekstraksiyon sabitinin($K_{ext}=0.02$) bulunmasını sağlamıştır. Düz levha destekli sıvı membran(FSSLM) deneyleri, 1.378 mmol/L(100 mg/L)Ge, 2.760 mmol/L tartarik asit derişimli, 1.0 M HCl sıyırma fazı ve farklı derişimli Alamin 336 kullanılarak gerçekleştirilmiştir. FSSLM modeli, Fick yasası, difüzyonel taşınım ve denge denklemlerine göre geliştirilmiştir. Modele göre, taşıyıcının çeşitli konsantrasyonları için kütle transferi ve difüzyon katsayıları bulunmuştur. Hesaplanan ve deneysel değerler karşılaştırma yapılarak korelasyon yapılmıştır.

Sinharoy ve diğ. (2018) 4 M nitrik asitte Sr(II)'nin Eu(III)'den destek sıvı membran sistemi(SLM) kullanılarak, ayrılması çalışılmıştır. Optimize edilmiş proses şartlarında, yaklaşık 60 dakika sürede Eu(III)'ün tamamının taşındığı ve Sr(II) ise donör fazda kaldığı, mükemmel bir ayırmanın gerçekleştiği bulunmuştur.

Mohammed ve Hussein (2018) Çalışmalarında sıvı sıvı zar kullanılarak, sulu ortamdan kurşunu çıkarmak ve geri kazanmak için gerçekleştirilmiştir. Taşıyıcı derişimi (%2.5, %5, %7.5, %10 ve %12.5), donör fazın pH'sı (2, 3, 4, 5 ve 6.5) sıyırıcı fazın pH'ı (2, 3), kurşun derişimi(25, 50, 100, 200, 300, 400 ve 500 ppm). EDTA derişimi (0.001, 0.01 ve 0.1M) gibi değişkenler ile çalışılmıştır. 100 ppm başlangıç Pb^{2+} derişimi, %12.5 (v/v) taşıyıcı derişimi, donör fazpH:5, sıyırıcı fazın pH:2, olmasında en yüksek ekstraksiyon verimi(%87) ve sıyırma verimi(%92) bulunmuştur. Bu çalışma ile sıvı-sıvı zarın, sulu çözeltilerden kurşunun giderilmesinde etkili bir teknik olduğu kanıtlanmıştır.

Granado-Castro ve diğ. (2018) Toluen içinde 2-hidroksibenzaldeyid benzoilhidrazon içeren taşıyıcı sıvı membran kullanılarak Fe(III) iyonlarının taşınımı, doğal ve deniz sularında çözülmüş demiri ayırma ve ön deriştirme işlemi olarak uygulanmıştır. Besleme sulu çözeltisi pH:1.9 sıyırma ortamında taşıyıcı olarak toluen içinde 0.014 mol/L ligand. Optimal şartlarda, 35°C sıcaklıkta 6 saatte Fe(III) iyonlarının ortalama geri kazanımı %102±2 bulunmuştur. Yöntemin doğruluğu TMDA-62 onaylı referans su numunesi kullanılmıştır. Gerçek deniz suyu örneklerinde, toplam çözülmüş Fe, kararsız Fe, kararsız Fe(II) ve kararsız Fe(III) fraksiyonlarının dağılımı adsorptif katodik sıyırma voltametri ile elde edilenlerle iyi bir uyum içinde sonuçlar elde edilmiştir.

Mohammed ve Saoud(2018) Sulu çözeltilerden Cr(III) iyonlarının taşınımı, organik çözücü kerosen ve mobil taşıyıcı olarak tri-n-butil fosfat(TBP) kullanılmak üzere hacimli sıvı membran(BLM) yöntemi kullanılmıştır. BLM ekstraksiyonu, besleme fazı pH:(2-6), TBP taşıyıcı derişimi [%10-40 (V/V)], sıyırma fazında H₂SO₄derişimi (0.25-1.0M) değıştirilerek test edilmiştir. Cr(III) iyonlarının maksimum geri kazanımı için besleme fazının başlangıç derişimi(100-400 mg/L) ve karıştırma hızı (100-300 rpm) aralığında seçilmiştir. İki ardışık geri dönüşümsüz birinci mertebeden tepkime içeren kinetik model kullanılarak incelenen taşınım kinetiğı maksimum ekstraksiyon ve Cr(III) sıyırma verimi sırasıyla %93.6 ve %93.2 bulunmuştur. Ekstraksiyon ve sıyırma tepkime (k_1 ve k_2) hız sabitleri BLM boyunca iyonların aktarım akış hızları (J_f^{mak} , J_s^{mak} ,) ve membrandaki (R_m^{mak}) maksimum çözünen derişimi ve işlemin (t_{max}) zaman değıeri hesaplanmıştır. k_1 ve k_2 'in donör faz asitliğı ile arttığı ve kararlı duruma (t_{max}) ulaşmak için gereken sürenin azaldığı belirlenmiştir. Cr(III) iyonunun taşınım oranı. TBP derişiminin artmasıyla arttığı, besleme fazı başlangıç derişimi artmasıyla azaldığı ve karıştırma hızı ile attığı belirlenmiştir.

Pospiech ve diğ. (2005) Fe(III) iyonlarının Mn(II), Ni(II), Co(II) ve Cu(II) iyonlarını içeren klorür sulu çözeltilerinden, destek olarak selüloz triasetat (CTA), plastikleştirici olarak, o-nitrofenil oktil eter (ONPOE) ve iyon taşıyıcı olarak TBP'yi içeren PIM tekniğı ile seçici olarak taşınmasını incelenmişlerdir. Taşıyıcı metal iyonları üzerindeki iyon taşıyıcı ve plastikleştirici konsantrasyonun etkisi araştırılmış ve Fe(III) iyonlarının ekstraksiyonu organik fazdaki TBP konsantrasyonunun

artmasıyla arttığını gözlemlemişlerdir. Deneysel olarak elde ettikleri sonuçlara göre Fe(III) iyonlarının diğer metal iyonlarından çok etkili şekilde ayrılabilmesini göstermişlerdir.

Noah ve diğ. (2018) Çalışmada CrO_4^{2-} ve $Cr_2O_7^{2-}$ 'in baskın türler olduğu endüstriyel atıklardan krom giderimi için kararlı yeşil ELM işleminin geliştirilmesine yöneliktir. Kararlı ELM işlemi; hurma yağında 0.04 M TOMAC, 0.05 M NaOH, %3 (w/v) Span 80, %5 (ağırlık/hacim) oktanol, 10.000 rpm homojenizatör hızı ve 3 dakika emülsifiye etme süresi kullanıldığında kromun %97 ekstrakte edilmiştir.

Raji ve diğ. (2018) Asidik çözeltide Neodimyum (Nd) ve disprosnyum(Dy) seçimli emülsiyonu, emülsiyon sıvı membrane (ELM) tekniği ile incelenmiştir. Taşıyıcı membran fazı hazırlamada çözücü olarak kerosen, surfaktan olarak Span 80, taşıyıcı olarak cyanex 572 kullanılmıştır. Akseptör fazda hidroklorik asit kullanılmıştır. Taşıyıcı derişimi, karıştırma hızı, besleme fazı pH, yüzey aktif madde derişimi etkileri çalışılmıştır. CYANAX 572 ile Dy'in ekstraksiyonu için ELM prosesi pH'nın rolü çok önemlidir. Dy ve Nd içeren asidik besleme çözeltisinden Dy %98.9'unun seçimli ayrılabilmesi ve optimum şartlarda maksimum zenginleştirme ve ayırma faktörünün elde edilebildiği bulunmuştur.

Mohammed ve Saod (2018) Kerosen içinde taşıyıcı ligand olarak tri-n-butil fosfat(TBP) içeren sıvı membran(BLM) yöntemi ile sulu çözeltiden kadmiyumun ekstraksiyonu, farklı çalışma şartları altında deneysel olarak incelenmiştir. Besleme ve sıyırma fazı pH'ı, besleme fazı başlangıç derişimi, TBP derişimi ile kadmiyum iyonları taşınım veriminin değişimi çalışılmıştır. Kadmiyum iyonlarının taşınma etkinliğini arttırmak için akseptör fazda EDTA kullanılmıştır. Kerozene karşılık keten ve susam yağı yeşil sıvı membran alternatifleri olarak denenmiştir. Kadmiyum ekstraksiyon verimi %89 ve akseptör faza alım verimi ise %94'e kadar ulaşılmıştır. BLM boyunca Cd^{2+} taşınım kinetiği, ardışık geri dönüşümsüz birinci mertebeden tepkime kinetik yasasından türetilen kinetik model kullanılarak çalışılmıştır. Keten ve susam yağlarının kadmiyum ekstraksiyonunda ve sıyırma etkinliğinde kerozenden daha az etkili bulunmuştur.

Literatürdeki mevcut bilgiler ışığı altında bu yüksek lisans tez çalışmasında; ayırma ve saflaştırma tekniklerinden biri olan **Çok Damlacıklı Sıvı Membran(ÇDSM) / Mukti-Dropped Luqid Membrane(MDLM)** tekniği ile;

- Mn(II)iyonlarının sulu çözeltilerden taşıyıcı ligandlar vasıtası ile geri kazanılması,
- ÇDSM sisteminde Mn(II) iyonlarının taşıyıcı ligandlar ile gerçekleştirilen taşınım mekanizmasının aydınlatılması,
- ÇDSM sisteminde donör, organik ve akseptör fazlardaki metal iyonlarının taşınması sırasında oluşan kompleks türlerinin belirlenmesi,
- Mn(II) iyonlarının taşınması sırasında etkili olan parametrelerin(donör faz pH, organik faz derişimi, akseptör faz derişimi ve ortam sıcaklığı) ve optimum şartların belirlenmesi,
- Mn(II) iyonlarının belirlenen optimum şartlar altında çalışılan metal iyonlarının ayrı ayrı diğer ağır metal iyonlarının varlığında taşınım mekanizmasındaki etkilerinin nasıl olduğunun belirlenmesi, amaçlanmıştır.

2. TEORİK BİLGİLER

2.1 Mangan Genel Bilgi

Mangan doğada metaliktir, aynı zamanda çevrede her yerde bulunabilir. Düşük seviyelerde de olsa mangan insanlar ve hayvanlar için besinsel olarak gereklidir.

Yüksek mangan derişimlerine maruz kalma insan için zararlıdır, hemen gözlenemeyen nörolojik etkileri vardır. Mangan doğada toprakta katı halde, suda az miktarda çözünmüş olarak ve havada toz zerrecikleri halinde bulunur. Genellikle bir kaç gün içinde toprağa çöker. Endüstriyel faaliyetler ve fosil yakıtların kullanımının artması ile birlikte havadaki mangan derişimi giderek artmaktadır. Mangan insan kaynaklı olarak yüzey sularına, yer altı sularına ve kanalizasyonlara karışmaktadır (Sarala ve Vidya 2012).

Demireksikliği en sık görülen beslenme yetersizliği olarak kabul edilir. Demir eksikliği genellikle düşük Fe alımı, kan kaybı, hastalıklar, zayıf emilim, gastrointestinal parazitler veya hamilelikte olduğu gibi artan fizyolojik taleplerle ilişkilidir. Beslenmeden kaynaklanan Fe eksikliği genellikle Fe tabletleri, bazen Fe içeren multimieral tabletler ile tedavi edilir. Eser element etkileşimleri Fe durumu üzerinde önemli bir etkiye sahip olabilir. Mevcut bulgular, özellikle Fe eksikliği durumunda mangan ve demir arasında sıkı bir etkileşim olduğunu göstermektedir (Bjorklund ve diğ. 2017).

Mangan(Mn), özellikle gebelik ve erken çocukluk döneminde, normal büyüme, gelişme ve hücrel homeostaz için gerekli olan önemli bir eser elementtir. Hamile kadınların ve bebeklerin kanında sıklıkla Mn konsantrasyonları yükselir ve hamilelik sırasında kandaki Mn değerleri hamilelik boyunca bir artış gösterir (Spencer 1999). Mangan bir mutajen özellik gösterir; aşırı miktardaki Mn, merkezi sinir sistemi için toksik özellik gösterir (Marienfeld ve Collins 1981). Aşırı Mn, omurgalılarıdaki sinirsel ve iskeletsel hücrelerin farklılaşmasını engellediği için

embriyo toksisitesi ile ilişkilendirilmiştir (Pinsino 2011). Ancak, plasentalardaki Mn konsantrasyonu ve bunların fetal santral sinir sistemi ile ilişkisi üzerine bir çalışma bildirilmemiştir. Besinler anneden fetüse plaseenta yoluyla transfer edildiğinden, plasentalar mikro besinlerin transferini düzenleyebilir.

SLC30A10'un insanlarda hayati bir Mn taşıyıcısı olarak yakın zamanda keşfedilmesi, hücrelerdeki Mn aktarımının anlaşılmasına daha fazla ışık tutmuştur. Gerekli olsa da, Mn yüksek derişimlerde toksiktir. İlk olarak on dokuzuncu yüzyılda madencilikte “manganizm” olarak tanımlanan hareket bozukluğu, hipokinezi(hareket yeteneğinde azalma hali) ve postural instabilite (normal vücut postürünü sağlayamama durumu)ile karakterize Parkinson hastalığına benzemektedir. Bugüne kadar, beyinde Mn birikmesinin çeşitli nedenleri içinde SLC30A10 genindeki mutasyonların neden olduğu Mn metabolizması bozukluğundan ayırt edilebilir (Karin ve diğ. 2013).

Katı hal kalsinasyon reaksiyonları endüstriyel seramik uygulamaları için leke olarak kullanılabilen yoğun kahverengi pigmentler oluşturabilir. Mısır'da ithal edilen saf oksitlerin veya tuzların yerini almak için kullanılabilen düşük maliyetli ve daha az saf hammaddeden daha ucuz siyah seramik pigmentlerin üretimi, boyalı pigmentlerin üretimi için üstün bir performansa sahiptir (Aly ve diğ.2010).

Tablo 2.1: Manganın özellikleri

Özellikler	
Atom numarası	25
Atom ağırlığı	54.93
Kristal yapısı	Kompleks kübik
Atomik hacmi	1.39 cm ³ /mol
Yoğunluk [20°C]	7.43 g/cm ³
Ergime sıcaklığı	1244°C
Kaynama sıcaklığı	2150°C
Ergime ısısı	3500 kal/mol
Ergime entropisi	2.31 kal/mol.derece
Standart elektrot potansiyeli	1.134 V
Sıkıştırılabilirlik	8.4 x 10 ⁻⁷
Katılma çekmesi	%1.7
Manyetik alınganlık	1.21 x 10 ⁻⁷ m ³ /kg
Sertlik [Moh's skalasında]	5.0
Kafes parametresi	8.903 Å
Manyetik hassasiyeti [cgs]	8·10 ⁻⁶

Tablo 2.2: Manganın fazları ve kararlı oldukları sıcaklık aralıkları

Fazlar	Değişim Sıcaklık Aralıkları
α	0°C'den 727°C'a kadar kararlı
β	727°C'den 1101°C'a kadar kararlı
γ	1101°C'den 1137°C'a kadar kararlı
δ	1137°C'den 1244°C'a kadar kararlı

Mangan, genellikle kristal oksitleri şeklinde kayalarda yaygın olarak bulunur. Mangan ana cevherleri genellikle %35'in üzerinde mangan içerir. Doğada bilinen 300'den fazla çeşit minerali vardır. Bunların çoğu hidratlı ya da susuz halde, karbonat ve silikatlarda oksit formundadır. Tablo 2.3'de, en yaygın mangan minerallerinin kimyasal bileşimleri ve özellikleri verilmiştir.

Tablo 2.3: Mangan mineralleri

Mineral	Formül	% Mn	d (g/cm ³)
Bementite	$Mn_8Si_6O_{15}(OH)_{10}$	43.2	3.5
Rhodonite	$MnSiO_3$	42.0	3.5
Rodokrosit	$MnCO_3$	47.8	3.3-3.6
Psilomelan	$BaMn_9O_{16}(OH)_4$	45-60	4.4-4.7
Piroluzit	MnO_2	63.2	5.0
Manganit	$Mn_2O_3 \cdot H_2O$	62.5	4.3
Braunit	$Mn_2Mn_6SiO_{12}$	66.6	4.8
Hausmanit	Mn_3O_4	72	4.7-5.0
Kriptomelan	KMn_8O_{16}	60	4.3
Jakopsit	Fe_2MnO_4	23.8	4.8
Biksbit	$Mn_2Fe_2O_3$	30-40	5.0

Dünyadaki bilinen ekonomik rezervlerin %98-99'unu oluşturan toplam tahmini manganez cevheri rezervlerinin dökümü Tablo 2.4'de verilmektedir. Dünya manganez cevheri üretimi 2006 yılında %8 artışla tahminen 11.9 milyon ton (mangan) gerçekleşmiştir. Mangan içerikli manganez cevheri üretiminde manganez cevherinin önde gelen üretici ülkeleri Güney Afrika (%19), Avustralya (%18), Çin (%13), Brezilya (%12) ve Gabon (%11), Tablo 2.4. dünyadaki ülkeler tarafından mangan cevheri üretimini göstermektedir.

Tablo 2.4: Mangan mineralleri

Ülkeler	Rezervler (milyon ton)	Ana Rezerv	% Toplam
Avustralya	68	160	13.6
Brezilya	35	57	7
Çin	40	100	8
Gabon	52	90	10.4
Hindistan	56	150	11.2
Meksika	4	8	0.8
Güney Afrika	95	4000	19
Ukrayna	140	520	28
Diğer Ülkeler	10	115	2
Toplam	500	5200	100

Türkiye'de geniş çaplı mangan cevheri miktarları bulunmamaktadır. MTA Enstitüsü, mangan cevheri rezervlerinin yerini belirlemek için çeşitli çalışmalar yürütmüştür. Çalışmalar, rezervlerin çoğunun yaklaşık 4.6 milyon ton kapasiteli ferrojener mangan cevherleri olduğunu göstermiştir.

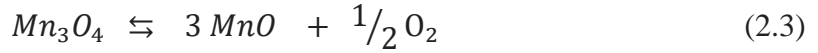
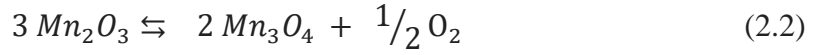
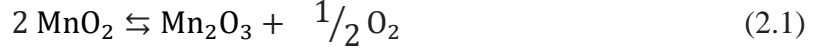
Türkiye'deki ana mangan rezervleri Tablo 2.5'de görüldüğü gibi Denizli-Tavas, Gaziantep-Musabeyli, Artvin-Borçka, öne çıkmaktadır. Bu yataklar arasında Denizli-Tavas bölgesi, 4.000.000 tonluk rezerve edilmiş en büyük mangan yataklarına sahip olup yılda yaklaşık 20.000 ton üretim yapılmaktadır. Nispeten düşük mangan içeriğine (%30-31 Mn) sahip karbonatlı bir cevher gövdesidir. Türk demir ve çelik endüstrisinde kullanılması için farklı kuruluşlar ve enstitüler tarafından yürütülen birçok çalışma yapılmıştır.

Tablo 2.5: Türkiye'deki ana mangan rezervleri

Şehir	Rezerv (Bin Ton)
Adana	76.5
Artvin	135.8
Denizli	4014.2
Erzincan	24
Gaziantep	194.9
Muğla	28
Rize	9.5
Trabzon	54.85
Zonguldak	24
Toplam	4561.75

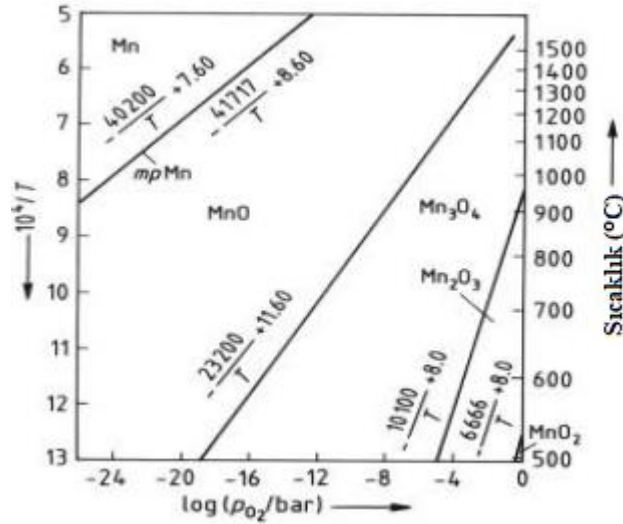
Mangan Oksitlerin Termodinamik İndirgenmesi

Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , MnO_2 ve MnO , manganın doğada bilinen oksit formlarıdır. Yüksek değerlikli mangan oksitleriyüksek sıcaklıklarda aşağıda verilen reaksiyonlara göre ayrışmaktadır.



Oksit fazları, sıcaklık ve kısmi oksijen basıncı nedeniyle biri diğerine dönüşebilmektedir. Hahn ve Muan (1960) Mn_2O_3 - Mn_3O_4 - MnO sistemini çalışmışlardır. (2.2) tepkimesi $845^\circ C$ ile $1029^\circ C$ arasında ve (2.3) tepkimesi ise $1248^\circ C$ ile $1562^\circ C$ arasında gerçekleşmektedir (Hahn ve Muan 1960).

Dressel ve Kenworthy, Şekil 2.1'de görüldüğü gibi, sistemin oksijen kısmi basıncına ve minerallerin kimyasal bileşimlerine bağlı olarak, oksitler için farklı ayrışma sıcaklıkları önermektedir(Dressel ve Kenworthy 1961).



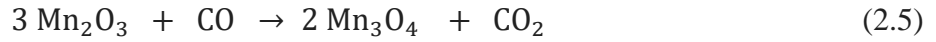
Şekil 2.1: Mn-O sisteminde sıcaklık ile oksijen kısmi basıncının değişimi.

Dressel ve Kenworthy, (1961) ve Kor, (1978) araştırmalarına göre (yüksek değerlikli mangan oksitin indirgen CO ile tepkimesinde manganik okside dönüşümü yaklaşık $425^\circ C$ 'de başlar. Takiben Mn-C-O oksitlerinde Mn_2O_3 ve Mn_3O_4 oksitleri

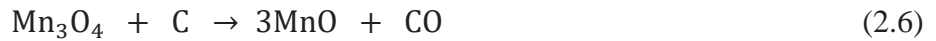
azalır. Karbon ve karbon monoksit gibi indirgen bileşenlerin yardımıyla oksitler aşağıda verilen tepkimelere göre dönüşüme uğrar (Dressel ve Kenworthy 1961, Kor 1978).



$$\Delta G_0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -0.25 - 0.17T \quad (25 - 1100 \text{ }^\circ\text{C})$$



$$\Delta G_0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -170.71 - 0.004T \quad (25 - 1100 \text{ }^\circ\text{C})$$



$$\Delta G_0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 110.96 - 0.21T \quad (25 - 1244 \text{ }^\circ\text{C})$$

$$\Delta G_0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 84.35 - 0.20T \quad (1244 - 1700 \text{ }^\circ\text{C})$$



$$\Delta G_0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 110.96 - 0.21T \quad (25 - 1244 \text{ }^\circ\text{C})$$

$$\Delta G_0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 84.35 - 0.20T \quad (1244 - 1700 \text{ }^\circ\text{C})$$

Yüksek değerlikli mangan oksitlerin MnO'ya indirgenmesinden sonra CO ile indirgeme reaksiyonlarını sürdürmek için çok yüksek CO basınçlarına ihtiyaç duyulmaktadır. MnO'nun indirgenmesi aşağıdaki reaksiyonlar ile gerçekleştirilir.



$$\Delta G_0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 102.29 - 0.01T \quad (25 - 1227 \text{ }^\circ\text{C})$$

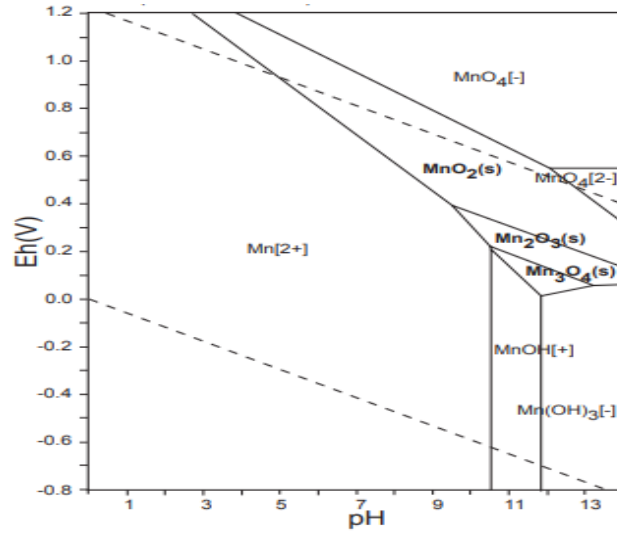
$$\Delta G_0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 116.73 - 0.01T \quad (1227 - 1777 \text{ }^\circ\text{C})$$



Manganın sudaki çözünürlüğü, Mn^{+2} , Mn^{+3} ve Mn^{+4} türleri, redoks potansiyeli pH ile birlikte çözülmüş bikarbonatlar ve sülfat türlerini kapsayan

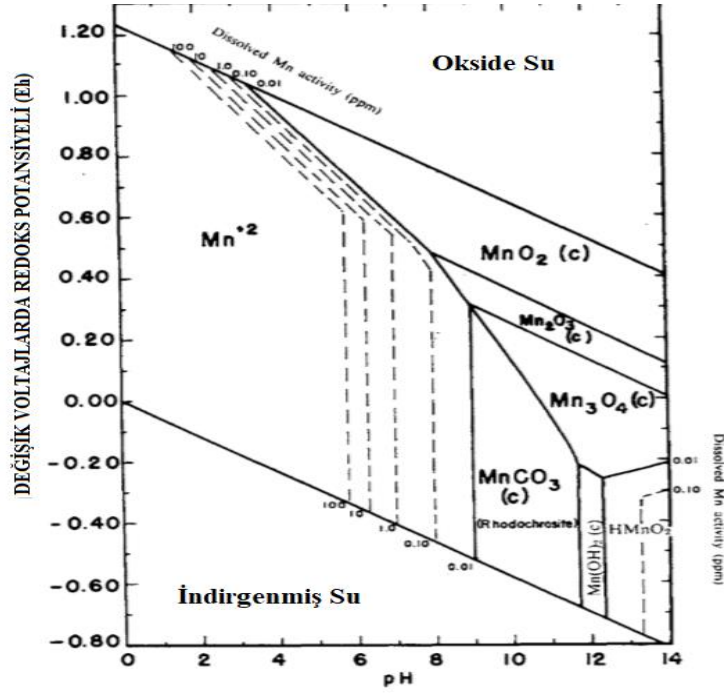
kimyasal dengelerden etkilenmektedir. Mn^{+2} zemin ve yüzey suyunun çoğunda 0.10 ila 1.0 ppm arasında çözünür. Mangan özellikle nehir suyunda yaygın olarak bulunan demirden daha çözünür (Hem 1963).

Bitki metabolizmasında önemli bir elementtir ve bu nedenle büyüyen bitkilerde ve organik atıklarda bulunur. Bazı ağaç türleri yapraklarında önemli miktarlarda mangan biriktirme eğilimindedir ve bazı sucul bitkiler yüksek mangan içeriğine sahiptir. Mn^{+1} ila Mn^{+7} arasında oksidasyon seviyelerinde olabilir. Yeryüzünün yüzeyinde ya da suda baskın olanlar Mn^{+2} , Mn^{+3} , Mn^{+4} ve Mn^{+6} 'dır. Mn^{+6} durumu 13.5 ppm'den daha fazla olan miktardadır. Çözelti içinde değişen pH'larda mangan iyon türleri Şekil 2.2'de verilmiştir.



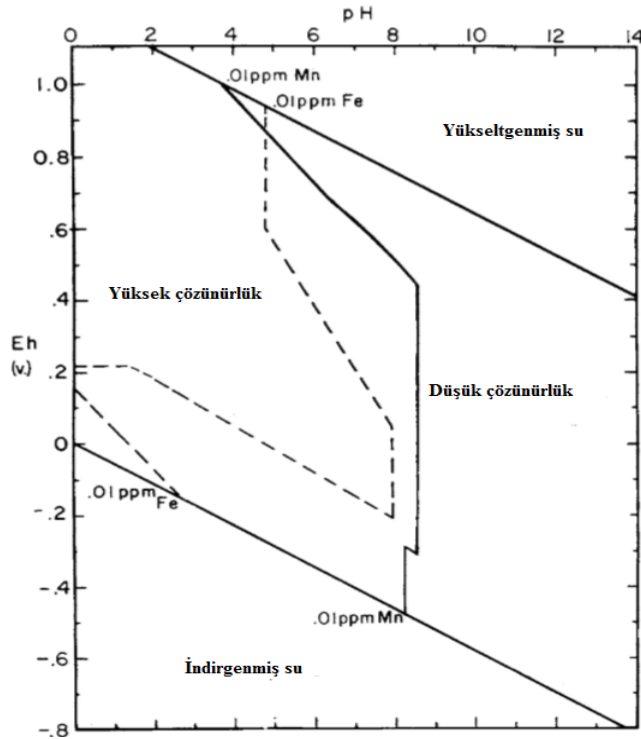
Şekil 2.2: Çözelti içinde değişen pH'larda mangan iyonlarının türleri

Mn^{+2} , Mn^{+3} ve Mn^{+4} durumlarında mangan oksitleri veya hidroksitleri oluşturabilir ve iki değerlikli mangan bikarbonat ve bisülfid oluşturur. Bu bileşikler düşük bir çözünürlüğe sahiptir. Mangan kimyasal davranışı, karmaşık iyonların oluşumundan daha fazla etkilenmektedir. İki değerli mangan, bikarbonat, sülfat veya hidroksit ile kompleks veya iyon çiftleri oluşturabilmektedir. Yüksek pH'da Mn^{+2} suda hızlı oksitlenir. Havalandırılmış damıtık su içindeki tepkime süresi pH 9.0'da 1.5 dakika ve pH 8.5'de yaklaşık 30 dakikadır. Oksitlenme ortam pH'ı ile güçlü bir şekilde etkilenmektedir. Oksidasyon reaksiyonu en uygun şekilde uygun bir katı yüzeyde gerçekleşir. Doğal ortamlarda, mikroorganizmalar reaksiyon hızını etkileyebilir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3: Bikarbonat ve sülfat iyonlarının bulunmadığı mangan iyon türleri

Katıların stabil olduğu bölgelerde manganın çözülmüş aktivitesi 0.01 ppm'den azdır. Kesikli çizgiler, mangan oksit ve hidroksitlerin varlığında çözümlüğünü gösterir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4: 2.000 ppm'lik bikarbonat ve sülfat aktivitesine sahip bir sistemde mangan ve demir davranışı arasındaki farkları göstermektedir

pH'nin 4.8'den daha az ve Eh'nin 0.88'den daha fazla olduğu durumlarda manganınkinden daha az çözünebilir olduğunu göstermektedir. Şekil 2.8'de pH pürüzsüz olarak pirit birikmesi için koşullar uygun olduğunda demirin mangandan çok etkili bir şekilde ayrılabilceğini göstermektedir.

Demir ve mangan çözeltileri, Eh 0.10 ile -0.20 arasında nötr pH değerine sahip olan suda hemen hemen aynıdır. Bu nedenle, iki elementin yer altı suyundaki davranışı oldukça benzer olabilmektedir (Hem 1963).

2.2 Membranlar

2.2.1 Membranların Tarihsel Gelişimi

Membran fenomenlerinin sistematik çalışmaları, on sekizinci yüzyıl bilim adamlarına kadar izlenebilir. Örneğin Abb Nolet 1748 yılında bir diyaframdan suyun geçmesini tanımlamak için "ozmoz" sözcüğünü icat etmiştir. On dokuzuncu ve yirminci yüzyılın başlarında membranların endüstriyel veya ticari kullanımları fiziksel ve kimyasal olarak geliştirmek için laboratuvar araçları olarak kullanılmıştır. Traube ve Pfeffer tarafından membranlarla yapılan çözelti ozmotik basıncının ölçümleri 1887'de van't Hoff tarafından ideal seyreltik çözeltilerin davranışını açıklayan sınır yasasını geliştirmek için kullanılmıştır. Bu çalışma doğrudan van't Hoff denklemine eşittir. Aynı zamanda seçici yarı geçirgen zar kavramıdır. Maxwell ve diğerleri tarafından gazların kinetik teorisinin geliştirilmesinde kullanılmıştır.

Membran araştırmacıları hayvanların bağırsağından yapılmış kılıfları diyafram olarak kullandılar. Daha sonra kimyasal olarak üretilebilen kolodion(nitroselüloz) membranlar tercih edildi. Membranlar, II. Dünya Savaşı sonunda içme suyu testinde ilk önemli uygulamalarını buldular. Almanya'da ve Avrupa'nın başka yerlerinde büyük topluluklara hizmet eden içme suyu arzı kırıldı ve su güvenliğini test etmek için gerekli olan filtrelelere acilen ihtiyaç vardı. ABD Ordusu'nun sponsorluğunu üstlenen bu araştırmacıların bulguları ilk ve en büyük ABD mikro iyon membran üreticisi olan Millipore Corporation tarafından kullanıldı.

1960'a gelindiğinde modern membran biliminin öğeleri geliştirildi ancak zarlar sadece birkaç laboratuvarında ve küçük özel endüstriyel uygulamalarda kullanıldı. Membranların ayırma süreci olarak yaygın kullanımlarını engelleyen dört sorun bulunmakta idi. Çok güvenilmez, çok yavaş, çok seçici ve çok pahalıydı. Bu sorunların her birine yönelik çözümler son 30 yılda geliştirilmiştir ve membran bazlı ayırma süreçleri artık yaygındır.

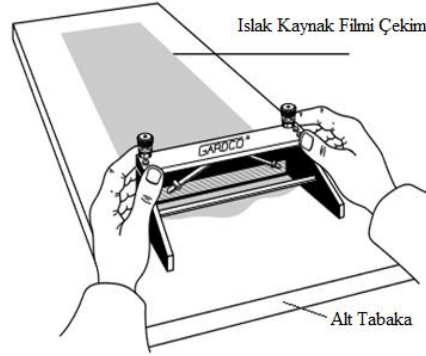
Loeb-Sourirajan ters ozmoz membranının akışı herhangi birinden 10 kat daha fazlaydı ve ters osmozusun tuzdan arındırılması için potansiyel olarak pratik bir yöntem haline getirdi. Loeb ve Sourirajan'ın çalışmaları ters ozmozun gelişmesinde önemli olup ticarileştirildi (Loeb ve Sourirajan 1963). Membranların endüstriyel uygulamalarının gelişmesi ile eş zamanlı olarak özellikle böbrek olmak üzere tıbbi ayırma işlemleri için zarların bağımsız olarak geliştirilmesi olmuştur. Kolf (1944) 1945'te Hollanda'da ilk başarılı yapay böbreği geliştirdi ve 1960'ların başında son şeklini aldı. Yapay organlarda membran kullanımı büyük bir hayat kurtarıcı prosedür haline geldi. Şu anda 800.000'den fazla insan yapay böbreklerle yaşamakta ve milyonlarca insan her yıl açık kalp ameliyatı geçirmektedir.

2.2.2 İzotropik Gözeneksiz Membranlar

Yoğun gözeneksiz izotropik zarlar ayırma işlemlerinde nadiren kullanılır. Çünkü nispeten kalın zarlardan geçen sıvıpratik ayırma işlemleri için çok düşüktür. Zar özelliklerini karakterize etmek için yaygın olarak laboratuvar çalışmalarında kullanılmaktadırlar. Laboratuvarda izotropik (yoğun) membranlar çözelti dökümü veya termal eriyik bastırma ile hazırlanır.

Çözelti dökümü için kullanılan polimer çözeltisi döküm plakasının üzerinden akmasını önlemek için yeterince viskoz olmalıdır. Bu nedenle tipik polimer konsantrasyonları ağırlıkça %15-20 aralığındadır. Tercih edilen çözücüler sikloheksan gibi orta derecede uçucu sıvılardır. Bu çözeltilerden çıkan filmler birkaç saat içinde kurur. Dimetil formamid veya N-metil pirolidon gibi yüksek kaynama

noktalı çözücüler düşük uçuculukları uzun buharlaşma sürelerini gerektirdiği için çözelti dökümü için uygun değildir. Metilen klorür gibi çok uçucu çözücüler de sorunlara neden olabilmektedir. Çözücü tamamen buharlaştığında kuru cam plakadan kaldırılabilir. Çözelti dökümü laboratuvarında özellik belirleme deneyleri için küçük zar numuneleri hazırlamak için yaygın olarak kullanılır. El döküm bıçağı ile ıslak kaynak film çekimi Resim 2.1’de verilmiştir.



Resim 2.1: Tipik bir el döküm bıçağı

2.2.3 İzometrik Mikro Gözenekli Membranlar

İzotropik mikro gözenekli membranlar izotropik yoğun membranlardan çok daha fazla miktarda bulunurlar ve mikro filtrasyon membranları olarak yaygın olarak kullanılırlar. Batarya ve yakıt hücresi uygulamalarındaki inert aralayıcılar ve kontrollü ilaç dağıtım cihazlarında hız kontrol elemanı olarak bulunmaktadır. Mikro gözenekli membranın en önemli türü faz ayırma tekniklerinden biri ile oluşturulur.

2.2.4 İz Aşındırılmış Membranlar

İz aşındırılmış membranları General Electric Corporation Schenectady Laboratuvarı tarafından geliştirilmiştir. İki aşamalı hazırlama işlemi ilk olarak ince bir polimer film bir nükleer reaktörden veya başka bir radyasyon kaynağından gelen ışına maruz kalır. Büyük parçacıklar filmden geçer polimer zincirlerini kırarak ve hasar görmüş polimer moleküllerinin hassas bir parçasını geride bırakarak geçer. Bu izler bazik polimer malzemesinden çok kimyasal girişime daha duyarlıdır. Filmin radyasyona maruz kalma süresi membran gözeneklerinin sayısını belirlerken aşınma

süresi gözenek çapını belirler. Preslenmiş membranlar oluşturmak için kullanılan tipik bir laboratuvar presi Resim 2.2’de gösterilmiştir.

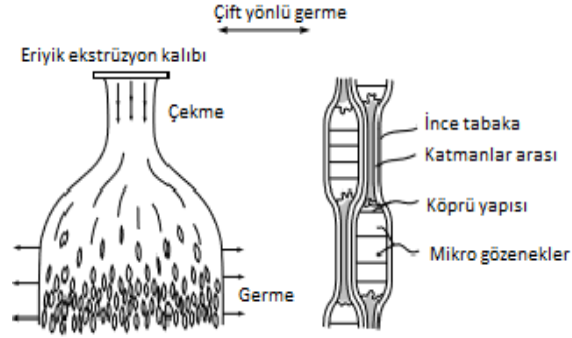


Resim 2.2: Eriyik preslenmiş membranlar oluşturmak için kullanılan tipik bir laboratuvar presi (Carver Inc., Wabash, IN'nin izniyle)

Bu membranlarda tüm gözenekler aynı çapa sahiptir ve neredeyse mükemmel bir ekran filtresidir. Bu nedenle hava veya suda asılı parçacıkların sayısını ve türünü ölçmek için yaygın olarak kullanılırlar. Üretilen çift deliklerin oluşumunu en aza indirmek için membran gözenekliliği genellikle %5 veya daha düşük tutulur. Düşük gözeneklilik düşük bir akışa sebep olur. Polikarbonat veya polyester elyaflar genellikle asit membran malzemesi ve aşındırma çözeltisi olarak sodyum hidroksit kullanılır.

2.2.5 Genişletilmiş Film Membranlar

Genişletilmiş membranlar kristalize polimerlerden yönlendirme ve sertleştirme işlemi ile yapılır. Bazı üreticiler bu teknikle gözenekli membranlar elde ederler. İşlemin ilk adımında çok hızlı bir çekme ile birleştiğinde erime noktasına yakın bir yerde polipropilenin preslenmesiyle oldukça yönlendirilmiş bir elyaf üretilir (Bierenbaum ve diğ. 1974). Genişletilmiş polipropilen film membranın hazırlanma yöntemi Şekil 2.5’de verilmiştir.



Şekil 2.5: Genişletilmiş polipropilen film membranın hazırlanma yöntemi

Yarı kristalli polimerdeki kristalitler daha sonra yönlendirme yönünde hizalanır. Soğutulma ve sertleştirme işleminden sonra, %300'e kadar ikinci kez gerilir. Bu ikinci uzamakristalitler arasındaki şekilsiz bölgeler 200 ile 2500°A genişliğindeyarık benzeri boşluklar meydana getirir. Membranın gözenek boyutuikinci uzama adımının hızı ve kapsamı ile kontrol edilir.

2.2.6 Kalıp Liç Membranlar

Kalıp liç membranlar polietilenpolipropilen ve politetrafloroetilen gibi çözünmeyen polimerlerden izotropik mikro gözenekli membranların üretilmesi için başka bir yöntemdir. Polimerik zar matris materyalinin süzülen bir karışımından homojen bir eriyik hazırlanır (Loeb ve Sourirajan 1963).

Polimer matriksindeki parçalanabilen bileşeni tamamen ayırmak için karışım genellikle homojen hale getirilir kalıptan çekilir ve ince bir tabaka halinde birkaç kez peletlenir. Film oluştuktan sonrasızan bileşen uygun bir çözücü ile çıkarılır ve mikro gözenekli bir zar oluşur. Süzülebilir bileşen çözünür düşük moleküler ağırlıklı bir katı-sıvı parafin gibi bir sıvı veya hatta polistiren gibi bir polimerik malzeme olabilir (Lopatin ve diğ.1989).

2.2.7 Anizometrik Membranlar

Anizotropik zarlar gözenekliliğin gözenek boyutunun veya hatta zar bileşiminin zarın üst yüzeyinden alt yüzeyine değiştiği katmanlı yapılardır. Genellikle anizotropik zarlar daha kalın yüksek geçirgenliğe sahip mikro gözenekli bir alt tabaka üzerinde desteklenen ince seçici bir tabakaya sahiptir. Seçici tabaka çok ince olduğundan membran akışı yüksektir.

Mikro gözenekli substrat membranın işlenmesi için gerekli kuvveti sağlar. Loop ve Sourirajan Loeb-Sourirajan tekniği olarak bilinen ilk yüksek akışan izotropik ters osmoz membranlarını hazırlayana kadar anizotropik membranların önemi bilinmemektedir. Loeb ve Sourirajan'ın keşfi membran teknolojisinde kritik bir atılımdır. Anizotropik ters osmoz membranları daha önce aynı malzemelerden üretilen izotropik zarlardan daha büyük bir geçirgenliğe sahiptir. Loeb ve Sourirajan tekniği anizotropik membranlar yapmanın tek yöntemiymiş ancak anizotropik yapının kanıtlanmış yararları diğer yöntemlerin geliştirilmesini teşvik etti. Anizotropik membran hazırlama yöntemlerinde ve özelliklerinde yapılan iyileştirmeler taramalı elektron mikroskopunda (SEM) 1960'lı yılların sonundaki mevcudiyetle hızlandırılmıştır (Loeb ve Sourirajan 1963).

Loeb-Sourirajan prosesi tarafından yapılan membranlartek bir zar malzemesinden zarın farklı katmanlarında farklı gözenek büyüklüğü ve farklı gözenek sayısından meydana gelir. Diğer tekniklerle yapılan ve büyük ölçekte kullanılan anizotropik zarlar farklı işlevlere hizmet eden farklı malzemelerden ve tabakalardan oluşur. Önemli örnekler Cadotte (1985), tarafından keşfedilen arayüzey polimerizasyon süreci ve Ward ve diğ. (1976), Francis (1966), Riley ve diğ. (1967) tarafından geliştirilen çözelti-kaplama süreçleri tarafından yapılan membranlardır.

a) Faz ayırma membranları: Bir çözücü olmayan maddenin su banyosuna daldırılarak bir döküm çözeltisinin çökmesini içeren Loeb-Sourirajan tekniği ile yapılan zarları kapsamaktadır. Aynı zamanda çözücü buharlaştırma yoluyla çöktürme buhar fazından suyun emilmesi ile çökeltme ve soğuma yoluyla çöktürme gibi çeşitli ilgili teknikleri de kapsamaktadır.

b) Arayüzey polimerizasyon membranlar: Bu tip bir anizotropik zar mikro gözenekli bir destek polimerinin yüzeyinde çok ince bir polimer tabakasının polimerleştirilmesiyle hazırlanır.

c) Çözelti ile kaplanmış kompozit membranlar: Bu zarları hazırlamak için bir veya daha fazla ince yoğun polimer tabakası mikro gözenekli bir desteğin yüzeyi üzerine çözelti ile kaplanır.

d) Diğer anizotropik zarlar: Bu kategori spesifik uygulamalarda anizotropik membranlar hazırlamak için laboratuarda veya küçük endüstriyel ölçekte plazma biriktirme gibi çeşitli özel işlemlerle yapılan membranları kapsar.

2.2.8 Metal Membranlar

Özellikle paladyum bazlı metal membranlar uzun süre hidrojen ayırımında kullanılmak için düşünülmüştür. 1950-1960'larda Union Carbide, hidrojeni bir karışımdan ayırmak için paladyum membran fabrikası kurdu ve işletti (McBride ve McKinley, 1965). Tesiste 25 µm kalınlığında paladyum membranlardan tek geçişte %99.9 saf hidrojen üretilmiştir. Bununla birlikte 450 psi'lik bir besleme basıncında membranların 370°C'da çalışması ve kullanılabilir hidrojen akışı elde edilmesi gerekiyordu. Ayrıca çok yüksek maliyet de sorundur. 25 µm kalınlığında bir paladyum zar yaklaşık 250 g palladyum gerektirmektedir.

2.2.9 Metal Oksit Membranlar

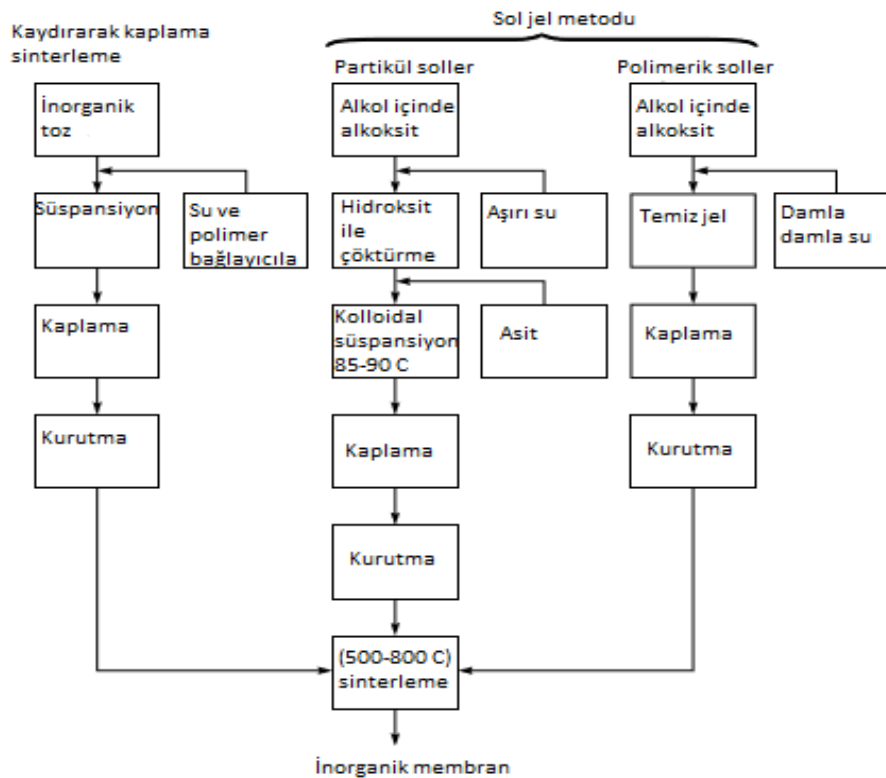
Ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon için inorganik seramik membranlar geliştirilmiştir. Mikro gözenekli membranlar alüminyum, titanyum veya silika oksitlerden yapılmıştır. Seramik membranlar polimer membranlara göre yüksek sıcaklıklarda kimyasal olarak inert ve stabil olmaları gibi avantaja sahiptir. Mikro membranlar için seramik membran gözenek çapları 0.01 ila 10 µm aralığındadır.

10 ile 100°A arasında gözenekli membranlar üretmek için sol-jel yöntemi kullanılmaktadır. Sol-jel membranlar gaz ayırma uygulamaları için kayda değer

araştırma konularına konu olmuş ancak sınırlı ticari kullanım alanı bulmuştur. (Bhave 1991, Keizer ve diğ.1995).

Kaliteli tanecikli seramik malzeme ve bağlayıcı maddenin bir kalıba dökülmesi ve yüksek sıcaklıkta sinterlenmesiyle gözenekli seramik destek tüpü üretilir. Destek tüpünü oluşturan parçacıklar arasındaki gözenekler büyüktür. Tüpün bir yüzeyi bağlayıcı ve viskozite artırıcı olarak işlev gören selülozik polimer veya poli(vinil alkol) solüsyonunda kaliteli parçacık süspansiyonu ile kaplanır. Bu karışıma kayma süspansiyonu denir. Yüksek sıcaklıklarda kurutulması ve sinterletirilmesi sonucu sadece mikro gözenekli yüzey tabakası kalır. Ticari seramik ultra filtrasyon membranları genellikle tüp veya delikli bloklar şeklinde yapılır.

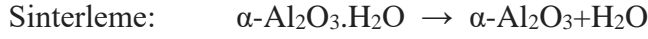
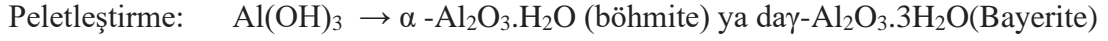
Kaydırma kaplama-sinterleme ve sol-jel yöntemi akış diyagramı Şekil 2.6'da şematik olarak verilmiştir.



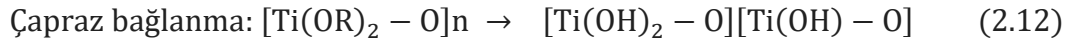
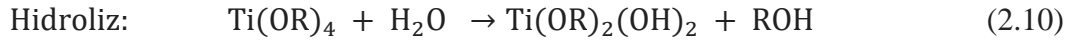
Şekil 2.6: Seramik membran yapımında kullanılan kaydırma kaplama-sinterleme ve sol-jel süreçleri

Çökelti çökeltinin stabil bir kolloidal solüsyonu oluşturduğu uzun süre boyunca sıcak olarak muhafaza edilir. Kolloidal çözelti daha sonra soğutulur ve mikro gözenekli destek membranı üzerine kaplanır. Oluşan tabaka kaplamanın

çatlamasını önlemek için dikkatli bir şekilde kurutulmalıdır. Son adım olarak film 500– 800°C'de sinterleştirilir. Genel süreç şu şekilde temsil edilebilir.



Polimerik sol-jel işleminde alkolün içinde çözündürülmüş metal alkoksitin kısmi hidrolizi, çözeltiye az su ilave edilerek gerçekleştirilir. Alkoksitler üzerindeki aktif hidroksil grupları daha sonra seramik destek üzerine kaplanabilen inorganik polimer molekülü oluşturmak üzere reaksiyona girer. Kurutma ve sinterleme üzerine metal oksit film oluşur. Kimyasal olarak polimerik sol-jel prosesi aşağıdaki gibi temsil edilebilir:



Başlangıç malzemesine ve kaplama prosedürüne bağlı olarak sol-jel işlemi ile çok çeşitli membranlar yapılabilmektedir. Kurutma ve sinterleme üzerine eriyiklerin kırılma problemi kaplama çözeltisine küçük miktarlarda polimerik bağlayıcı eklenerek hafifletilebilir. Kaplama işlemi defektsiz film vermek için birkaç kez tekrarlanabilir. 10-100° A aralığında gözenek büyüklüğüne sahip membranlar bu yöntemle yapılabilir. Prensip bu membranlar birçok proseste örneğin membran reaktörlerinde yararlı olabilir.

2.2.10 Mikro Gözenekli Karbon Membranlar

İlk mikro gözenekli karbon membranlar yüksek yüzey alanlı karbon tozları çok yüksek basınçlarda sıkıştırmak suretiyle 1950 - 1960'larda Barrer tarafından üretilmiştir (Barrer ve diğ. 1960; Ash ve diğ. 1963). Elde edilen yapı 5-30° A çapında gözeneklere sahip olup gaz ve buharların difüzyonunu incelemek için kullanılmışlardır. Mikro gözenekli karbon membranların üretilmesi Koresh ve Soffer (1983), Hayashi ve diğ. (1997) ve Rao ve Sircar (1993) tarafından yakın zamanda

gerçekleştirilmiştir. Üç çalışma grubu da; önceden oluşturulmuş poliimid veya poliakrilonitril membranların inert atmosfer ve 500 ile 800°C'de vakumda pirolize edilmesiyle mikro gözenekli karbon membran üretmiştir. Karbon membranların geçirme özellikleri 10 ile 20°A çapında gözeneklere sahip olduğunu göstermektedir.

2.2.11 Mikro Gözenekli Cam Membranlar

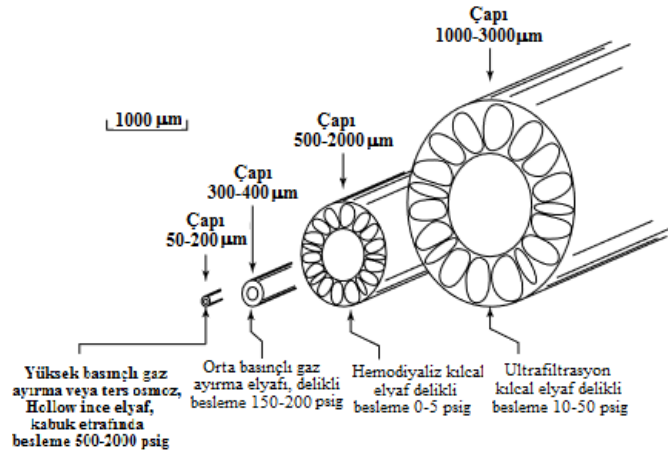
Boru ve filtre formundaki mikro gözenekli cam membranlar Corning ve Schott tarafından yapılmıştır. Bu tür membranı yapmak için kullanılan liç işlemi. Beaver tarafından tanımlanmıştır (Beaver 1988). Başlangıç malzemesi %30-70 silis içeren cam yanı sıra zirkonyumhafniyum veya titanyum oksitleri de kapsamaktadır. Ekstrakte edilebilir malzemeler; bir veya daha fazla bor içeren alkali metal oksit veya toprak alkali metal oksitleri kapsamaktadır.

2.2.12 Oyuk Fiber Membranlar

Yukarıda açıklanan membran hazırlama teknikleri düz levha membran üretmek için geliştirilmiştir. Aynı teknikler ile ince tüp veya fiberler halinde membran üretmek içinde kullanılabilir. Oyuk fiber membranların önemli avantajı çok yüksek membran yüzey alanına sahip kompakt modüllerin oluşturulabilmesidir. Oyuk membranların gelişiminde Mahon ve Dow Chemical grubunun katkıları ayrıca MonsantoDu Pont ve diğerleri tarafından ticarileştirilmesi membran teknolojisindeki önemli olaylardan birini temsil etmektedir (Mahon 1966).

Oyuk fiber membranların çapı 50 ile 3000 µm arasında geniş bir aralıkta değişir. Lifler tercihen dış veya iç yüzey üzerinde yoğun seçici tabakaya sahip mikro gözenekli bir yapı şeklinde oluşturulur. Yoğun yüzey tabakası ya fiber ile ya da gözenekli destek üzerine kaplanmış ayrı bir tabakayla entegre olabilir. Birkaç metrekairelik yüzey alanına sahip modüller kilometrelerce fiber gerektirmektedir. Modülde kırılmayan veya kusurlu malzeme bulunmaması gerektiğinden boşluklu üretim yüksek tekrarlanabilirlik ve sıkı kalite kontrolü gerektirir.

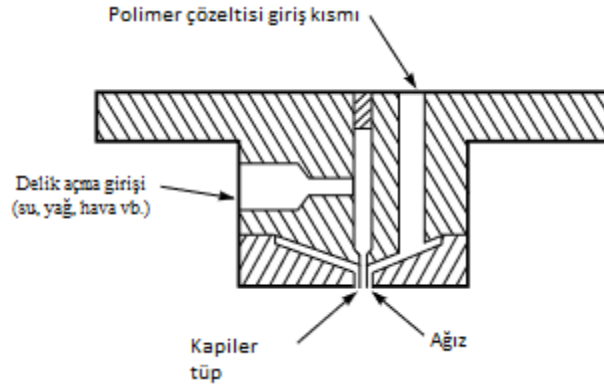
Mevcut oyuk fiber membran tipleri Şekil 2.7'de gösterilmiştir. 50 ile 200 µm çapındakiler genellikle oyuk kaliteli fiberler olarak adlandırılır. Bu gibi fiberler dışarıdan uygulanan çok yüksek hidrostatik basınçlara dayanabilir. Uygulanan basınç 1000 psig veya daha fazla olabilmekte ve genellikle ters osmoz veya yüksek basınçlı gaz ayırma uygulamalarında kullanılmaktadır. Besleme sıvısı dış tarafa(kabuk tarafı) uygulanır ve süzüntü fiber deliğinden aşağıya doğru akar. Kalınlık çapı 200-500 µm'den daha büyük olduğunda besleme sıvısı yaygın olarak yuvanın iç deliğine uygulanır ve süzüntü dış kabuktan akar. Düşük basınçlı gaz ayırımları hemodiyaliz ve ultrafiltrasyon gibi uygulamalar burada kullanılmaktadır.



Şekil 2.7: Oyuk fiber membranların ana tipleri

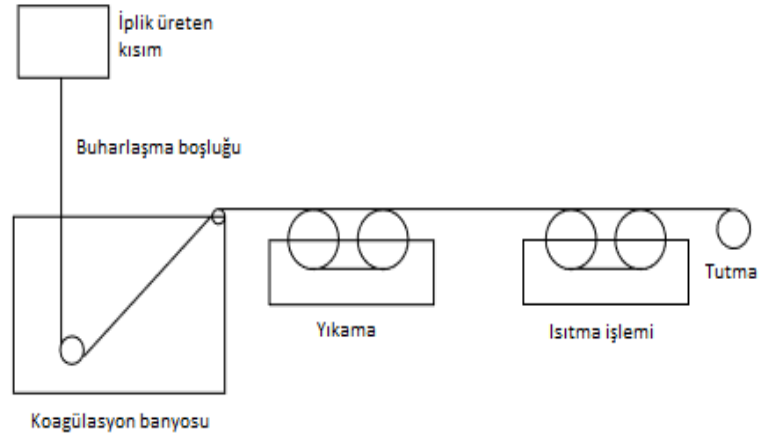
Oyuk fiber membranları hazırlamak için çözelti sarma ve eriyik sarma olarak iki yöntem kullanılmaktadır (Baum ve diğ. 1976, Moch 1995). En yaygın işlem ağırlıkça %20-30 polimer çözeltisinin kalıptan çekildiği ve çözücü olmayan genellikle suya çöktildiği çözelti sarma veya ıslak sarma işlemidir. Çözeltinin dönmesiyle elde edilen lifler Loeb-Sourirajan membranlarının anizotropik yapısına sahiptir. Bu teknik genellikle nispeten büyük gözenekli hemodiyaliz ve ultrafiltrasyon fiberler elde etmek için kullanılır. Diğer alternatif bir teknikte sıcak polimer eriyik uygun bir kalıptan çıkarılır ve daha sonra bir söndürme tankında daldırmadan önce hava içinde soğutulur ve katılaştırılarak elde edilir. Bu teknik çoğunlukla ters osmoz gaz ayırma uygulamaları yüksek basınçlı oyuk fiber yapmak için kullanılır. Çözelti sarma ve eriyik sarma arasındaki fark yıllar içinde yavaş yavaş azalmıştır.

İlk oyuk fiber spinneret sistemi Mahon tarafından geliştirilmiştir(Mahon 1966). Mahon'un spinnereti iki eşmerkezli kılcal kısımdan oluşurduş kılcal yaklaşık 400 µm çapındadır ve merkezi kılcal yaklaşık olarak 200 µm'lik bir dış çapa ve 100 µm'lik bir iç çapa sahiptir. Polimer çözeltisi dış kılcal yoluyla zorlanırken hava veya sıvı iç kısımdan zorlanır. Şekil 2.8'de ultrafiltrasyonda kullanılan büyük çaplı eriyikleri üretmek için yaygın olarak kullanılan bir iplik memesinin enine kesitini göstermektedir. Bu tip spinneretlerin deneysel detayları başka yerde bulunabilir (Liu ve diğ. 1992, Malon ve Cruse 1991).



Şekil 2.8: Oyuk fiber membranların çözeltisarmasında kullanılan çift yönlü spinneret tasarımı

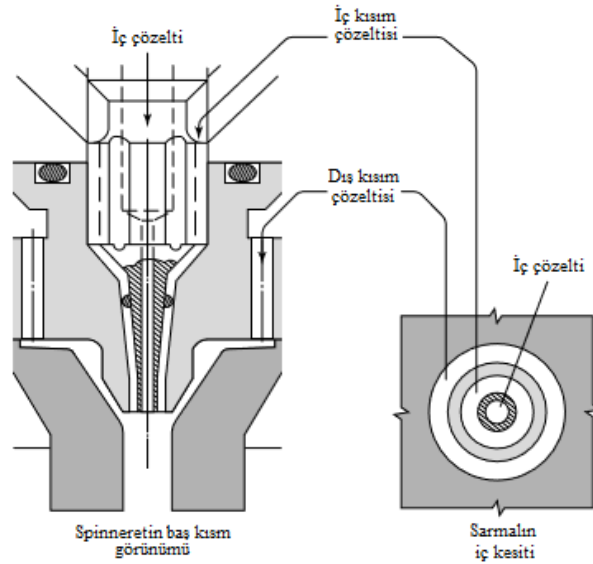
Şekil 2.9'da Oyuk fiber çözelti sarma sistemi gösterilmiştir. Polimer çözeltisi dış orijin içinde zorlanırkeniç kılcal yoluyla zorlanır sıkıştırılarak şekil verilir.



Şekil 2.9: Oyuk fiber çözelti sarma sistemi

Kusuki ve arkadaşları tarafından tarif edilen kompozit oyuk fiber üretilmesi için bir başka yöntem Kusuki ve diğ. (1992) ve Kopp ve diğ. (1994) tarafından önerilmiştir. Şekil 2.10'da çift katmanlı fiber yapım şeması gösterilmektedir.

Sistem dış ve iç yüzeyleri için farklı sarma çözümlerinin kullanılmasına izin verir ve yapının daha hassas kontrolünü sağlar. Genellikle iki farklı polimer aynı çözeltiye dahil edilmesi ile sağlanır. Kompozit boşluklu membranların popülerliğinin bir nedeni mekanik olarak güçlü destek ve seçici tabaka oluşturmak için farklı polimerlerin kullanılabilmesidir. Gaz ayırma uygulamaları için geliştirilen özel üretilmiş polimerler 5-10 \$/g kadardır.



Şekil 2.10: Çift katmanlı fiber üretim sistemi

2.2.13 Sıvı Membranlar

Membran iki faz arasındaki yarı geçirgen zardır. Karışımdaki bileşenlerin hareket hızları farkından ayırma işlemi gerçekleşir. Membran proseslerinin temel özellikleri; uygulama ve kavram olarak basit olmaları, modüler ve ölçümlerin kolay olması, enerji tüketimi düşük ve çevreye etkileri çok fazla olmamasıdır (Kislik2010).

Membran kontaktörlerkimyasal(nükleer dahil) ve ilaç endüstrileri, biyoteknoloji, gıda işleme ve çevre mühendisliği gibi farklı alanlarda bulunan gaz/gaz, gaz/sıvı ve sıvı-sıvı ayrımlarına geniş bir yelpazede uygulanmaktadır. Hidrojen ayırma veya meyvelerden aroma bileşiklerinin geri kazanılması sağlanmıştır (Roman ve diğ. 2009).

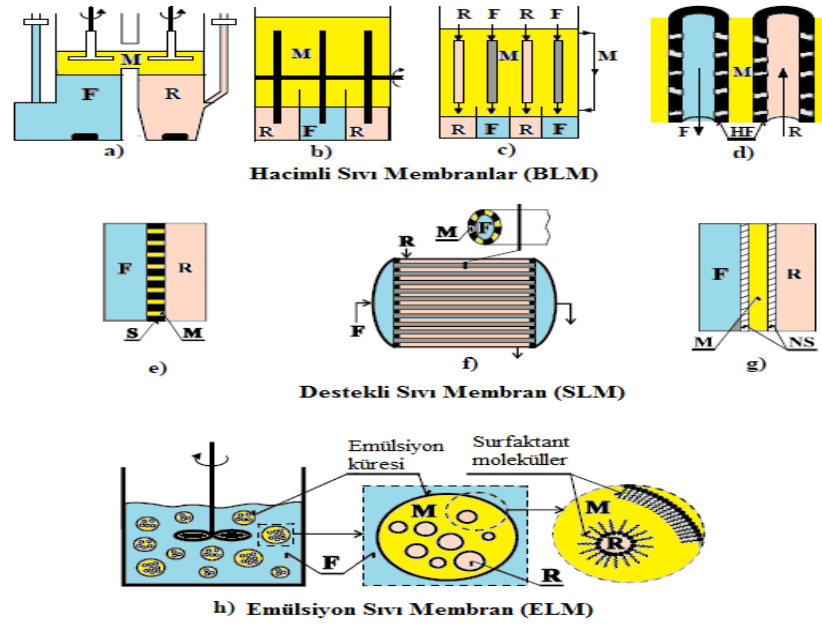
"Membran ayırma prosesleri konvansiyonel ayırma prosesleri ile karşılaştırıldıklarında enerji ihtiyacı ve maliyet açısından daha verimlidirler.

Membran sistemleri daima az yer kaplarlar ve modülerdirler. Sıvı membranlar birbirine karışabilen iki faz arasına karışmaz nitelikteki üçüncü bir faz yerleştirmek suretiyle oluşturulabilmektedir. Membran prosesler arasında; Yığın(bulk) Sıvı Membran (BLM), Elektrostatik Yalancı Sıvı Membran (ESPLIM), Destekli Sıvı Membran (SLM) ve Emülsiyon Sıvı Membran (ELM) sayılabilir. Sıvı membran prosesleri, atıksu arıtımında, kimya mühendisliğinde, hidrometalurjide, biyoteknolojik ve biyomedikal uygulamalarda kullanım alanı bulmaktadırlar. Literatürde yer alan çalışmalarda çeşitli iyonik kirleticilerin sıvı membranlarla %99.9 gibi yüksek oranlarda giderildiği belirtilmektedir (Gürel ve Büyükgüngör 2006).

2.2.13.1 Sıvı Membranların Modüllerinin Konfigürasyonlarına Göre Sınıflandırılmaları

"Sıvı membranlar; hacimli (BLM), destekli veya hareketsiz(SLM) ve emülsiyon(ELM) sıvı membranlar olmak üzere üçe ayrılırlar. Bazı araştırmacılar yapılan sınıflandırmaya ek olarak polimer içerikli membranlar, jel membranlar ve iki delikli lif destekli sıvı membranları da ayırmaktadır. Kislik'e göre polimer içerikli membranlar ve jel membranlar SLM'nin modifikasyonları, iki delikli lif destekli sıvı membranları ise BLM'nin modifikasyonu olduğunu iddia ederek karşı çıkmaktadır (Kislik 2010).

Hidrometalurjik olarak, sulu çözeltilerden ağır metalleri çıkarmak ve geri kazanmak için birkaç geleneksel yöntem kullanılmaktadır. Yöntemler arasında kimyasal çökelme, ters ozmoz, adsorpsiyon, iyon değişimi, çözücü ekstraksiyon işlemleri bulunmaktadır. Teknikler; daha az verimlilik, hassas çalışma koşulları, ikincil atık üretimi, yüksek sermaye ve işletme maliyetleri gibi kendi içsel sınırlamalarına sahiptir (Parhi 2013). Şekil 2.11'de en sık kullanılan sıvı membran sistemleri verilmiştir.



Şekil 2.11: Sıvı membran çeşitleri (LM); a) Tabakalı BLM, b) Dönen disk kontaktöründeki BLM, c) Sarmal film kontaktöründeki BLM, d) Delikli lifdeki arayüzdeki hareketsiz BLM, e) Destekli BLM, f) Delikli lif kontaktörün mikrogözenekli duvarlarındaki destekli sıvı membran, g) İki gözeneksiz film arasındaki destekli sıvı membran, h) Emülsiyon sıvı membran. F: besleme çözeltisi. HF: delikli mikro gözenekli lif. M: membran faz. R: sıyırıcı faz. S: mikrogözenekli duvar (Schlosser ve Marták 2009)

2.2.13.2 Hacimli Sıvı Membranlar (BLM)

Hacimli sıvı membranlar (BLM), üstün membran stabilitesini ancak düşük çözünen akışı gösteren sıvı membran tiplerinden biridir. Hacimli sıvı membranların düşük çözünen akış sebebi birim hacim başına düşen ara yüzeyin az olması, uzun ulaşım yolu, yüksek membran direnci olarak sayılabilir. Büyük ölçekli endüstriyel uygulamalar için ileriye dönük ayırma tekniği olarak (BLM)'nin kullanılmasına yönelik büyük zorluklar ve geleceğe yönelik beklentiler vardır (Chang 2016).

Hacimli sıvı membrane (BLM), sulu besleme fazı, su ile karışmaz iki sıvı fazı ayıran organik faz ve sulu alma (sıyırıcı) fazlarından oluşur. Besleme ve alma (sıyırma) fazları, sıvı membrandan mikro gözenekli desteklerle ayrılabilir veya desteksiz olabilir. Son yirmi yılda geliştirilen ve test edilen birçok teknoloji BLM grubuna dahil edilmelidir. Bunlar hibrid sıvı membran (HLM), oyuk fiber sıvı membran (HFLM), oyuk elyaf içeren sıvı membran (HFCLM), pertraksiyon akışkan sıvı membranlar (FLM), membran tabanlı ekstraksiyon ve sıyırma multimembran hibrid sistem (MHS) ve membran kontaktör sistemleridir (Kislik 2010).

Metil kırmızısı Hg(II)'nin hacimli sıvı membranda taşınması için mükemmel bir taşıyıcı olarak kullanılmıştır. İyodürün bir metal ligandı olarak kullanılması ve sıyırma fazında sülfürik asit varlığında hacimli sıvı membran boyunca cıva taşınmasının miktarı 180 dakika sonra yaklaşık %90 olmuştur (Safavi ve Shams,1998).

Hacimli sıvı membran kullanılan bir diğer çalışmada, taşıyıcı ligand olarak ticari bir çözücü olan tri-n-butil fosfat(TBP) kullanılmıştır ve Cr(VI)'nın taşınımı başarı ile gerçekleştirilmiştir (Zhang ve diğ. 2009).

2.2.13.3 Destekli Sıvı Membranlar (SLM)

Akış sistemine monte edilen destekli sıvı membranlar, gaz veya sıvı kromatografik analizden önce çeşitli tipte analitlerin seçici ve verimli ekstraksiyonu ve zenginleştirilmesi için kullanılabilir. Alan örneklemesini entegre etmek için de kullanılabilirler (Jönsson ve Mathiasson 1992).

Sıvı membran farklı bileşimli iki sulu faz arasında ince bir organik faz tabakası (genellikle çözünmüş reaktiflerle) tarafından oluşturulur. İnce organik faz tabakası, iki sulu solüsyon arasına yerleştirildiğinde desteklenmiş sıvı membran (SLM) olarak adlandırılan uygun bir inert mikro gözenekli destek üzerine sabitlenebilir. Üç fazlı bu ekstraksiyon tekniğinde, analitler sürekli olarak sulu bir numuneden organik sıvı içinden geçerek (genellikle geçici olarak durgun) sulu faza ekstre edilir. Desteklenen sıvı membran(SLM) ile sıvı-sıvı ekstraksiyonu diğer hidrometalurjik ayırma işlemlerine göre çözeltilerden metal iyonlarının ekstraksiyonu için en iyi alternatif ve gelecek vaat eden teknolojilerden biridir. Eşzamanlı ekstraksiyon ve sıyırma, düşük solvent envaneri, proses ekonomisi, yüksek verim, daha az ekstraktan tüketimi ve işletme maliyetleri gibi destekli sıvı membran(SLM) tekniğinin belirgin özellikleridir. İçi boş elyaf destekli sıvı membranı, maksimum metal akışı elde etmek için yüksek yüzeysel yüzey alanı sağlar (Parhi 2013).

Mikro gözenekli katı desteğin gözeneklerine emdirilmiş sıvı şeklinde hazırlanan membranlar, destekli sıvı membranlar veya sabitlenmiş sıvı membranlar (SLM veya ILM) olarak tanımlanır. SLM farklı geometrilerde imal edilebilir.

SLM sistemi ile ilgili olarak kararlılık parametrelerini iyileştirmek amacıyla geliştirilen yeni sıvı membran teknolojileri bulunmaktadır. Bunlar jel sıvı membran (Kesting 1985, Tang ve diğ. 2003), iyon değişim membranları(Kislik ve Eyal 1996), şişmiş polimerik membranlar (Matson ve diğ.1988) ve polimer içeren membranlardır. Bütün bu teknolojiler, destekli sıvı membranların modifikasyonu olarak kabul edilmektedir (Kislik 2010).

2.2.13.4 Emülsiyon Sıvı Membranlar (ELM)

Maden işleme tesislerinden gelen proses suyu, proses suyu olarak geri dönüştürülen veya çevreye boşaltılan atık önemli miktarda çözünmüş metal iyonları içerebilmektedir. Çevreye boşaltım yapılması durumunda, yerel bitki örtüsü ve bölge hayvanları için önemli sorunlara neden olabilmektedir. Atık metal iyonları hem çevresel hem de ekonomik değerlendirme için toplanmalıdır. Sulu sistemlerden metal iyonlarının uzaklaştırılması yöntemi, çözücü ekstraksiyonu ve sıyırma işlemi içeren emülsiyon sıvı membran(ELM) tekniğidir (Ma ve diğ. 2016).

Günümüzün teknolojik uygulamasında oldukça önemli bir yer tutmaktadır. Bilimsel ilerlemeler farklı endüstrilerin üretim sürecinde açığa çıkan kirletici maddelerin uzaklaştırılması ve atık sudan geri kazanılması emülsiyon sıvı membran (ELM) teknolojisi çevre dostu yöntem olarak sunulmaktadır. Yöntemde; modifiye edilmiş toksik olmayan ya da en az toksisiteye sahip kimyasal taşıyıcılar kullanılması esastır. Emülsiyon sıvı membran teknolojisinin geleceği yüksek verimlilik, düşük maliyet ve düşük toksisiteye doğru hareket etmelidir (Teng ve diğ. 2011).

Emülsiyon sıvı membranlar(ELM) 1968 yılında Li tarafından bulunmuştur (Li 1968, Björkegren ve diğ. 2015). Akseptör faz karışmayan sıvı membranda emülsiyon haline getirilir. Emülsiyon, besleme çözeltisi içinde dağıtılır ve kütle transferi içeriye, alıcı faza doğru gerçekleşir. Çoğu yağdaki su emülsiyonları şeklinde

olmasına rağmen sulu çözelti veya organik çözelti olabilir. Emülsiyon sıvı membranlar ile ilgili temel problem emülsiyon kararlılığı ve iç fazın alımı kolayca bozulabilir olmasıdır. Bu iki çelişkili faktör dikkatli bir şekilde dengelenmelidir (Kislik 2010).

2.3 Reaksiyonlar ve Hesaplamalar

2.3.1 Uni-moleküler Reaksiyonlar (Lindemann Teorisi)

Çarpışma teorisine göre moleküllerin çarpışması sonucu aktifleşmiş hale gelmeleri ve bu aktif moleküllerin ürünlere dönüştüğünü biliyoruz. Bimoleküler ve ikinci basamaktan reaksiyonlar için durumun anlaşılması kolay ise de uni-moleküler bir reaksiyon için kolay değildir.

Lindemann'a göre uni-moleküler reaksiyonda yine iki molekülün çarpışması söz konusudur. Aktifleşmiş moleküller ya reaksiyon vererek ürünlere ya da deaktive olarak, reaktif moleküle döneceklerdir. Reaksiyon hızı aktifleşmiş moleküllerin hepsi ile orantılı olmayacak, aktif halde kalmış olanlarla orantılı olacaktır. Üni-moleküler reaksiyon ile ürünleri oluşturan A için mekanizma:



A. Normal (inaktif) molekül; A*.aktif molekül olup A'nın ürünler vermek üzere harcanan hızı $[A^*]$ ile orantılıdır.

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_3[A^*] \quad (2.15)$$

Aktif moleküllerin derişimi $[A^*]$ bilinmediği için $[A^*]$ değerini $[A]$ cinsinden hesaplanması gerekmektedir.

Kararlı hal ilkesine göre; kararsız olan aktif moleküller bir yandan oluşurken diğer yandan harcanmaktadır. Kararsız molekülün oluşma hızı ile harcanma hızı birbirine eşit olduğu duruma Kararlı Hal ilkesi denir. A* bileşeni için Kararlı Hal ilkesi gereği

$$k_1[A]^2 = k_2[A][A^*] + k_3[A^*] \quad (2.16)$$

yazılır. A^* molekülleri (2.13) reaksiyonu ile oluşmakta olup denklemin sol tarafı oluşmanın hızıdır. A^* moleküllerinin harcanması ise (2.13)'ün ters reaksiyonu ve (2.14) ile gerçekleşmektedir ki hızlar eşitliğin sağındaki iki terimle gösterilir. $[A^*]$ (2.17) bağıntısı ile hesaplanır.

$$[A^*] = \frac{k_1[A]^2}{k_3 + k_2[A]} \quad (2.17)$$

(2.17)'daki $[A^*]$ değeri (2.15)'de yerine konur ve düzenlenirse,

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [A]^2}{k_3 + k_2 [A]} \quad (2.18)$$

denklemini elde edilir. Bu son bağıntı Lindemann'ın temel denklemdir.

İki farklı durum ile karşılaşılır.

1. $k_2 [A] \gg k_3$ hali: Bu durumda (2.18) denkleminin paydasındaki k_3 ihmal edilebilir ve bağıntı aşağıdaki gibi düzenlenir.

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [A]^2}{k_2 [A]} = \frac{k_1 k_3}{k_2} [A] - \frac{d[A]}{dt} = k [A] \quad (2.19)$$

$k = k_1 k_3 / k_2$ dir. k bir sabit olduğundan (2.19) denklemini birinci mertebeden reaksiyonunun hız denklemini olur. Gaz reaksiyonlarında, gazın basıncı yüksek ($[A]$ büyük ve $k_2 [A] \gg k_3$) ise reaksiyon hem uni-moleküler hem de birinci mertebeden reaksiyon olur.

2. $k_2 [A] \ll k_3$ hali: Bu durumda (2.18) denkleminin paydasındaki $k_2 [A]$ ihmal edilebilir ve bağıntı aşağıdaki gibi düzenlenir.

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [A]^2}{k_3} - \frac{d[A]}{dt} = k_1 [A]^2 \quad (2.20)$$

(2.20) denklemini ise ikinci mertebeden reaksiyonun hız denklemdir. Yani $[A]$ küçülürse (gaz reaksiyonunda gazın basıncı düşürülürse) aktif moleküllerin kesri artar ve çok düşük basınçta bütün aktif moleküller reaksiyon vermeye başlar. Dolayısı ile reaksiyon hızı A^* nın oluşma hızı ($k_1 [A]^2$ ile) ile orantılı olur. $[A]$ küçük ise (basınç düşük ise) uni-moleküler reaksiyonumuz ikinci mertebeden olacaktır. 5-50 mm Hg

basıncının altındaki basınçlarda, uni-moleküler gaz reaksiyonları birinci dereceden ikinci dereceye geçerler.

Uni-moleküler reaksiyonları açıklamak için Slater teorisi, Hinshel-Wood teorisi, Rice-Ramsberger-Kassel(RRK) teorisi gibi teoriler de geliştirilmiştir.

2.3.2 Ard Arda (Birbirini İzleyen) Reaksiyonlar

Kompleks reaksiyonlardan en basiti her adımın birinci mertebeden olduğu seri reaksiyon halidir.



k_1 ve k_2 reaksiyon hız sabitleridir. Eğer A maddesinin başlangıç derişimini a ile ve A, B, C maddelerinin t zaman sonraki derişimlerini de sırası ile C_A , C_B , C_C ile tanımlanması durumunda aşağıdaki bağıntı geçerlidir.

$$a = C_A + C_B + C_C \quad (2.22)$$

A maddesinin harcanma hızı,

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A \quad (2.23)$$

ve reaksiyon birinci mertebeden olduğu için herhangi bir t anındaki C_A (2.24) denklemindeki değerine eşittir.

$$C_A = a \cdot e^{-k_1 t} \quad (2.24)$$

C'nin B'den oluşma hızı, B'nin harcanma hızı,

$$\frac{dC_C}{dt} = k_2 C_B \quad (2.25)$$

B'nin birikme hızı ise oluşma hızı (2.23) ile C'ye dönüşme hızı (2.25) arasındaki farka eşit olur.

$$\frac{dC_B}{dt} = -\frac{dC_A}{dt} - \frac{dC_C}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B \quad (2.26)$$

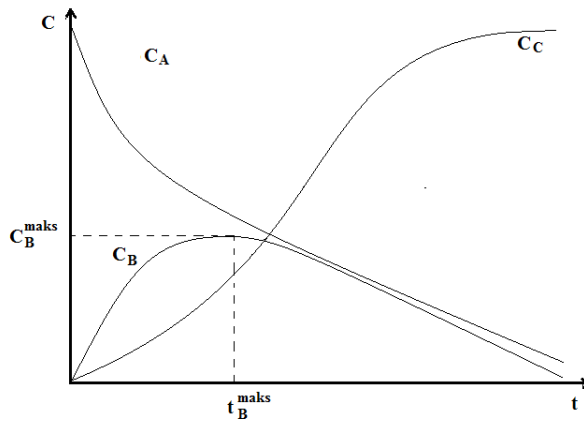
(2.24), (2.25) ve (2.26) denklemlerinden, herhangi bir t anındaki B derişimi için (2.27) denklemi ile hesaplanır.

$$C_B = a \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (2.27)$$

C_A değeri (2.24) ile C_B değeri (2.27) ile ve C_C 'nin değeri (2.22) ile hesaplanır. Radyoaktif parçalanma tepkimeleri yukardaki ard arda reaksiyonlara güzel bir örnektir. Ayrıca etil süksinat, etil tartarat gibi bazı esterlerin hidrolizi de bu şekilde yürümektedir.

Her adımı birinci mertebeden olan ard arda reaksiyonlar pratikte en çok karşılaşılan kompleks reaksiyonlar olduğundan bu halin biraz daha irdelenmesi gerekmektedir. k_1 ile k_2 ve A'nın başlangıç derişimi olan a biliniyorsa, C_A , C_B , C_C derişimleri tepkimenin farklı t süreleri için hesaplanabilmektedir. Bileşen derişimleri zamana karşı grafiğe geçirildiğinde Şekli 2.12'deki değişim grafiği elde edilir.

Şekil 2.12'de görüldüğü gibi C_A eğrisi, A maddesi, B ve C bağlı olmaksızın üstel olarak azaldığı için denklem (2.24) sürekli olarak azalmaktadır. C'nin derişimi sürekli olarak artmakta ve sonunda A'nın başlangıç derişimine ulaşmaktadır. Ara ürün olan B maddesi ise önce şekilde görüldüğü gibi artmakta ve B arttıkça C ye dönüşme hızı arttığı için dönüşme hızı oluşma hızından daha büyük olduğu andan itibaren B azalmakta ve sonunda sıfır olmaktadır. (2.27) denkleminin diferansiyeli alınıp sıfıra eşit kılınmasında B için maksimum koşul değerlerini veren (2.28) ve (2.29) bağıntıları elde edilir.



Şekil 2.12: A → B → C türünde ard arda reaksiyonlarda, A, B, C derişimlerinin zamanla değişimi

$$t_B^{maks} = \frac{\ln(k_1/k_2)}{k_1 - k_2} \quad (2.28)$$

$$C_B^{maks} = \left[\frac{k_2}{k_1} \right]^{k_2} \quad (2.29)$$

Son iki bağıntı; ara ürün B maddesinin maksimum derişime ulaşacağı zamanın ve maksimum derişim büyüklüğünün hesaplanmasını sağlamaktadır.

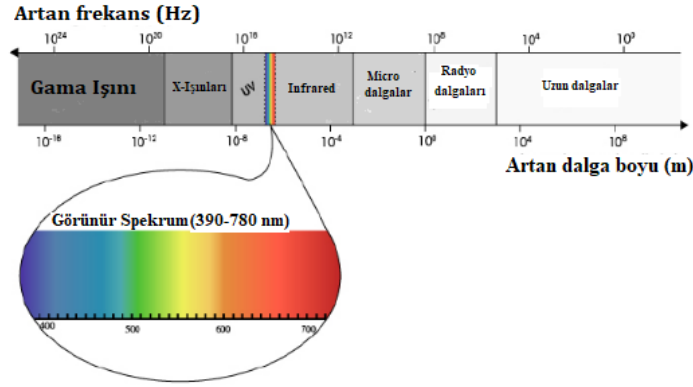
2.4 Ultraviyole ve Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektroskopisi

Kimyasal analizin yanı sıra, saf ve aynı zamanda madde karışımlarının karakterizasyonu fiziksel yöntemlerle elde edilir. Erime noktası, kırılma indisi ve yoğunluğunun belirlenmesi, ultraviyole ve görünür ışık aralığındaki optik spektroskopi (UV/vis) gibi diğer teknikler arasında araştırma, üretim ve kalite kontrolündeki maddelerin sınıflandırılması ve incelenmesi için hemen hemen tüm pazar bölgelerinde ve işyerlerinde yaygın olarak uygulanır. UV/vis spektroskopisi ışığın bir numune tarafından emilmesine dayanır. Numune tarafından absorbe ışık miktarına ve dalga boyuna bağlı olarak, numunenin saflığı gibi değerli bilgiler elde edilebilir. Ayrıca, emilen ışık miktarı, numune miktarı ile ilgilidir ve bu nedenle, optik spektroskopi ile kantitatif analiz mümkündür.

Fiziksel terimlerle ışık, uzaya çok yüksek hızlarda yayılan bir tür enerjidir. Daha spesifik olarak, ışık uzayda hareket eden bir elektromanyetik dalga olarak bilinir ışığın enerjisi, dalga gibi zamanın bir fonksiyonu olarak minimum ve maksimum arasında periyodik olarak salınım yapar. Elektromanyetik dalga sırasıyla iki maksimum veya iki minimum arasındaki mesafe(nm) olarak verilen dalga boyu olarak tanımlanır.

Her rengin belirli bir dalga boyu vardır; kırmızı ışığın dalga boyu 660 nm'dir, yeşil ışığın dalga boyu ise 520 nm'dir. Bu nedenle, ışığın farklı bileşenleri belirli bir dalga boyuyla karakterize edilir. Tüm bileşenlerin, yani tüm dalga boylarının toplamına, spektrum adı verilir. Daha spesifik olarak, bir spektrum radyant enerjinin bir dağılımını temsil eder. Örneğin, görünür ışığın elektromanyetik spektrumu, yaklaşık 390 nm ila yaklaşık 780 nm arasındadır.

Ultraviyole (UV) ve görünür radyasyon, radyo, kızılötesi (IR), kozmik ve X ışınları gibi diğer radyasyon formlarını içeren elektromanyetik spektrumun sadece küçük bir kısmını içerir (Şekil 2.13).



Şekil 2.13: Görünür spektrum (390-780 nm) tüm elektromanyetik spektrumun bir kısmı

Elektromanyetik dalgaların enerji değeri dalga boyları ile ilgilidir. Dalga boyu kıaldıkça, enerjisi artar. Örneğin, menekşe ışığı kırmızı ışıktan daha kısa bir dalga boyuna ve dolayısıyla daha yüksek bir enerji seviyesine sahipken, kızılötesi ışığın daha uzun dalga boyunda olduğu görülür.

Elektromanyetik radyasyonla ilişkili enerji aşağıda verilen bağıntı ile tanımlanabilir.

$$E = h\nu \quad (2.30)$$

E'nin enerji olduğu (joule cinsinden), h Planck'ın sabitidir (6.62×10^{-34} Js) ve ν frekanstır (saniye cinsinden).

Elektromanyetik radyasyon, dalga hareketi ile uzayda dolaşan alternatif elektrik ve manyetik alanların bir kombinasyonu olarak düşünülebilir. Radyasyon bir dalga gibi davrandığından, aşağıdaki denklemle ilişkili olan dalga boyu veya frekans cinsinden sınıflandırılabilir:

$$\nu = c/\lambda \quad (2.31)$$

frekans (saniye olarak), c ışık hızıdır (3×10^8 ms⁻¹) ve λ dalga boyu (metre cinsinden). UV/vis spektroskopide dalga boyu genellikle nanometre cinsinden ifade edilir (1 nm = 10^{-9} m).

Yukarıdaki bağıntılardan kısa dalga boylu radyasyonun daha yüksek enerjiye sahip olduğu bilinmektedir. UV/vis görünür spektroskopide, düşük dalga boylu UV ışığı en yüksek enerjiye sahiptir. Bazı durumlarda, bu enerji, numune spektrumlarını ölçerken istenmeyen fotokimyasal reaksiyonlara neden olabilmektedir.

Işın tipleri ve özellikleri Tablo 2.6'da verilmiştir.

Tablo 2.6: Işın tipleri ve özellikleri

Işının Tipi	Dalga uzunluğu (λ . (Å))	Frekans ($\nu = c / \lambda$. (Hz))	Uygulamaları
Radyo	10^{14}	3×10^4	
NMR	10^{12}	3×10^6	
Televizyon	10^{10}	3×10^8	Spin oryantasyonu
Radar	10^8	3×10^{10}	
Mikro Dalga	10^7	3×10^{11}	Dönel
Uzak İnfrared	10^6	3×10^{12}	Titreşim
Yakın İnfrared	10^4	10^4	
Görünür Bölge	$8 \times 10^3 - 4 \times 10^3$	$3.7 \times 10^{14} - 7.5 \times 10^{14}$	
Ultraviyole Bölge	3×10^3	3×10^3	Elektronik
X- ışınları	1	3×10^{18}	
Gamma Işınları	10^{-2}	3×10^{20}	
Kosmik ışınlar	10^{-4}	3×10^{22}	Nükleer geçişler

2.4.1 UV görünür spektrumların kökeni

Radyasyon madde ile etkileşime girdiğinde, yansıma, saçılma, absorpsiyon, floresan/fosforesans ve fotokimyasal reaksiyon (absorpsiyon ve bağ kırılması) dahil olmak üzere bir dizi işlem meydana gelebilir. Genel olarak, UV-vis spektrumları ölçerken, sadece absorpsiyonun gerçekleşmesi istenir.

Işık bir enerji şekli olduğundan ışığın maddeyle absorbe edilmesi, moleküllerin (veya atomların) enerji içeriğinin artmasına neden olur. Bir molekülün toplam potansiyel enerjisi genellikle elektronik, titreşimsel ve dönme enerjilerinin toplamı olarak temsil edilir:

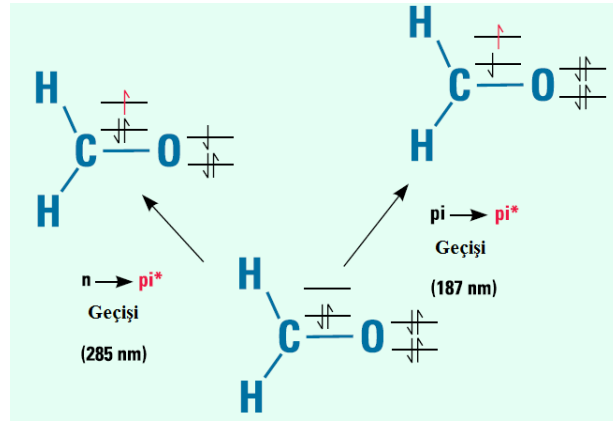
$$E_{\text{total}} = E_{\text{elektronik}} + E_{\text{titreşim}} + E_{\text{dönme}} \quad (2.32)$$

Bir molekülün her formda sahip olduğu enerji miktarı bir süreklilik değil, bir dizi ayrı seviye ya da durumdur. Farklı durumlar arasındaki enerjideki farklılıklar sırasıyla:

$$E_{\text{elektronik}} > E_{\text{titreşim}} > E_{\text{dönme}} \quad (2.33)$$

şeklindedir.

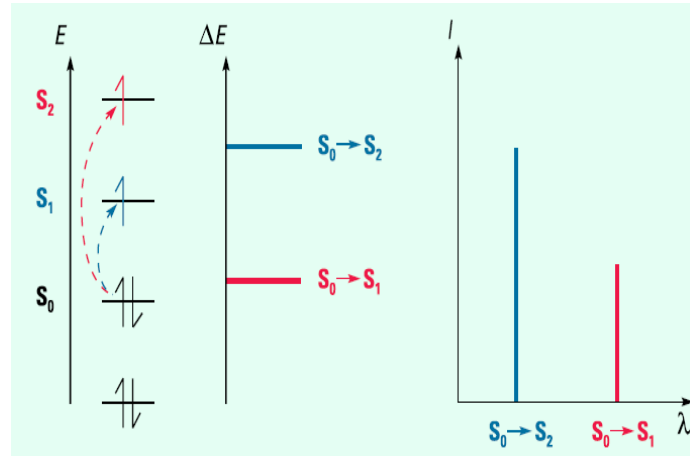
Bazı moleküllerde ve atomlarda, UV ve görünür ışığın fotonları, farklı elektronik enerji seviyeleri arasında geçişlere neden olacak kadar enerji miktarına sahiptir. Absorbe edilen ışığın dalga boyu, bir elektronu daha düşük bir enerji seviyesinden daha yüksek bir enerji seviyesine taşımak için gereken enerjiye sahip olmasıdır. Şekil 2.14’de formaldehit içindeki elektronik geçişlerin ve bunlara neden olan ışığın dalga boylarının bir örneği aşağıda verilmiştir.



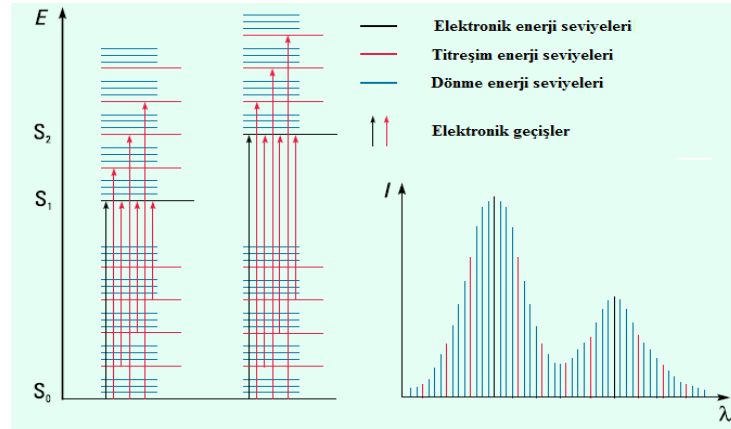
Şekil 2.14: Formaldehitte elektronik geçişler

Bu geçişler, absorbeolan türlerin enerji seviyelerindeki farkın oldukça karakteristik dalga boylarında çok dar absorbans bantlarına neden olabilmektedir. Bu durum Şekil 2.15’de gösterildiği gibi atomlar içinde geçerlidir.

Bununla birlikte moleküller için titreşim ve dönme enerji seviyeleri, elektronik enerji seviyeleri ile üst üste çakışmaktadır. Farklı enerjilere sahip birçok geçiş meydana gelebildiğinden bantlar genişlemektedir (Şekil 2.16). Çözücü-çözünen etkileşimleri sayesinde, bu genişleme çözümlerde daha da büyüktür.



Şekil 2.15: Atomların elektronik geçişleri ve spektrumları



Şekil 2.16: Elektronik geçişler ve moleküllerde UV-görünür spektrumlar

Ultraviyole veya görünür ışının absorpsiyonu, çoğunlukla bağ elektronlarının uyarılmasıyla sonuçlanır. Test edilen maddede bulunan bağların tipleri ile ilişkili dalga boylarında absorpsiyon pikleri elde edilir. Absorpsiyon spektroskopisi moleküldeki fonksiyonel grupların teşhisinde ve tipik absorpsiyon bandı veren bileşiklerin kantitatif analizlerinde uygulanabilir. Elektronik geçişleri üç grupta düşünmek ve absorblayıcı maddenin durumunu bu temele göre incelemek gerekmektedir. Üç elektronik geçişler:

1. σ , π ve n elektronları,
2. d ve f elektronları ve
3. yük-transfer elektronları olarak sınıflandırılabilir.

2.4.2 σ , π ve n Elektronları İçeren Absorblayıcılar

σ (sigma) elektronları: σ sigma elektronları tek veya çoklu bağlarda (çift veya üçlü bağlar) çoklu bağın en kuvvetli olan bağında bulunur.

π (pi) elektronlar: Bu elektronlar çift bağlarda veya üçlü bağlarda bulunur; σ (sigma) bağlarından daha zayıftır.

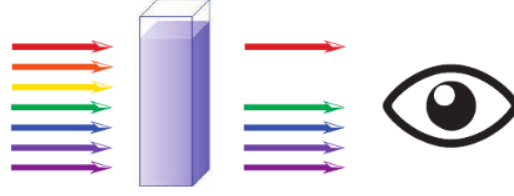
n (non-bonding bağlanmamış) elektronlar: Bu ip elektronlar bağ oluşumuna katılmamış, oktedi tamamlamak üzere atom üzerindeki serbest elektrondur.

Daha yüksek enerji seviyesine uyarılabilen valens (değerlik) elektronları içeren tüm organik bileşikler elektromagnetik ışın absorblarlar. Tek bağ yapan elektronların uyarılma enerjileri oldukça yüksektir. Organik bileşiklerin spektrofotometrik incelemelerinin pek çoğu 185 nm'den yüksek-dalga boylarında yapılır. Yüksek-dalga boylarındaki ultraviyole ve görünür ışınla çalışmalar. "kromoforlar" denilen ve uyarılma enerjileri oldukça düşük olan fonksiyonel gruplarla sınırlandırılmıştır.

Kromoforların bulunduğu organik moleküllerin elektronik spektrumları çoğunlukla karmaşıktır. Titreşim geçişleri elektronik geçişlere göre daha baskındır ve bazı bandların üst üste çakışmasına neden olur ki geniş ve sürekli absorbsiyon bandları elde edilir.

2.4.3 Geçirgenlik ve absorbans

Işık bir numuneden geçtiğinde veya bir numuneden yansıdığına, absorbe olan ışığın miktarı (I_0) ve geçen radyasyonun (I) arasındaki farktır (Şekil 2.17). Absorbe olan ışık miktarı, geçirgenlik veya absorbe olarak ifade edilir. Geçirgenlik genellikle 1 oranı veya yüzde olarak verilir ve aşağıdaki gibi tanımlanır:



Şekil 2.17: Çözeltiliden geçen ışığın örnek bileşenler tarafından kısmen absorpsiyonu

$$T = \frac{I}{I_0} \text{ veya } \%T = \left(\frac{I}{I_0}\right) \times 100 \quad (2.34)$$

Absorbans aşağıda verilen bağıntı ile tanımlanır:

$$A = -\log T \quad (2.35)$$

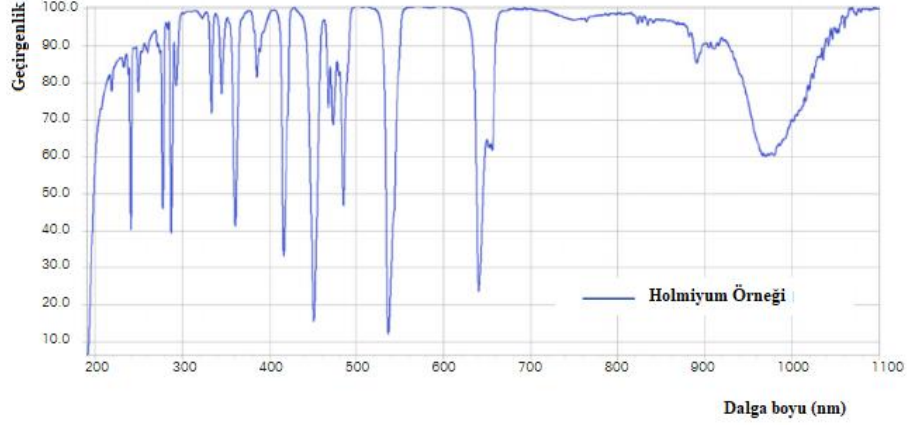
Absorbans, geçirgenlik değerinin negatif logaritmasıdır. Çoğu uygulama için absorbans değerleri, adsorbansın hem konsantrasyon hem de yol uzunluğu arasındaki ilişkisi normalde doğrusal olduğu için kullanılır.

Uyarılmış halin yaşam süresi çok kısadır (10^{-8} - 10^{-9} saniye) ve herhangi bir geri dönüş olayı (relaksasyon) ile son bulur. Uyarılmış halden geri dönüş, absorpsiyon olayının ikinci aşamasıdır ki en çok karşılaşılan türü de uyarılma enerjisinin ısıya dönüşümü şeklinde olanıdır.



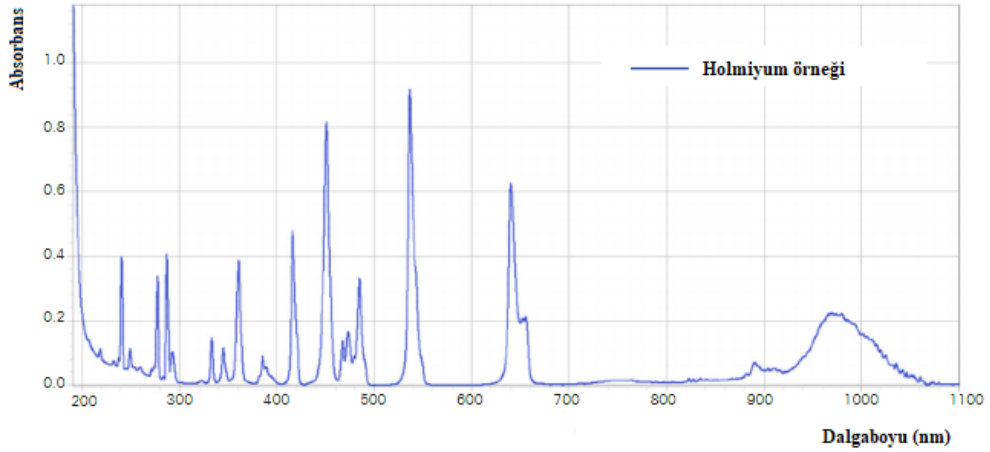
Geri dönüş, M^* 'nin yeni taneciklere parçalanması şeklinde olabilir ki "fotokimyasal reaksiyonlar" olarak tanımlanır. Geri dönüş, ışının fluoresans veya fosforesans şeklinde tekrar çıkışı şeklinde de oluşabilir. M^* 'nin yaşam süresinin çok kısa olması, herhangi bir andaki konsantrasyonunun ihmal edilebilir düzeyde olmasına neden olur. Hatta açığa çıkan ısı enerjisini ölçmek bile mümkün olmayabilir. Bu nedenle fotokimyasal parçalanmanın olduğu haller dışında kalan absorpsiyon ölçümlerinde absorblayan sistemde hemen hemen hiç bir değişme gerçekleşmez.

UV/vis cihazı kullanarak yapılan bir ölçüm sonucu aşağıdaki şekilde gösterilmiştir (Şekil 2.18).



Şekil 2.18: Dalga boyunun bir fonksiyonu olarak holmium çözeltisinin geçirgenlik spektrumu.

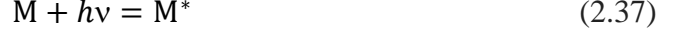
Bir numunenin geçirgenlik spektrumu, dalga boyunun bir fonksiyonu olarak kaydedilir. Bu özel örnekte, numune ışığı yaklaşık olarak dört farklı dalga boyunda (370, 450, 480 ve 540 nm) absorbe eder (Şekil 2.19). Işık absorpsiyonu bu dalga boyunda geçirgenliğin keskin bir düşüşü ile işaretlenir. Aşağıdaki şekilde, aynı numunenin absorbans spektrumu dalga boyunun bir fonksiyonu olarak verilmiştir. Aynı dalga boylarında bulunan absorbans tepe noktalarına dikkat edilmelidir. Bu durumda, ışık absorpsiyon değerleri daha yüksek absorbans değerleri ile gösterilir.



Şekil 2.19: Dalga boyunun bir fonksiyonu olarak holmium çözeltisinin absorbans spektrumu

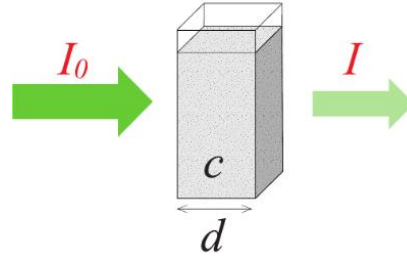
Genel olarak, bir UV/vis spektrumu, dalga boyunun bir fonksiyonu olarak absorbans olarak grafiksel olarak temsil edilir. Bu gösterimin avantajı açıktır; emme tepe noktalarının yüksekliği, türlerin konsantrasyonu ile doğrudan orantılıdır.

Ultraviyole ve görünür ışığın atomik veya moleküler M maddesi tarafından absorblanması iki aşamalı bir işlem olarak düşünülebilir; birinci aşamada M maddesi $h\nu$ enerjisi alarak M^* haline uyarılır.



2.4.4 Lambert-Beer yasası

Işığın numune çözeltisi ile dolu saydam bir küvetten geçerken, ışığın yoğunluğu numune konsantrasyonuyla orantılı olarak azaltılır (Şekil 2.20). Başka bir deyişle, daha yüksek konsantre bir örnek çözeltisi daha fazla ışığı absorbe edecektir. Ek olarak, ışığın şiddetindeki azalma küvetin uzunluğuyla da orantılıdır; daha uzun bir küvet, daha yüksek ışık emilimine yol açacaktır.



Şekil 2.20: Işık yoğunluğunun zayıflaması, numune çözeltisinin konsantrasyon ve küvetin uzunluğuyla orantısı

Her iki faktör, A absorbansını konsantrasyonun ve küvet uzunluğunun bir fonksiyonu olarak ifade edilerek özetlenebilir. Özellikle, A absorbansı, molar absorpsiyon katsayısı ϵ 'na, derişim c ve d yol uzunluğuna eşittir:

$$A = \epsilon \cdot c \cdot d \quad (2.38)$$

Yukarıdaki bu bağıntı, Lambert-Beer yasası olarak adlandırılır:

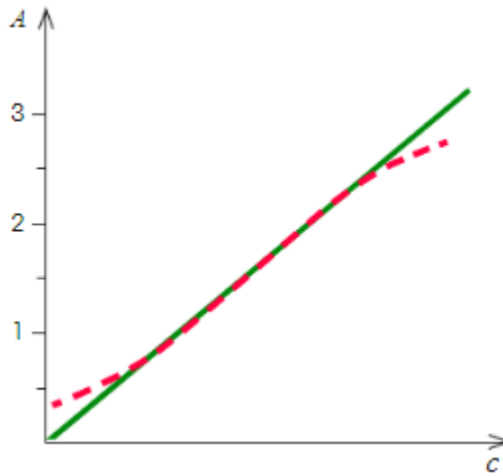
1. c örnek konsantrasyonu sırasıyla mol/L veya g/mL cinsinden verilir
2. Küvetin d yol uzunluğu cm olarak verilmiştir,
3. Molar absorpsiyon katsayısı ϵ (epsilon), örneğin belirli bir dalga boyunda sırasıyla L/cm.mol veya mL/cm.g olduğunu tanımlayan, örneğe özgü bir sabittir.

Yol uzunluğu 1 cm olduğunda ve konsantrasyon%1 w/v olduğunda, molar absorpsiyon katsayısına özel absorbans da denir($E_{1cm}^{%1}$).

Lambert-Beer yasası, ölçülen absorbans değerinden numune konsantrasyonunun belirlenmesine izin verir. Molar absorpsiyon katsayısı ϵ ve d yolunun uzunluğu biliniyorsa, c konsantrasyonu aşağıda verilen A absorbansından hesaplanabilir.

$$c = \frac{A}{\epsilon \cdot d} \quad (2.39)$$

Optimum ölçümler için uygun aralık, yani absorbansın konsantrasyon ile doğrudan orantılı olduğu ölçüm aralığı, $0.3 < A < 2.5$ olarak verilir. Bu nedenle, kalibrasyon hattının doğrusal olmayan bir davranışına yol açabilecek çok düşük absorbans değerlerinden ($A > 2.5$) ve çok düşük absorbans değerlerinden ($A < 0.3$) kaçınılması önerilir. Bu, $A = 2.5$ ve $A = 0.3$ 'ün altındaki (kırmızı noktalı çizgi) ölçülen değerlerin teorik kalibrasyon çizgisinden (yeşil) saptığı aşağıdaki şekilde gösterilmiştir (şekil 2.21).



şekil 2.21: Doğrusal aralığın dışındaki ölçülen kırmızı değerler yeşil teorik kalibrasyon çizgisinden sapmayı gösteren grafik

Cihazın çözünürlüğu, sinyal/gürültü oranı ve başıboş ışık etkileşimi, cihazın doğrusallığını sınırlayabilen ana faktörlerdir. Ayrıca, başka sınırlamalar numunenin kendisi içinde geğerli olup bu sınırlamalar aşağıda verilmiştir.

- Çok konsantre numunelerde:

→ optimum ölçümler için 0.01 M derecesinde konsantrasyonlar kullanılmalı

- Örnekte yüksek tuz konsantrasyonunda:

→ çok yüksek bir tuz konsantrasyonundan kaçınmak için numune seyreltilmeli

- Çözeltideki moleküller arasındaki etkileşimler, özellikle yüksek konsantrasyonlarda ve Hidrojen bağının varlığı
- Kırılma indisi büyük konsantrasyon değişiklikleri durumunda değişebilir, doğrusallığı azaltır.
- Kimyasal dengenin kayması, moleküllerin birleşmesi gibi veya kimyasal reaksiyonlar nedeniyle meydana gelebilir.

2.5 Spektrofotometreler

2.5.1 Görünür Bölgede Çalışan Cihazlar

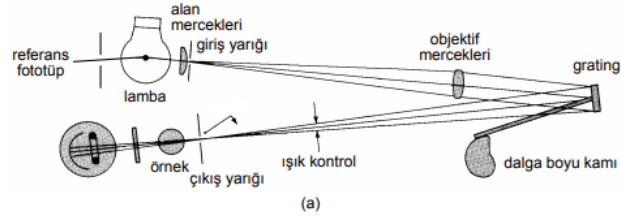
Görünür bölge olan 380-800 nm dalga boyları arasında çalışan çeşitli spektrofotometreler bulunmaktadır. Cihaz; verilen limitler kapsamında fakat değişik aralıklarda çalışacak şekilde dizayn edilebilmektedir.

Görünür bölge spektrofotometreleri çoğunlukla basit, tek-yollu, gratingi (prizma sistemi) bulunan ve çok pahalı olmayan aletlerdir. Taşınabilir tipleri çok kullanılmaktadır. Kullanım amacı kantitatif analizlere yöneliktir.

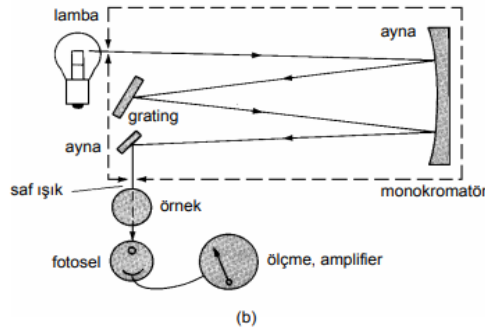
Şekil 2.22'de tipik iki görünür spektrofotometrenin şematik diyagramı verilmiştir. Şekil 2.22a'de Bausch and Lomb Spektronik 20'nin şematik diyagramı görülmektedir. Tungsten-filamen ışık kaynağından çıkan ışınları düzenlemek amacıyla kaynaktan önce referans fototüp bulunmaktadır. İki fototüp arasındaki sinyal yükseltılarak 5.5 inç skalalı ölçme aletine gönderilir. Skala geçirgenlik ve absorbansa göre kalibre edilmiştir.

Spektronik 20'de küvet(örnek hücresi) tutucusundan çıkarıldığı zaman otomatik olarak ışın ile dedektörün arasına giren kapak sistemi bulunur ki %0 T ayarı ve kontrolü yapılabilir. Şekil 2.22a'da görülen ışık kontrol sistemi ise V şeklinde yarıktır. Göstergede %100 T ayarı bu yarığı hareket ettirerek yapılmaktadır.

Spektronik 20'nin çalışma aralığı 340-625 nm olup fototüp ile üst sınır 950 nm'ye çıkarılabilmektedir. Şekil 2.22b'deki Turner cihazında tungsten filamen kaynak, "Ebert yerleşimli" düzlem yansıtma grating ve 210-710 nm aralığında hassas fototüp dedektör bulunmaktadır. Sonuçların okunduğu sistem geçirgenlik ve absorbansa göre kalibre edilmiştir. Kapak ile lamba ve dedektörün ilişkisi kesilerek geçirgenlik sıfıra ayarlanır. Işın yolu üzerine çözücü hücresi konulur ve sabit ışık gücü geçirgenlik %100 olacak şekilde ayarlanır. Ayarlamadan sonra örneğin geçirgenliği veya absorbansı ± 0.2 nm hassasiyetle skalada doğrudan okunur. Fotometrik doğruluk %0.5A'dır. Turner cihazı, deuteriyum lamba ile 210 nm'ye ilave bir fototüp ile de 1000 nm'ye kadar ölçmelerde kullanılabilmektedir.



Spektronik 20 (Bausch and Lomb)



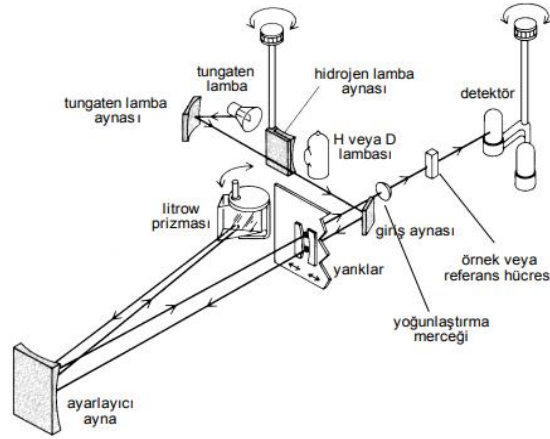
Turner 350 (Amoco Instrument Company)

Şekil 2.22: Band spektrofotometrelere iki örnek;

2.5.2 Ultraviyole - Görünür Bölgeyi Kapsayan Tek - Işın Yollu Cihazlar

Bazı cihazlar hem ultraviyole ve hem de görünür bölgede çalışabilmektedir. Bu tip cihazlar; 190-210 nm alt limitlerden 800-1000 nm üst limitlere kadar çıkan modeller bulunmaktadır. Cihazlarda değiştirilebilen tungsten ve hidrojen (veya deuteriyum) lambalar bulunur. Dedektör olarak fotomultipler tüp, dağıtıcı olarak grating kullanılır. Okuma sistemi digital bazılarında skalalıdır.

Şekil 2.23'de ultraviyole ve görünür bölgede çalışabilen, tek-ışın yollu Beckman DU-2 spektrofotometresinin şematik diyagramı verilmiştir. Bu cihazda grating yerine bir Littrow prizması bulunur. Cihaz ilk defa 1941'de pazarlanmış olup ilk ticari spektrofotometredir. Optik sistemi oldukça yüksek kalitelidir. Cihazın optik sistemi dizaynı hala bazı imalatçılar tarafından kullanılmaktadır.



Şekil 2.23: Beckman DU-2 spektrofotometresinin şematik diyagramı

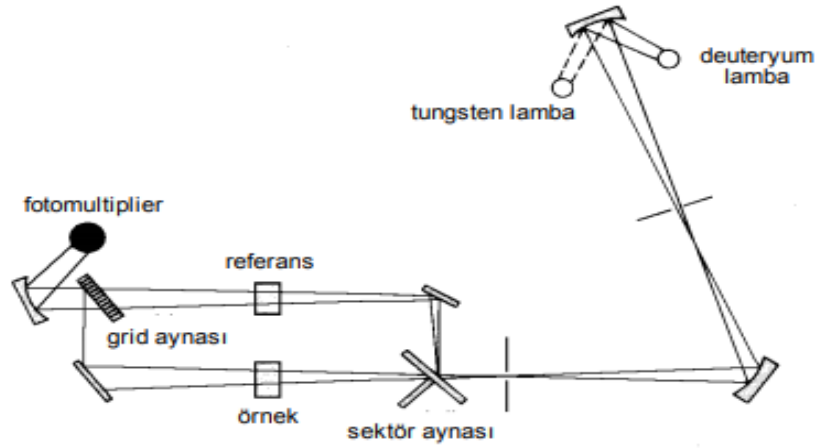
DU-2 spektrofotometrede spektrumun ultraviyole ve görünür bölgelerinde çalışabilen kuvartz optik sistemler bulunur. Işın kaynakları, düşük dalga boylarındaki çalışmalar için deuteriyum veya hidrojten deşarj tüpleri, görünür bölge için de tungsten filamen lambadır. Kaynaklar kullanım amacına göre değiştirilebilir. Işın bir çift ayna ile yansıtılarak ayarlanabilir slitten(yarık) monokromatör bölmesine geçirilir, burada paralelleştirici ayna ile bir Litrow prizmaya gönderilir. Prizmanın konumu ayarlanarak istenilen dalga boyundaki ışık çıkış slitine odaklanır. Optik sistem, slitlerden giren ve çıkan demetler dik bir ekseninde üst üste bulunacak şekilde ayarlanmıştır.

2.5.3 Ultraviyole - Görünür Bölgede Çalışan Çift - Işın Yollu Cihazlar

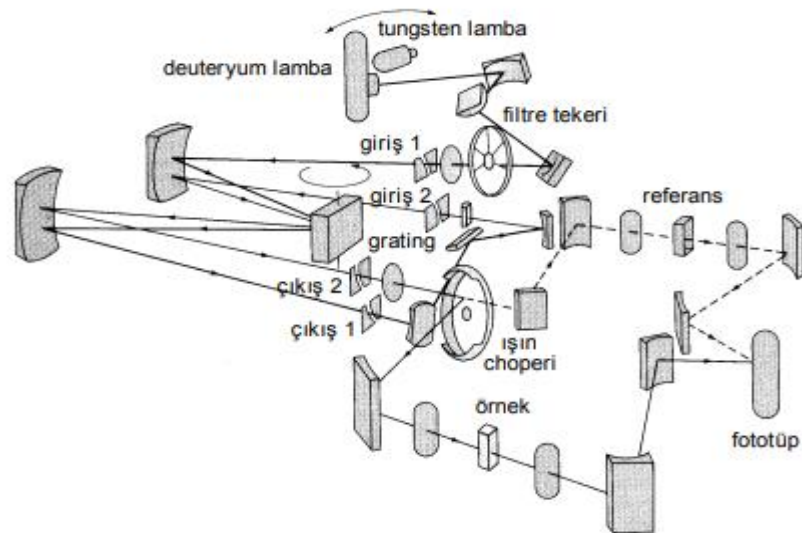
Ultraviyole-görünür bölgede çalışan çift-ışın yollu spektrofotometreler bulunmaktadır. Geliştirilmiş olan tipleri genellikle 185-3000 nm gibi geniş bir aralığı kapsamaktadır.

Şekil 2.24 ve 2.25'de iki ayrı spektrofotometre görülmektedir. Şekil 2.24'de verilen spektrofotometre otomatik değildir. Işını dağıtmak ve giriş slitine göndermek için konkav bir gratingden yararlanılmıştır(Hitachi Model 100-60). Motorla döndürülen sektör aynası ışın demetini ikiye böler. Işın demetinin birisi örnekten diğeri referanstan geçer ve tekrar birleşerek alternatif akım sinyali oluşturur(iki ışının güçleri aynı olmamak koşulu ile). Sinyal büyütülür ve P ve P_0 oranı şekline dönüştürülür. Okuma skala veya digital olabilir, kaydedici bulunması halinde veriler grafik olarak elde edilmektedir.

Şekil 2.25'de yüksek performanslı kaydedicili bir spektrofotometrenin şematik diyagramı görülmektedir (Varian Cary Model 219).



Şekil 2.24: Ultraviyole-görünür spektrofotometrenin şematik diyagramı. Hitachi model 100-60



Şekil 2.25: Ultraviyole-görünür spektrofotometrenin şematik diyagramı. Varian Cary Model 219

Cary cihazının önemli bir özelliği çift-geçişli optik sisteminin bulunmasıdır. Işın örnek ve referans hücrelerine gönderilmek üzere ikiye ayrılmadan önce bir grating tarafından iki kere yansıtılır ve kırılır. Etki, çift monokromatördeki etkinin aynısıdır ve saçılan ışının dağılması fazlalaşır.

İki cihazın performans özellikleri oldukça farklıdır. Hitachi cihazı için 220 nm'de rasgele ışın %0.07'den az, dalga boyu doğruluğu ± 0.4 nm ve dalga boyu hassasiyeti(tekrarlanabilirliği) ± 0.2 nm'dir. Aynı özellikler Cary cihazında sırasıyla %0.002'den az, ± 0.2 nm ve ± 0.1 nm'dir. Hitachinin potansiyometrik doğrusallığı 0.005-0.01 A. Carry'nin ise 0.0016-0.003A'dir. Ayrıca Cary cihazında sekiz (Hitachide üç) kaydedici aralığı, otomatik slit kontrolü, otomatik %0 T ayarı ve konsantrasyonu dijital olarak gösteren sistem de bulunmaktadır. Birçok uygulamada, Şekil 2.25'de görüldüğu gibi basit ve ucuz cihazlar kullanılarak, yeterli sonuçlar alınabilmektedir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Materyal

Stock DİODFA (diizooktiliditiyofosfonik asit) çözeltisi: Kütlece %90, yoğunluğu 0.916g/mL olan kimyasal maddenin 0.1 mL'si kerosen ile 100 mL'ye tamamlanarak stok DİODFA çözeltisi hazırlanmıştır.

Stok PAN(1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol) çözeltisi: 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol(merck) kimyasal maddenin 0.050g 20mL asetik asit ile çözülmüş ve pH'ı 9.50 olan 500 mL tampon çözeltiliye eklenerek hazırlanmıştır.

Stock TEA(tri etanol amin) çözeltisi: Kütlece ≥ 99 , yoğunluğu 1.12 g/mL kimyasal madde kullanılarak kütlece %1'lik 100 g stok TEA çözeltisi hazırlanmıştır.

Sülfürik asit çözeltisi: yoğunluğu 1.836 g/mL olan kütlece %98'lik H₂SO₄ (Merck) kullanılarak 1.00M'lık stok sülfürik asit çözeltisi hazırlanmıştır.

Hidroklorik asit çözeltisi: Yoğunluğu 1.19 g/mL ve kütlece %37'lik HCl (Merck) kullanılarak 0.250M stok hidroklorik asit çözeltisi hazırlanmıştır.

Tampon Çözeltiler: 0.20 M sodyum sitrat tuzu ve 0.10M NaOH çözeltileri kullanılarak pH: 7.0 olan tampon çözelti hazırlanmıştır. 0.50 g borik asit, 2.5 g noniyonik ve %50'lik NaOH çözeltisi kullanılarak pH'ı 9.50 olan 500mL tampon çözelti hazırlanmıştır.

Standart stok Mn(II) çözeltisi: Analitik saflıkta olan mangan(II) sülfat mono hidrat tuzu Mn(II)SO₄.H₂O(Merck) kullanılarak 500 mg/L'lik stok çözeltisi hazırlanmıştır.

Standart stok Ni(II) çözeltisi: Analitik saflıkta nikel(II) sülfat hekza hidrat tuzu Ni(II)SO₄.6H₂O(Merck) kullanılarak, 500 mg/L'lik stok çözeltisi hazırlanmıştır.

Standart stok Co(II) çözeltisi: Analitik saflıkta Kobalt(II) sülfat hepta hidrat tuzu $\text{Co(II)SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Merck) kullanılarak, 500 mg/L'lik stok çözeltisi hazırlanmıştır.

Standart stok Cu(II) çözeltisi: Analitik saflıkta Bakır(II) sülfat penta hidrat tuzu $\text{Cu(II)SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Merck) kullanılarak, 500 mg/L'lik stok çözeltisi hazırlanmıştır.

Standart stok Zn(II) çözeltisi: Analitik saflıkta Çinko(II) sülfat hepta hidrat tuzundan $\text{Zn(II)SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Merck) kullanılarak, 500 mg/L'lik stok çözeltisi hazırlanmıştır.

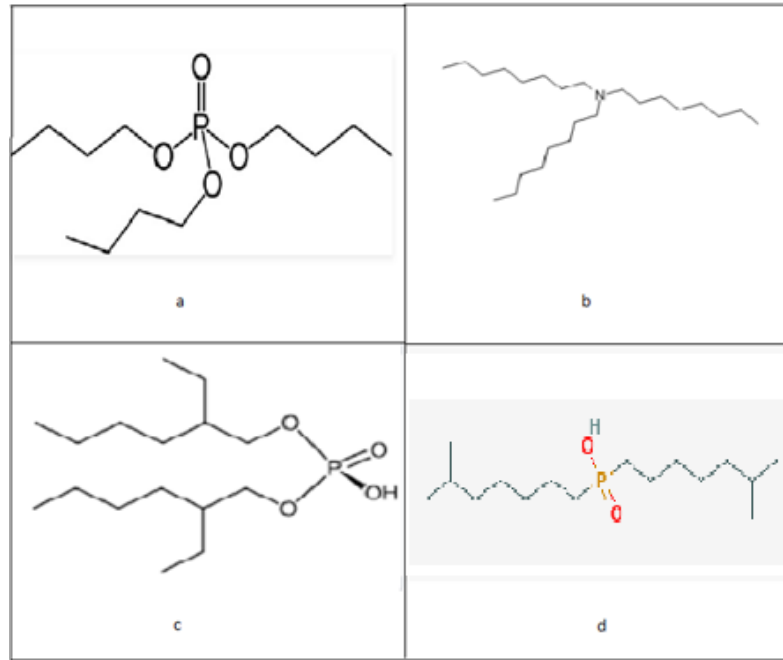
Çalışmanın farklı aşamalarında kullanılan farklı derişimli çözeltiler stok çözeltiler seyreltilerek hazırlanmıştır.

3.2 Taşıyıcı Ligandlar

Literatürde yer alan mevcut bilgiler ışığında donör fazdan organik faza metal iyonlarının taşınmasında DP-8R(Alguacil 2002), tribütilfosfat(TBP), trioktilamin(TOA) (Alguacil 2002), aminosiklopenten-1-ditiyokarboksilik asit, 1.2-dikloroetan içinde di (2-etilheksil) fosforik asit, tri-n oktilamin (Sadyrbaeva ve diğ. 2011), trietanolamin(TEA) (Rehman ve diğ. 2011), di-2-etilheksil fosforik asit(DEHPA), mono 2-etilheksil fosforik asit(M_2EHPA), tri-n-oktilfosfin oksit(TOPO) (Soko ve diğ. 2003), aliquidat 336, 2-etilheksilfosfonik asit mono-2-etilheksilester, 2-etilheksil fosfonik asit (PC-88A), bis(2.4.4-trimetilpentil) ditiofosfinik asit (Cyanex-301) ve bis(2.4.4-trimetilpentil) fosfinik asit (DİODFA) (Cyanex-272) ligandların kullanıldığı yayınlanmıştır. Genel olarak, mangan metal iyonlarının ekstraksiyon işlemlerinde amin ve fosfat grubu içeren ligandlar kullanılmıştır.

Tablo 3.1: Bazı ligandların özellikleri

Taşıyıcı Ligand	TBP	TNOA	D ₂ EHPA	DİODFA
Mol. Formülü	C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P	C ₂₄ H ₅₁ N	C ₁₆ H ₃₅ O ₄ P	C ₁₆ H ₃₅ O ₂ P
Mol. Küt.(g/mol)	266.31	353.679	322.42	290. 428
E. Noktası (°C)	-79	-34.6	-60	-32
K. Noktası(°C)	289	166(0.7mmHg)	48 (2 mmHg)	300
Yoğunluk (g/mL)	0.979 (25°C)	0.810(20°C)	0.965 (25°C)	0.916(20°C)
Çözünürlük(g/100mL su)	0.6	0.050	Az çözünür	Az çözünür



Şekil 3.1: Taşıyıcı ligand olarak kullanılan bazı bileşiklerin yapıları a) tri-butil fosfat b) tri-n oktil amin c) bis (2-etil hegzil) fosfat d) bis(2.4.4-trimetilpentil) fosfinik asit

3.3 Kullanılan Cihazlar

Çalışma sürecinde sistem sıcaklığını sabit tutmak için Resim 3.1’de görünen Wise Circu-WCR-P8 olan kreostat cihazı kullanılmıştır.



Resim 3.1: Kreostat cihazı

Deneysel çalışmalarında sulu çözelti ortamında ağır metal derişimi ve derişim değişimi için Shimadzu UV-1201V model spektrofotometre Resim 3.2 kullanılmıştır.

Ekstraksiyon sisteminde taşıyıcı ligantı içeren membran fazın sürekli akışını sağlamak üzere BT30-2J(YZ1515X başlıklı) marka peristaltik pompa kullanılmıştır (Resim 3.3).

Hazırlanan çözeltilerin pH değerlerini tespiti ve ekstraksiyon sürecinde pH değişiminin izlenmesi için WTW marka Microprocessor pH metresi kullanılmıştır (Resim 3.4).



Resim 3.2: Uv spektrofotometri cihazı



Resim 3.3: Peristaltik pompa cihazı



Resim 3.4: pH metre cihazı

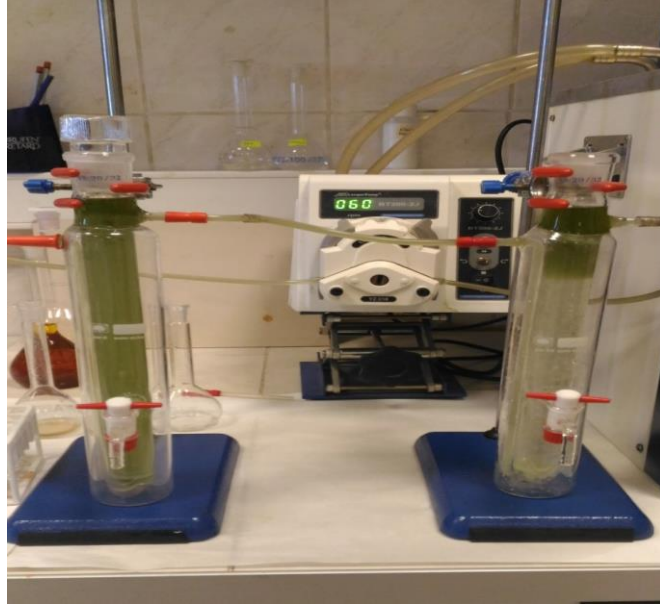
3.4 Çok Damlacıklı Sıvı Membran (ÇDSM) Sistemi

Mangan iyonlarının ekstraksiyonunda Resim 3.5 ve Şekil 3.2'de verilen sistem kullanılmıştır. Sistem diğer bazı çalışmalarda da kullanılmıştır. Sistem Dr. Öğr. Üyesi R. DONAT ve Prof. Dr. H. CETİŞLİ tarafından projelendirilmiştir.

Resim 3.5 ve Şekil 3.2'e göre; soldaki reaktör mangan iyonlarının ilk bulunduğu sulu çözelti ortamı DONÖR(D) faz, sağdaki reaktör ise mangan iyonlarının geri kazanıldığı sulu çözelti ortamı AKSEPTÖR(A) fazdır. İki reaktörün üst bölümleri ile bağlantı bölümünde organik çözücü içinde çözülmüş taşıyıcı reaktif bulunmakta olup Organik(O) fazdır.

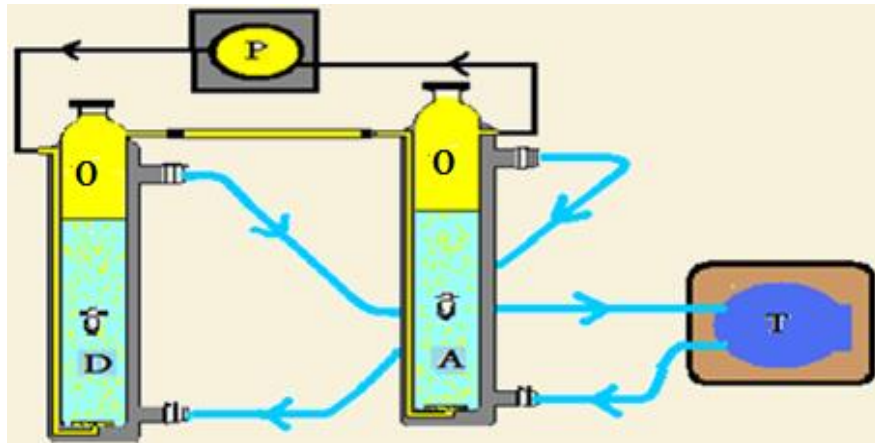
MDML sisteminde sulu fazlar(donör ve akseptör) sabit faz, organik membran faz ise hareketli fazdır. Membran faz peristaltik pompa ile sürekli sabit akışı sağlanmaktadır. Sistemin sabit sıcaklığı, reaktörleri saran ceket içinden kreostat cihazı ile sürekli sabit sıcak su akışı ile sağlanmaktadır.

Sistem karıştırıcı içermez ancak organik membran faz ve kapsamındaki taşıyıcı ligand, peristaltic pompa ile reaktörlerin tabanında bulunan poröz camdan geçerek damlacıklar halinde, donör ve akseptör fazlarında aşağıdan yukarı doğru sürekli sabit hızda akması sağlanmaktadır. Kimyasal potansiyel yürütücü kuvveti ile sabitdonör faz-damla ve damla-sabit akseptör faz arasında madde(Mn^{2+}) taşınımı sağlanmaktadır.



Resim 3.5: Çok Damlacıklı Sıvı Membran (ÇDSM) sistemi

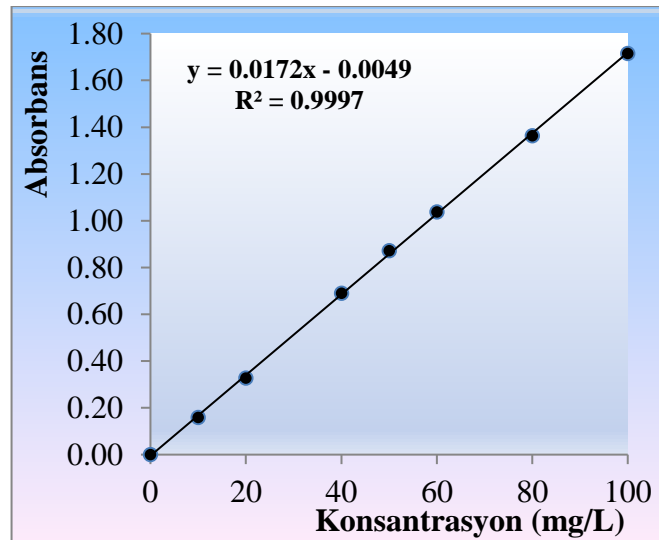
Belirlenen ekstraksiyon t sürelerinde, Resim 3.5 ve Şekil 3.2 de görülen musluklar yardımı ile alınan örneklerin UV-Vis spektrofotometresinde belirlenen dalga boyunda absorbanans değeri okunarak donör ve akseptör fazdaki mangan iyonu derişimi belirlenmiştir. Membran fazdaki Mn^{2+} derişimi ise başlangıçta sistemdeki Mn^{2+} derişiminden donör ve akseptör fazlarındaki toplam Mn^{2+} derişimi farkından hesaplanmaktadır. Sistem “**Çok damlacıklı sıvı membran- Multi-Dropped Liquid Membrane(MDLM)**” olarak tanımlanmaktadır (Donat ve diğ. 2015, Erden ve diğ. 2015, Donat ve diğ. 2016, Durmaz ve diğ. 2016, Erden ve Donat 2017).



Şekil 3.2: Mangan iyonları ekstraksiyonu için kullanılan sistem (MDLM (O: Organik faz. D: Donör faz. A: Akseptör faz. P: Peristaltik pompa. T: Termostat)

3.5 Mangan(II) iyonunun Spektrofotometrik Tayini

Donör ve akseptör fazlarından alınan örneklerdeki mangan iyonları derişim tayini, PAN indikatörü kullanarak UV-Visible spektrofotometresinde absorbans değeri okunarak yapılmıştır. PAN indikatörü mangan iyonlarını görünür bölgede absorplama yapabilecek kompleks yapıya dönüştürmektedir. Alınan 0.20 mL sulu mangan çözeltisi temiz bir tüpe konular, önceden hazırlanmış pH 9.50 olan PAN tampon çözeltisinden 10.0 mL eklenir. Köpürme önlenerek karıştırılır ve yaklaşık 15 dk beklenir. Küvete alınan örnek ve referans karışım cihaza yerleştirilerek maksimum absorbansın gözleendiği 565 nm dalga boyunda UV-Visib. spektrofotometresinde absorbans değeri okunur. 565 nm dalga boyunda Mn(II) için hazırlanan derişim-absorbans değişim grafiğinden (Şekil 3.3) sulu çözeltideki Mn(II) iyonu derişimi hesaplanmıştır.



Şekil 3.3: Mn(II) iyonları derişimine karşı absorbans değerleri kalibrasyon grafiği

3.6 Mn(II) Ekstraksiyonu İçin Taşıyıcı Ligandın Belirlenmesi

Sıvı membran sistemlerinde kullanılan organik çözücüler; kerosen, sikloheksanon, klorlu organik çözücülerdir (Alguacil 2002, Sadyrbaeva 2011, Rehman ve diğ. 2011, Soko ve diğ. 2003, Mohammed ve diğ. 2018, Parhi 2013, Zhang ve diğ. 2009, Chang ve diğ. 2011, Donat ve diğ. 2015). Taşıyıcı ligand olarak ise; M₂EHPA, D₂EHPA, TOPO, CYANEX 272, TBP, TNOA, DİODFA, PC-88A

(Alguacil 2002, Sadyrbaeva 2011, Rehman ve diğ. 2011, Soko ve diğ. 2003, Mohammed ve diğ. 2018, Parhi 2013, Zhang ve diğ. 2009, Chang ve diğ. 2011, Donat ve diğ. 2015) yaygın kullanılmaktadır.

Farklı tür ve derişimli taşıyıcı ligand içeren membran faz hazırlanarak 100 mg/L Mn^{2+} çözeltilerinden membran faza taşınımı, farklı sıcaklıklar için kesikli yöntem ile ön çalışmalar yapılmış, çalışma sonucu esas alınarak, taşıyıcı ligand olarak DİODFA seçilmiştir. Taşıyıcı ligand DİODFA derişimi etkisini belirlenmek için farklı derişimli DİODFA çözeltileri hazırlanmış ve ÇDSM sistemi ile sürekli ekstraksiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Kerozen içinde 3.12×10^{-3} M DİODFA içeren membrane çözeltisi kullanımına karar verilmiştir.

3.7 Kinetik Hesaplamalar

DİODFA taşıyıcı ligandı ile Mn^{2+} iyonu ekstraksiyon bulguları kullanılarak; t zamana karşı Donör. Membran ve Akseptör fazlarındaki Mn^{2+} derişim değişim grafikleri ile olayın art arda gerçekleşen birinci merteye tepkime modeline uyduğu belirlenmiştir.



D donör, A akseptör ve M membran fazdaki Mn^{2+} derişimini simgelemektedir, k_1 ve k_2 ise reaksiyon hız sabitidir.

arklı ekstraksiyon sürelerinde donör fazda belirlenen Mn^{2+} derişimleri kullanılarak t zamana karşı $\ln(C_o/C_e)$ değişim grafikleri oluşturulmuştur. C_o çalışılan metal iyonu başlangıç derişimi C_e ise herhangi t anındaki derişimdir. Elde edilen doğrusal değişimli grafiğin eğiminden k_1 reaksiyon hız sabiti hesaplanmıştır. Her bir çalışma için zamana karşı donör, membran ve akseptör fazlardaki metal iyon derişim grafiği hazırlanmış; membran fazda Mn^{2+} iyon derişiminin maksimum olduğu süre t_{max} , membran fazda Mn^{2+} iyon derişiminin maksimum değeri C_{Bmax} grafiklerden okunmuştur. Denklem 3.2 Denklem 3.3 ve Denklem 3.4 kullanılarak k_1 , k_2 , t_{max} ve C_B^{maks} değerleri hesaplanmıştır.

$$t_{max} = \frac{\ln(k_1/k_2)}{k_1 - k_2} \quad (3.2)$$

$$C_B^{maks} = C_0 \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{k_2/k_1 - k_2} \quad (3.3)$$

$$k_2 = \frac{-\ln\left(\frac{C_B^{maks}}{C_{A0}}\right)}{t_{max}} \quad (3.4)$$

Her bir çalışma için, k_1 ve k_2 tepkime hız sabitleri ve denklem (3.5) ve (3.6) kullanılarak Mn^{2+} iyonu için membran giriş (J_d^{maks}) ve membrandan çıkış (J_a^{maks}) hızları hesaplanmıştır.

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

$$J_a^{maks} = \frac{dR_a}{dt} \Big|_{max} = k_2 \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{k_2/(k_1 - k_2)} \quad (3.6)$$

İlgili kinetik değerlerin hesaplanmasında Dr. Öğr. Üyesi Ramazan DONAT tarafından hazırlanan excell programı kullanılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Mn(II) İyonları Ekstraksiyon Çalışma Parametreleri

Dönör fazdan akseptör faza Mn(II) iyonlarının ekstraksiyon ön çalışma denemelerinde yirmiye yakın ligant taşıyıcı ile çalışılmıştır. Bu çalışmalar kesikli olarak yapılmıştır. Yapılan işlemlerde stok 100 mg/L'lik mangan çözeltisinden beşer mL 15mL'lik falkon tüplerine konulmuş ve bu mangan çözeltisi üzerine ise tekrar kerozen içinde çözülmüş farklı ligand taşıyıcı çözeltiler eklenerek yaklaşık 5 dakika çalkalandıktan sonra fazların ayrılması için beklenilmiştir. Yapılan bu işlem sonrası bazı tüplerde net bir fazın ayrılmadığı gözlenmiş ve bu türden olan ligand taşıyıcılar çalışmadan elimine edilmiştir. Fazları ayrılan tüplerden alt fazdaki mangan çözeltileri ayrılmış ve her bir numunedeki Mn(II) iyonlarının kalan miktarları spektrofotometrik olarak analizi yapılmıştır. Mn(II) iyonlarının en az olduğu başka bir deyişle organik faza en fazla Mn(II) iyonlarının taşınımın gerçekleştiği numuneler tespit edilmiştir. Mn(II) iyonlarının ekstraksiyonunda en etkili taşıyıcı ligandın TEA ile birlikte kullanılan DİODFA ile gerçekleştiği tespit edilmiştir. Çok damlacıklı sıvı membran sistemimizde kullandığımız reaktörlerden sadece birini kullanarak, taşıyıcı ligand DİODFA ve TEA'nin zamanla Mn(II) iyonlarının donör fazdan organik faza ekstraksiyonu çalışılmış ve herhangi bir olumsuz durumun olup olmadığı tespit edilmiştir. Zamanla donör fazdan organik faza Mn(II) iyonlarının geçmesiyle organik faz renginin değiştiği ve Mn(II) iyonlarının yükseltgenerek Mn(III) iyonlarına dönüştüğü gözlemlenmiştir. Sürekli olarak yapılan çalışmalarda Mn(III) iyonlarının organik fazdan akseptör fazdaki asidik ortamdan geçişi sırasında indirgenerek tekrar Mn(II) iyonlarına dönüştüğü tespit edilmiştir. Bu yükseltgenme ve indirgenmede organik çözelti ortamında çözelti renginin açık renkten koyu yeşil renge dönüşmesi ve akseptör fazda ise tekrar berrak çözeltilere dönüşmesinden tespit edilmiştir. Jaffe (1951) ve Pirisi (1954), Mangan iyonları ile Trietanol amin iyonlarının reaksiyonundan oluşan yeşil renkli kompleksin oluşumu için reaksiyon mekanizmasını incelemişler ve basitçe, alkali şartlardaki Mn(II) iyonlarının iki trietanolamin molekülü ile kompleksleşen Mn(III) iyonlarına yükseltgendiğini tespit etmişlerdir.

Taşıyıcı ligant seçimi yapıldıktan sonra Mn(II) iyonlarının ekstraksiyonunda etkili olan parametrelerin belirlenmesi işlemlerine geçilmiştir.

DİODFA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında; Mn(II) iyonlarının MDLM sistemi ile ekstraksiyonunda donör faz olarak Mn(II) çözeltisi $C_6H_5Na_3O_7/NaOH$ ile pH=7'ye tamponlanmıştır, akseptör faz için ise iki tür mineral asit çözeltileri kullanılmıştır.

Çok damlacıklı sıvı membran sistemi ile Mn(II) iyonları ekstraksiyonu çalışmalarında;

1. Organik fazdaki trietanol amin ve DİODFA derişiminin etkisi.
2. Akseptör faz olarak kullanılan H_2SO_4 derişiminin etkisi.
3. Sıcaklığın etkisi.
4. Akseptör faz olarak kullanılan HCl derişiminin etkisi.
5. Sistem sıcaklığın etkisi.
6. Donör ortam pH'ı etkisi.
7. Taşıyıcı ligand derişimi etkisi.
8. Mn(II) iyonlarının seçimli ekstraksiyonu

4.2 Organik Fazdaki TEA ve DİODFA Derişiminin Etkisi

Donör fazdaki Mn(II) iyonlarının akseptör faza taşınımında kullanılan trietanol amin çözeltisi ve DİODFA derişimlerinin etkisini incelemek için değişen konsantrasyonlarda bu iki çözeltinin karışımları hazırlanarak, ekstraksiyon çalışmaları yapılmıştır. Deneysel işlemlerde akseptör faz olarak 1.00M'lık H_2SO_4 çözeltisi kullanılmış ve sistem sıcaklığı 298.15 K olarak sıcaklık sabit tutulmuştur. Organik fazın donör ve akseptör faz içinden aktarım hızı 50mL/dak olarak ayarlanmış ve tüm çalışmalarda bu aktarım hızı kullanılmıştır. Donör fazda ise tamponla pH'sı 7.00 ayarlanmış 100mg/lt Mn(II) çözeltisi kullanılarak çalışılmıştır. Zamana karşı donör, organik ve akseptör fazdaki Mn(II) iyonlarının konsantrasyonları Tablo 4. 1 ve Şekil 4.1'de verilmiştir. Tablo 4.1 ve Şekil 4.1'den görüldüğü üzere beş farklı organik fazdaki TEA ve DİODFA derişimleri ile yapılan çalışmalarda ekstraksiyon verimleri >%99'dan büyük çıktığı gözlenmiştir. Dönör

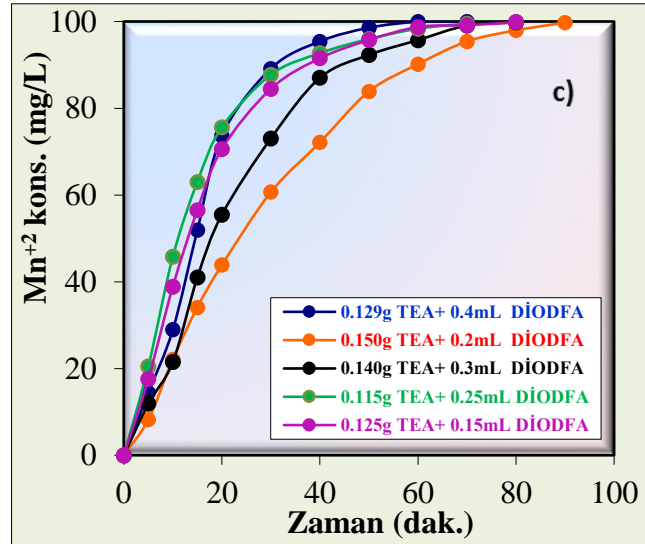
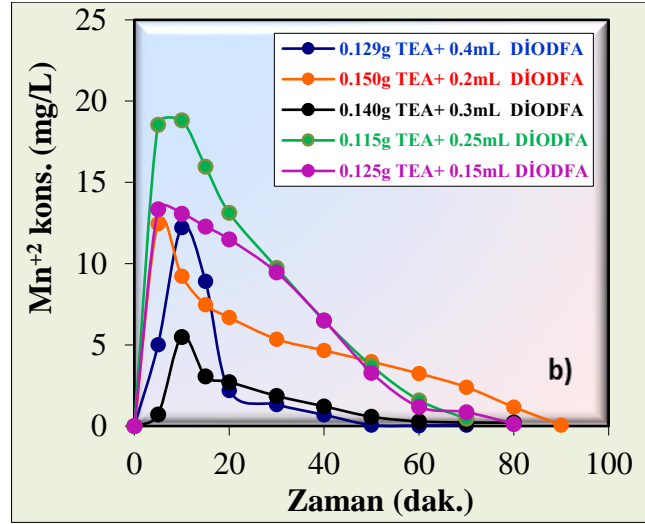
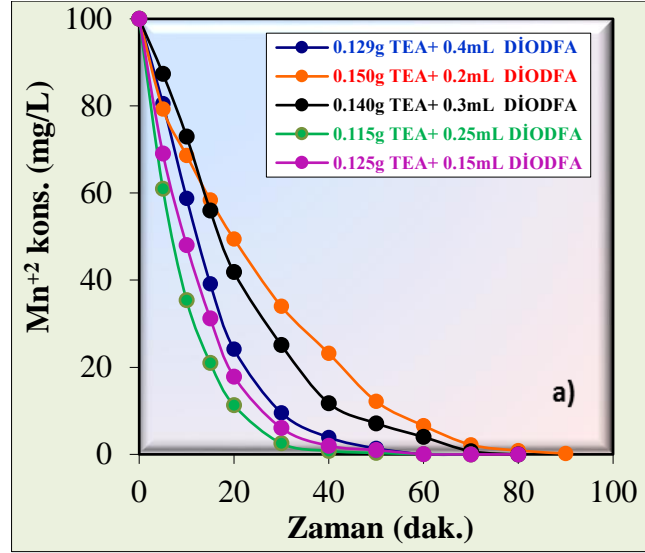
fazdaki Mn(II) iyonlarının zamanla azalan değerleri kullanılarak, zamana karşı $\ln C_0/C$ değerlerinden reaksiyon hız sabiti değerleri hesaplanmıştır (Tablo 4.2 ve Şekil 4.2).

Tablo 4.1: Farklı oranlarda kullanılan organik fazdaki TEA ve DİODFA derişiminin etkisi için fazlardaki Mn(II)iyon derişiminin zamanla değişimi

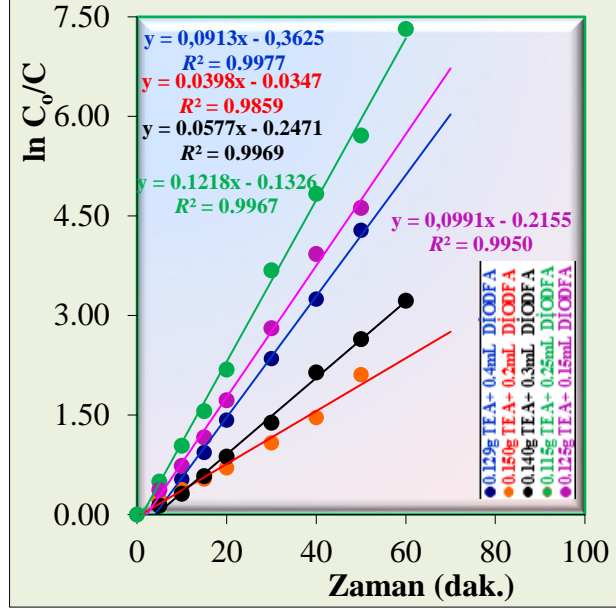
0.129g TEA+ 0.40 mL DİODFA				0.150g TEA+ 0.20mL DİODFA				0.140g TEA+ 0.30mL DİODFA			
t (dak)	D (mg/L)	O (mg/L)	A (mg/L)	t (dak)	D (mg/L)	O (mg/L)	A (mg/L)	t (dak)	D (mg/L)	O (mg/L)	A (mg/L)
0	100	0.00	0.00	0	100	0.00	0.00	0	100	0.00	0.00
5	80.56	5.02	14.42	5	79.31	12.47	8.22	5	87.38	0.71	11.90
10	58.81	12.23	28.97	10	68.65	9.23	22.12	10	72.99	5.49	21.53
15	39.18	8.90	51.91	15	58.43	7.47	34.10	15	55.95	3.06	40.98
20	24.14	2.19	73.67	20	49.47	6.68	43.85	20	41.84	2.71	55.45
30	9.53	1.32	89.15	30	33.98	5.34	60.68	30	25.09	1.85	73.06
40	3.89	0.69	95.42	40	23.20	4.65	72.15	40	11.76	1.21	87.03
50	1.38	0.06	98.56	60	6.58	3.23	90.18	60	3.99	0.29	95.72
60	0.03	0.03	99.94	80	0.88	1.16	97.96	70	0.71	0.21	99.07
70	0.00	0.06	99.94	90	0.19	0.07	99.75	80	0.00	0.21	99.79
0.115g TEA+ 0.25mL DİODFA				0.125g TEA+ 0.15mL DİODFA							
t (dk)	D (mg/L)	O (mg/L)	A (mg/L)	t (dk)	D (mg/L)	O (mg/L)	A (mg/L)				
0	100	0.00	0.00	0	100	0.00	0.00				
5	60.97	18.56	20.48	5	69.05	13.34	17.61				
10	35.39	18.82	45.79	10	48.03	13.07	38.90				
15	21.01	15.97	63.02	15	31.21	12.29	56.50				
20	11.27	13.12	75.61	20	17.87	11.50	70.63				
30	2.52	9.74	87.74	30	6.04	9.46	84.49				
40	0.80	6.49	92.71	40	1.97	6.50	91.52				
50	0.33	3.71	95.96	50	0.99	3.29	95.73				
60	0.07	1.59	98.34	60	0.07	1.18	98.75				
70	0.00	0.46	99.54	80	0.00	0.13	99.87				

Tablo 4.2: Farklı oranlarda kullanılan organik TEA ve DİODFA derişiminin etkisi için fazlardaki Mn(II)iyon derişiminin zamanla değişimine ait kinetik veriler

Organik Faz Derişimi	k_1 (dak ⁻¹)	k_2 (dak ⁻¹)	$t_{1/2}$ (dak)	C_b^{mak} (mg/L)	J_a^{mak} (dak)	J_a^{mak} (dak)
0.129g TEA+ 0.40 mL DİODFA	0.0913	0.210	7.59	12.23	-0.048	0.048
0.150g TEA+ 0.20mL DİODFA	0.0398	0.155	17.41	9.83	-0.025	0.025
0.140g TEA+ 0.30mL DİODFA	0.0577	0.155	2.38	5.49	-0.039	0.039
0.115g TEA+ 0.25mL DİODFA	0.1218	0.167	5.69	18.82	-0.052	0.052
0.125g TEA+ 0.15mL DİODFA	0.0991	0.403	7.14	13.34	-0.062	0.062



Şekil 4.1: a) Farklı konsantrasyonlarda DiODFA ve TEA için donör fazdaki Mn(II) iyonlarının zamanla değişim grafiği b) Farklı konsantrasyonlarda DiODFA ve TEA için organik fazdaki Mn(II) iyonlarının zamanla değişim grafiği c) Farklı konsantrasyonlarda DiODFA ve TEA için akseptör fazdaki Mn(II) iyonlarının zamanla değişim grafiği



Şekil 4.2: Organik fazdaki değişen ligant ve TEA konsantrasyonlarda donör fazdaki Mn(II) iyonlarının zamana karşı $\ln C_0/C$ grafiği.

Beş farklı TEA ve DİODFA derişimlerinde yapılan çalışmalarda Mn(II) iyonlarının ekstraksiyon verimlerinin yüksek olduğu gözlenmiş DİODFA ve TEA amin çözeltilerinin farklı konsantrasyonlarında ekstraksiyonda önemli rol oynadığı tespit edilmiştir. Donör fazdaki Mn(II) iyonlarının akseptör fazda dengeye gelme süresi 40 dakikada olduğu ve başlangıçtaki Mn(II) iyonlarının donör fazdaki derişimlerinin yarıya düşmesi için geçen sürelerin 2.38 ile 17.41 dakika arasında gerçekleştiği kinetik verilerden gözlemlenmiştir. Çalıştığımız membran sistemi ile Mn(II) iyonlarının ekstraksiyon veriminin 70 dakikada %99'dan büyük çıkması nedeniyle hem taşıyıcı ligand olarak kullanılan TEA ve DİODFA'nın ve hemde taşınımında sistemimizin çok etkili olduğunu söyleyebiliriz. Kinetik verilerden elde edilen sonuçlara bakıldığında (Şekil 4.2) R^2 'nin >0.985 'den büyük olması verilerin birbiriyle uyumlu olduğunu göstermektedir. Bir sonraki çalışmada ekstraksiyonda etkili olan parametrenin belirlenmesinde ekonomik açıdan daha düşük derişimde taşıyıcı ligand kullanılması için 0.125 g TEA ve 0.15 mL (3.12×10^{-3} M) DİODFA ile çalışılmasına karar verilmiştir.

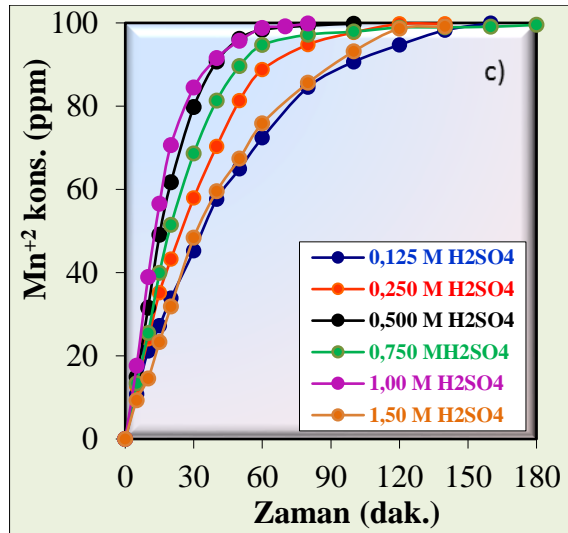
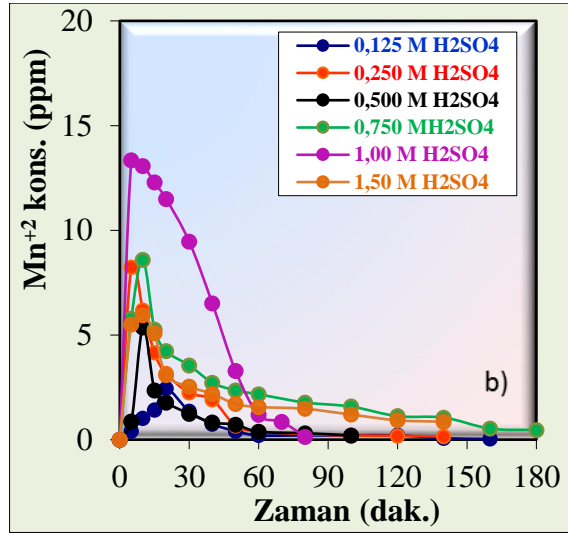
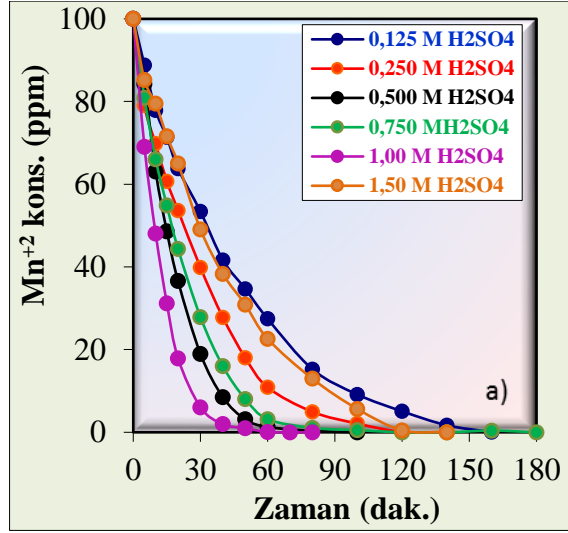
4.3 Akseptör Faz Olarak Kullanılan H_2SO_4 Derişiminin Etkisi

Çalışmada; donör ve akseptör faz hacimleri 90 mL donör faz pH değeri 7.00, organik faz hacmi 100mL, organik fazdaki DİODFA derişimi 3.12×10^{-3} mol/L, peristaltik pompanın çözelti aktarım hızı 50 mL/dak. sistem sıcaklığı 298.15K alınmış akseptör fazda bulunan H₂SO₄ derişimi farklı kullanılarak ekstraksiyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Donör, organik ve akseptör fazdaki Mn(II) iyonlarının derişiminin zamanla değişim değerleri Tablo 4.3’de ve zamana karşı değişim grafikleri ise Şekil 4.3’de verilmiştir.

Akseptör faz olarak farklı derişimlerde çalışılan H₂SO₄ için ekstraksiyon hız sabiti değerleri hesaplanmış ve elde edilen kinetik veriler Tablo 4.3’de verilmiştir.

Tablo 4.3: Akseptör faz olarak kullanılan H₂SO₄ derişimi etkisi için ekstraksiyonda fazlardaki iyon derişiminin zamanla değişimi

[H ₂ SO ₄]: 0.125M				[H ₂ SO ₄]:0.25M				[H ₂ SO ₄]:0.50M			
t (dk)	D (mg/L)	O (mg/L)	A (mg/L)	t (dk)	D (mg/L)	O (mg/L)	A (mg/L)	t (dk)	D (mg/L)	O (mg/L)	A (mg/L)
0	100	0	0	0	100.00	0.00	0.00	0	100.00	0.00	0.00
5	88.82	0.41	10.77	5	79.07	8.23	12.71	5	84.25	0.87	14.88
10	77.85	1.02	21.14	10	69.78	6.19	24.03	10	63.08	5.36	31.56
15	71.34	1.42	27.24	15	60.70	4.15	35.15	15	48.61	2.35	49.04
20	63.75	2.44	33.81	20	53.65	3.16	43.19	20	36.56	1.77	61.66
40	41.67	0.75	57.59	40	27.78	1.91	70.31	30	18.96	1.24	79.80
60	27.44	0.20	72.36	60	10.86	0.39	88.74	40	8.48	0.82	90.70
80	15.24	0.20	84.55	80	4.94	0.26	94.80	50	3.14	0.72	96.15
100	9.15	0.20	90.65	100	2.11	0.20	97.70	60	1.28	0.38	98.34
120	5.08	0.20	94.72	120	0.08	0.18	99.74	80	0.36	0.31	99.34
160	0.03	0.03	99.93	140	0.05	0.14	99.80	100	0.00	0.20	99.80
[H ₂ SO ₄]: 0.75M				[H ₂ SO ₄]: 1.00M				[H ₂ SO ₄]: 1.50M			
t (dk)	D (mg/L)	O (mg/L)	A (mg/L)	t (dk)	D (mg/L)	O (mg/L)	A (mg/L)	t (dk)	D (mg/L)	O (mg/L)	A (mg/L)
0	100.00	0.00	0.00	0	100.00	0.00	0.00	0	100.0	0.00	0.00
5	80.86	5.78	13.36	5	69.05	13.34	17.61	5	85.22	5.50	9.28
10	66.01	8.58	25.41	10	48.03	13.07	38.90	10	79.50	5.95	14.55
20	44.36	4.23	51.42	15	31.21	12.29	56.50	15	71.62	5.08	23.30
40	15.97	2.72	81.30	20	17.87	11.50	70.63	20	65.05	3.09	31.86
60	3.17	2.16	94.67	30	6.04	9.46	84.49	40	38.30	2.18	59.51
80	1.06	1.77	97.17	40	1.97	6.50	91.52	60	22.60	1.56	75.84
100	0.53	1.58	97.89	50	0.99	3.29	95.73	80	12.94	1.47	85.58
120	0.00	1.12	98.88	60	0.07	1.18	98.75	100	5.65	1.20	93.15
140	0.00	1.05	98.95	70	0.00	0.85	99.15	120	0.46	0.92	98.62
180	0.00	0.46	99.54	80	0.00	0.13	99.87	140	0.00	0.86	99.14



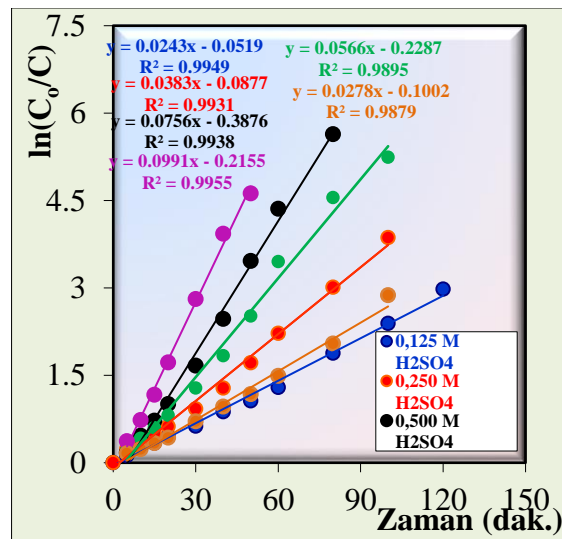
Şekil 4.3: a) Akseptör faz olarak kullanılan H₂SO₄ derişimi etkisi için ekstraksiyonda donör fazdaki iyon derişiminin zamanla değişim grafiği b) Akseptör faz olarak kullanılan H₂SO₄ derişimi etkisi için ekstraksiyonda organik fazdaki iyon derişiminin zamanla değişim grafiği c) Akseptör faz olarak kullanılan H₂SO₄ derişimi etkisi için ekstraksiyonda akseptör fazdaki iyon derişiminin zamanla değişim grafiği

Akseptör faz hazırlanmasında kullanılan H₂SO₄ altı farklı derişimi (0.125, 0.25, 0.50, 0.75, 1.0 ve 1.50 M) ile gerçekleştiren çalışma bulguları asit derişiminin ekstraksiyon süre ve verimi üzerinde çok etkin değişmeye neden olmadığını göstermiştir. 0.125 ile 0.50 M arasında ekstraksiyon süre ve verimi kısmen artmakta olduğu ekstraksiyon için yüksek derişimli asit kullanılmasına gerek olmadığı tespit edilmiştir. Akseptör faz olarak yüksek derişimde H₂SO₄ kullanıldığında dengeye daha kısa sürede ulaşıldığı ayrıca çelişilen tüm derişimlerde geri alım verimlerinin >%99.10 üzerinde olduğu gözlenmiştir.

Tablo 4.4: Akseptör faz olarak kullanılan H₂SO₄ derişimi etkisi için ekstraksiyonda fazlardaki iyon derişiminin zamanla değişimi için hesaplanan kinetik veriler

H ₂ SO ₄ Derişimi (M)	$k_1(\text{dak}^{-1})$	$k_2(\text{dak}^{-1})$	$t_{1/2}$ (dak)	$C_b^{mak}(\text{mg/L})$	$J_d^{mak}(\text{dak})$	$J_a^{mak}(\text{dak})$
0.125	0.0243	0.186	28.52	2.44	-0.018	0.018
0.250	0.0383	0.500	18.10	8.23	-0.031	0.031
0.500	0.0756	0.293	9.17	5.36	-0.047	0.047
0.750	0.0566	0.246	12.24	8.58	-0.036	0.036
1.00	0.0991	0.402	7.00	13.34	-0.063	0.063
1.50	0.0278	0.705	24.93	2.95	-0.024	0.024

Kinetik verilerden reaksiyon hız sabiti, yarılama süreleri, organik fazdaki Mn(II) iyonlarının maksimum değerleri, maksimum membran giriş ve çıkış hızlarının arasında anlamlı bir korelasyonun olmadığı Tablo 4.4'den anlaşılmaktadır. Değişken olarak seçilen akseptör fazdaki tüm H₂SO₄ derişimleri için donör faz için belirlenen derişimler kullanılarak, zamana karşı $\ln(C_0/C)$ değişim grafikleri hazırlanmış ve Şekil 4.4'de verilmiştir.



Şekil 4.4: Akseptör faz olarak kullanılan H₂SO₄ derişimi etkisi için ekstraksiyonda donör fazda zamana karşı $\ln(C_0/C)$ grafikleri.

H₂SO₄ in düşük derişimleri için verilerin lineerliğe uyumu daha yüksektir. Derişim arttıkça regreasyon analiz değerlerinin (R^2) azaldığı gözlenmiştir. Diğer parametrenin belirlenmesi için akseptör fazda kullanılan H₂SO₄ derişiminin 0.25 M olarak alınmasına karar verilmiştir.

4.4 Sıcaklığın Etkisi

Mn(II) iyonlarının ekstraksiyon çalışmalarında ekstraksiyonu etkileyen en önemli parametrelerden olan sıcaklığı etkisinin incelenmeside; donör ve akseptör faz hacimleri 90 mL donör faz pH değeri 7.00, organik faz hacmi 100 mL, organik fazdaki DİODFA derişimi 3.12×10^{-3} mol/L, peristaltik pompanın çözelti aktarım hızı 50 mL/dak, akseptör fazda bulunan H₂SO₄ derişimi 0.25 M olarak sabit tutulmuş sistem sıcaklığı 298.15-303.15 K arasında çalışılarak ekstraksiyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Donör, organik ve akseptör fazdaki Mn(II) iyonlarının derişiminin zamanla değişim değerleri Tablo 4.5'de ve Mn(II) iyonlarının derişimleri zamana karşı değişim grafikleri ise Şekil 4.5'de verilmiştir.

Dört farklı sıcaklıkta yapılan deneysel işlemlerde Mn(II) iyonlarının ekstraksiyon verimleri %>99.60 üzerinde olduğu Şekil 4.5 ve Tablo 4.5'de görülmektedir.

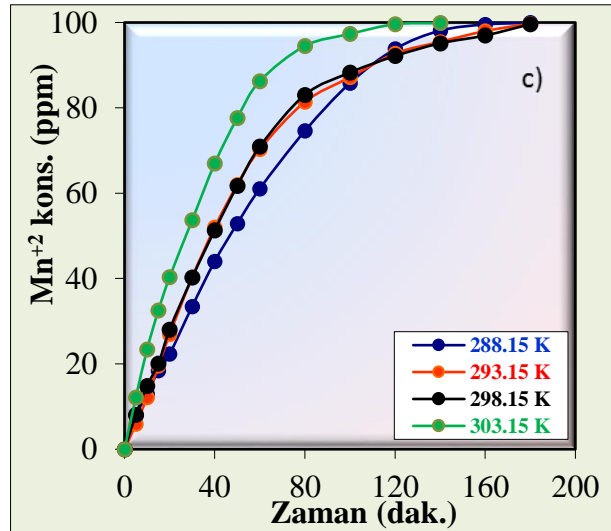
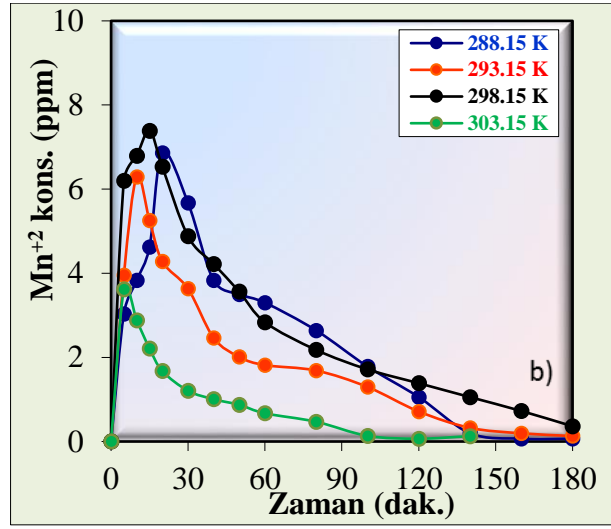
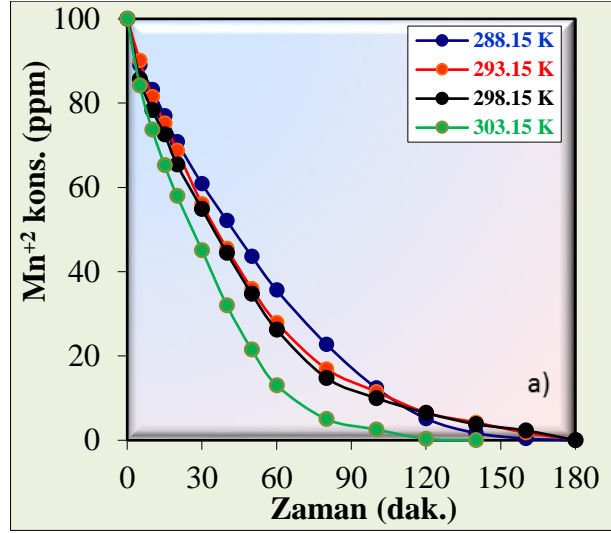
288.15 ile 298.15 K sıcaklıkları arasında ekstraksiyon sürelerinin 180 dakika sürdüğü ve sıcaklık artıkça ekstraksiyon süresinin düştüğü tespit edilmiştir. 303.15 K üzerinde çalışmaların yapılması ekonomik olmadığı için daha yüksek sıcaklıklarda çalışmaların yapılması uygun görülmemiştir. Tablo ve şekillerden Mn(II) iyonlarının akseptör fazdaki dengeye ulaşma sürelerinin yaklaşık 80 dakida olduğu tespit edilmiştir. Tablo 4.5'de elde edilen veriler kullanılarak, Mn(II) iyonlarının ekstraksiyonuna ilişkin kinetik veriler hesaplanmış ve elde edilen bulgular Tablo 4.6'da verilmiştir.

293.15 ve 298.15 K sıcaklıkları ile yapılan çalışmada kinetik verilerin birbirine çok yakın değerlerde çıktığı Tablo 4.6'dan görülmektedir. 303.15 K'de yapılan çalışmada reaksiyon hız sabiti (k_1 ve k_2), membran giriş ve çıkış hızları (J_d^{mak} ve J_a^{mak}) diğer sıcaklıklarda yapılan çalışmaya göre daha yüksek olduğu,

yarılanma süresi ve membran fazdaki mangan iyonlarının maksimum değerinin ise daha küçük olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 4.5: Farklı sıcaklıklarda her üç fazdaki Mn(II) iyonlarının ekstraksiyonda derişiminin zamanla değişim verileri

288.15 K				293.15 K				298.15 K			
t (dk)	D (mg/L)	O (mg/L)	A (mg/L)	t (dk)	D (mg/L)	O (mg/L)	A (mg/L)	t (dk)	D (mg/L)	O (mg/L)	A (mg/L)
0	100	0.00	0.00	0	100	0.00	0.00	0	100	0.00	0.00
5	89.11	3.04	7.85	5	90.14	3.96	5.90	5	85.75	6.20	8.05
10	83.23	3.83	12.94	10	81.58	6.29	12.13	10	78.36	6.79	14.84
20	70.83	6.86	22.31	20	68.81	4.28	26.91	20	65.44	6.53	28.03
40	52.15	3.83	44.03	40	45.53	2.46	52.01	40	44.46	4.22	51.32
50	43.63	3.50	52.87	50	35.99	2.01	62.00	50	34.76	3.56	61.68
60	35.64	3.30	61.06	60	27.89	1.82	70.30	60	26.25	2.84	70.91
80	22.77	2.64	74.59	80	16.93	1.69	81.39	80	14.78	2.18	83.05
100	12.41	1.78	85.81	100	11.54	1.30	87.16	100	10.03	1.72	88.26
120	5.15	1.06	93.80	120	6.55	0.71	92.74	120	6.46	1.39	92.15
140	1.72	0.20	98.09	140	4.22	0.32	95.46	140	3.83	1.06	95.12
160	0.40	0.07	99.54	160	1.82	0.19	97.99	160	2.31	0.73	96.97
180	0.00	0.07	99.93	180	0.13	0.13	99.74	180	0.03	0.36	99.60
303.15 K											
t (dk)	D (mg/L)	O (mg/L)	A (mg/L)								
0	100	0.00	0.00								
5	84.25	3.62	12.13								
10	73.73	2.88	23.39								
15	65.28	2.21	32.51								
20	57.98	1.68	40.35								
30	45.11	1.21	53.69								
40	32.04	1.01	66.96								
50	21.51	0.87	77.61								
60	13.07	0.67	86.26								
80	5.03	0.47	94.50								
100	2.55	0.13	97.32								
120	0.34	0.07	99.60								
140	0.01	0.13	99.87								



Şekil 4.5: a) Farklı sıcaklıklarda donör fazdaki Mn(II) iyonları derişiminin zamanla değişim grafiği b) Farklı sıcaklıklarda organik fazdaki Mn(II) iyonları derişiminin zamanla değişim grafiği c) Farklı sıcaklıklarda akseptör fazdaki Mn(II) iyonları derişiminin zamanla değişim grafiği

Tablo 4.6: Farklı sıcaklıklarda her üç fazdaki Mn(II) iyonlarının ekstraksiyonda derişiminin zamanla değişim verilerine ait hesaplanan kinetik veriler.

Sıcaklık (K)	$k_1(\text{dak}^{-1})$	$k_2(\text{dak}^{-1})$	$t_{1/2}(\text{dak})$	$C_b^{\text{mak}}(\text{mg/L})$	$J_d^{\text{mak}}(\text{dak})$	$J_a^{\text{mak}}(\text{dak})$
288.15	0.0197	0.100	35.18	8.01	-0.0132	0.0132
293.15	0.024	0.216	28.88	7.52	-0.0182	0.0182
298.15	0.0235	0.174	29.49	7.39	-0.0172	0.0172
303.15	0.0371	0.663	18.68	3.62	-0.0313	0.0313

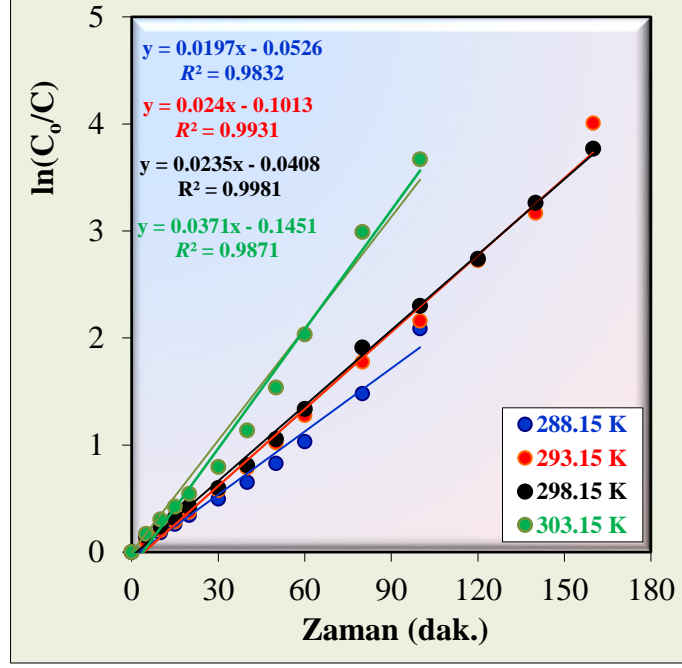
Mn(II) iyonlarının donör fazdaki zamanla azalan derişimlerinin $\ln(C_0/C)$ değerleri hesaplanarak elde edilen verilere göre çizilen grafik Şekil 4.6'da verilmiştir. Grafik üzerindeçalışılan herbir sıcaklık için reaksiyon hız sabitleri (k_1) ve regrasyon değerleri(R^2) görölmektedir.

Mn(II) iyonlarının ekstraksiyonu için elde edilen kinetik parametreler üzerine sıcaklığın etkisi, yüksek sıcaklıklarda etkili olduğu, bu iyonlarının taşınımının, ard arda tersinmez birinci mertebeden gerçekleştiği bilinmektedir. Maksimum membran giriş (J_d^{max}) ve maksimum membran çıkış (J_a^{max}) hızlarından, aktivasyon enerjisini aşığıda verilen eşitlikten yararlanarak, hesaplanmıştır (Koby ve diğ., 1997).

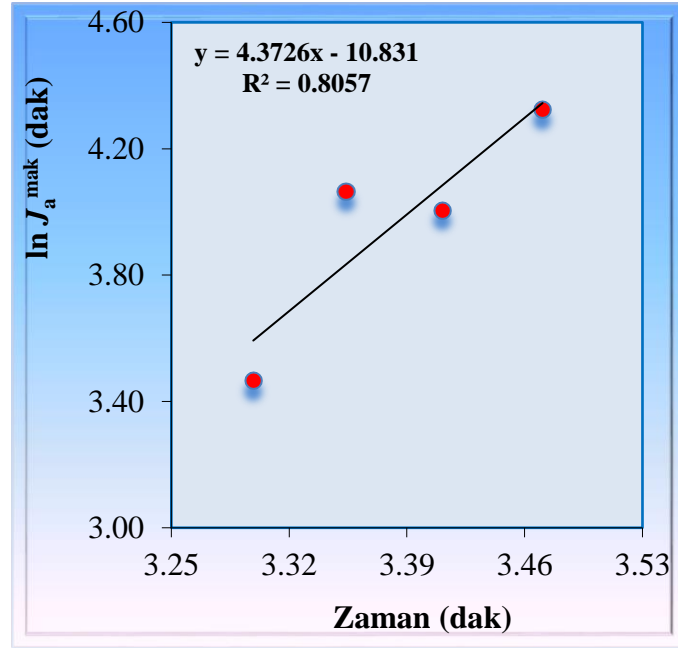
$$\ln(J) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (4.1)$$

Aktivasyon enerjisi (E_a) değerleri, Şekil 4.7'de maksimum membran çıkış hızlarına karşılık $1/T$ değerlerinin grafiği geçirilerek, elde edilen doğrunun eğiminden hesaplanmıştır.

Şekil 4.7'deki grafikten elde edilen doğrular yardımıyla taşıyıcı DİODFA için aktivasyon enerjisi 283.15-298.15 K sıcaklık aralığı için 8.69 kkal/mol olarak hesaplanmıştır. Literatürlerde de belirtildiği gibi, difüzyon kontrollü proseslerde aktivasyon enerjisi değerleri 10 kkal/mol'den küçüktür (Lazarova ve Boyadzhiev, 1993). Bu çalışmada DİODFA taşıyıcı için, Mn(II) iyonunun ekstraksiyon işleminin sonucu 288.15, 293.15, 298.15 ve 303.15 K sıcaklık aralığı için bulunan aktivasyon enerjisi değeri 10 kkal/mol'den küçük olması taşınım mekanizmasının difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir.



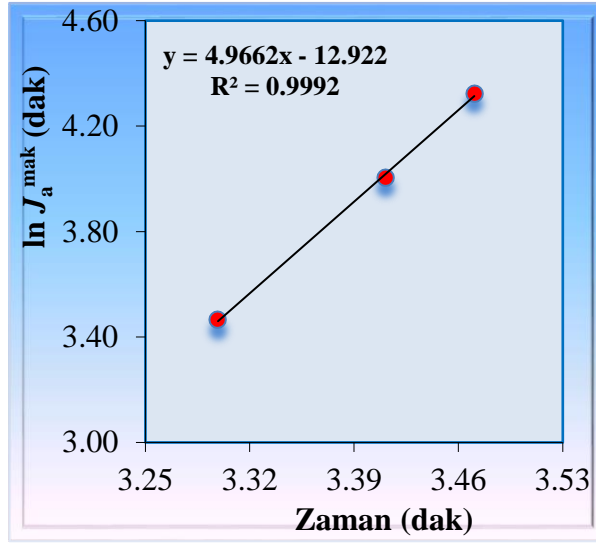
Şekil 4.6: DİODFA ve TEA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler için oluşturulan zamana karşı $\ln(C_0/C)$ grafikleri.



Şekil 4.7: Çalışılan dört farklı sıcaklıkla elde edilen Arrhenius grafiği

293.15 ve 298.15 K sıcaklıklarda yapılan çalışmada değerler birbirine çok yakın çıktığı için regresyon değeri (R^2 : 0,8057) birden çok küçük çıkmıştır. Aktivasyon enerjinin hesaplanmasında bu iki değerden 298.15 K sıcaklık için yapılan çalışmanın çıkarılması durumunda regresyon değerinin bire yaklaştığı (0,9992) gözlenmiştir (Şekil 4.8). 283.15, 293.15 ve 303.15 K sıcaklık aralığı için aktivasyon enerji değeri 9.87 kkal/mol olarak hesaplanmaktadır. Bu halde aktivasyon enerjisi

değeri 10 kkal/mol'den küçük olması taşınım mekanizmasının yine difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.8: Çalışılan üç farklı sıcaklıkla elde edilen Arrhenius grafiği.

Mn(II) iyonlarının geri alım ekstraksiyonuna ilişkin çalışmalarda optimum şartlar belirlenmiş, kullanılan membrane sistemimizin taşıyıcı ligand olarak kullanılan TEA ve DİODFA çok etkili olduğu tespit edilmiştir. Akseptör faz olarak H₂SO₄ çözeltisi yerine alternatif diğer mineral asitlerden HCl ve HNO₃ çözeltiler ile ön demeler yapılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalar neticesinde daha olumlu sonuçlar elde edilgi için bir sonraki çalışmalarda akseptör faz olarak HCl çözeltisi ile çalışılmasına karar verilmiştir. Bir önceki çalışmalarda olduğu gibi Mn(II) iyonlarının ekstraksiyonunda incelenen parametreler membran sistemimiz için uygulanmış ve yapılan çalışmalar aşağıda başlıklar halinde verilmiştir.

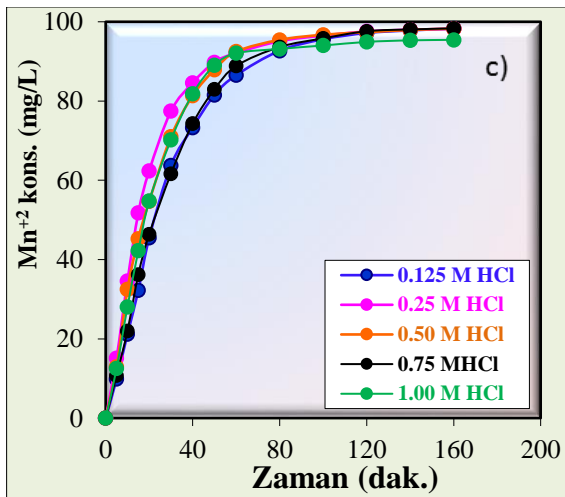
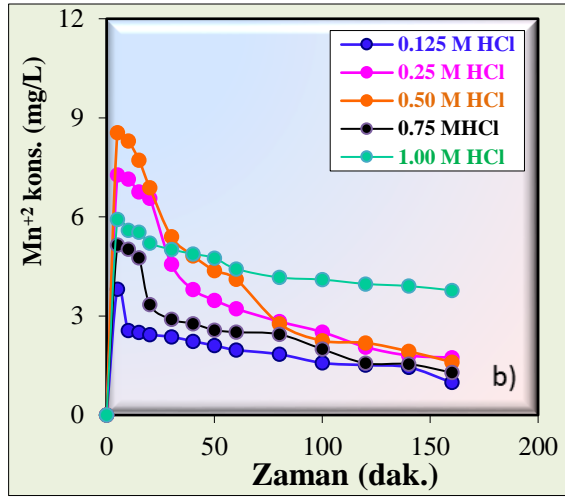
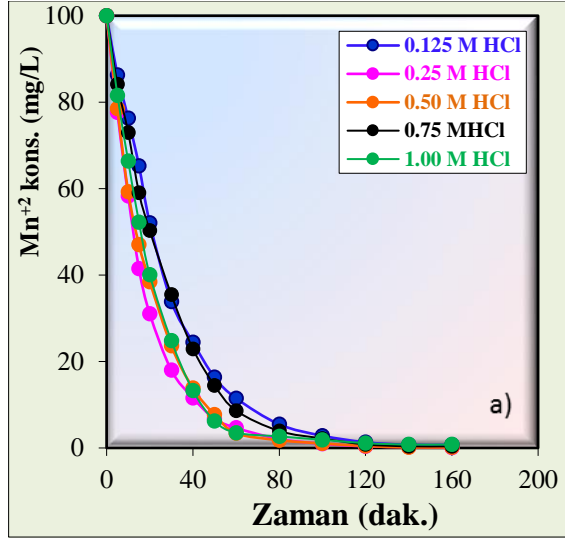
4.5 Akseptör Faz Olarak Kullanılan HCl Derişimini Etkisi

Çalışmada; donör ve akseptör faz hacimleri 90 mL, donör faz pH değeri 7.00, organik faz hacmi 100 mL, organik fazdaki DİODFA derişimi 3.12×10^{-3} mol/L, peristaltik pompanın çözelti aktarım hızı 50 mL/dak, sistem sıcaklığı 298.15K alınmış sabit tutularak akseptör faz için değişen derişimlerde HCl çözeltileri kullanılarak ekstraksiyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Zamanla donör, organik ve akseptör fazdaki Mn(II) iyon derişimlerinin değişimi Tablo 4.7 ve Şekil 4.9'da verilmiştir.

Tablo 4.7 ve Şekil 4.9'dan görüldüğü üzere Mn(II) iyonlarının geri alım verimleri (1.0M HCl hariç) ve süresi birbirine yakın çıkmıştır. Değişen konsantrasyonlarda kullanılan HCl için geri alım verimleri sırasıyla %98.29, %98.20, %98.26, %98.33 ve %95.44 olarak bulunmuştur. Akseptör faz hazırlanmasında kullanılan HCl beş farklı derişimi (0.125-1.00 M) ile gerçekleştiren çalışma bulguları asit derişiminin ekstraksiyon süre ve verimi üzerinde çok etkin değişmeye neden olmadığını göstermiştir. HCl asit derişiminin değişmesi donör faz ve akseptör fazdan çok organik membran fazdaki iyon derişimi değişimi üzerinde etkin olmaktadır. Akseptör fazda Mn(II) iyonlarının çalışılan tüm HCl derişimlerde 70 dakikada dengeye geldiği Şekil 4.9c'den görülmektedir. Mn(II) iyonlarının akseptör fazda bir önceki çalışmalara göre daha az sürede dengeye ulaştığı belirlenmiştir.

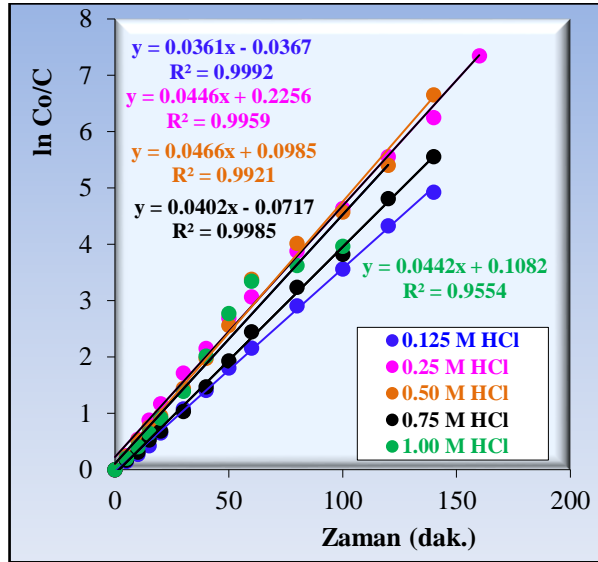
Tablo 4.7: Akseptör faz olarak kullanılan HCl derişimi etkisi için ekstraksiyonda fazlardaki iyon derişiminin zamanla değişimi

0.125M HCl				0.25M HCl				0.50M HCl			
t (dk)	D (mg/L)	O (mg/L)	A (mg/L)	t (dk)	D (mg/L)	O (mg/L)	A (mg/L)	t (dk)	D (mg/L)	O (mg/L)	A (mg/L)
0	100	0.00	0.00	0	100	0.00	0.00	0	100	0.00	0.00
5	86.32	3.81	9.86	5	77.59	7.28	15.13	5	78.52	8.55	12.93
10	76.27	2.56	21.17	10	58.27	7.15	34.58	10	59.23	8.30	32.48
15	65.29	2.50	32.22	15	41.47	6.76	51.77	15	47.01	7.72	45.27
20	52.07	2.43	45.50	20	31.04	6.57	62.40	20	38.46	6.88	54.66
30	33.86	2.37	63.77	30	17.97	4.57	77.46	30	23.60	5.40	71.00
40	24.46	2.24	73.31	40	11.59	3.80	84.61	40	13.83	4.82	81.35
50	16.37	2.10	81.53	50	6.76	3.48	89.76	50	7.72	4.37	87.91
60	11.51	1.97	86.52	60	4.64	3.22	92.14	60	3.41	4.12	92.48
80	5.46	1.84	92.70	80	2.06	2.83	95.11	80	1.80	2.77	95.43
100	2.83	1.58	95.60	100	0.97	2.51	96.52	100	1.03	2.25	96.72
120	1.31	1.51	97.17	120	0.39	2.06	97.55	120	0.45	2.19	97.36
140	0.72	1.45	97.83	140	0.19	1.80	98.00	140	0.13	1.93	97.94
160	0.72	0.99	98.29	160	0.06	1.74	98.20	160	0.13	1.60	98.26
0.75 M HCl				1.00 M HCl							
t (dk)	D (mg/L)	O (mg/L)	A (mg/L)	t (dk)	D (mg/L)	O (mg/L)	A (mg/L)				
0	100	0.00	0.00	0	100.00	0.00	0.00				
5	84.11	5.15	10.75	5	81.58	5.92	12.50				
10	72.97	5.02	22.01	10	66.34	5.60	28.06				
15	59.01	4.76	36.23	15	52.21	5.53	42.25				
20	50.26	3.35	46.40	20	40.04	5.21	54.75				
30	35.46	2.90	61.65	30	24.80	5.01	70.18				
40	22.91	2.77	74.32	40	13.28	4.88	81.84				
50	14.48	2.57	82.95	50	6.25	4.75	89.00				
60	8.62	2.51	88.87	60	3.52	4.43	92.06				
80	3.93	2.45	93.63	80	2.67	4.17	93.16				
100	2.19	1.99	95.82	100	1.89	4.10	94.01				
120	0.81	1.57	97.62	120	1.11	3.97	94.92				
140	0.39	1.54	98.07	140	0.78	3.91	95.31				
160	0.39	1.29	98.33	160	0.78	3.78	95.44				



Şekil 4.9: a) DİODFA ile sürekli ekstraksiyonda akseptör faz HCl derişimi etkisi için donör fazdaki Mn²⁺ iyon derişiminin zamanla değişim grafiği b) DİODFA ile sürekli ekstraksiyonda organik faz HCl derişimi etkisi için organik fazdaki Mn²⁺ iyon derişiminin zamanla değişim grafiği c) DİODFA ile sürekli ekstraksiyonda akseptör faz HCl derişimi etkisi için akseptör fazdaki Mn²⁺ iyon derişiminin zamanla değişim grafiği

Değişken olarak seçilen akseptör fazdaki tüm HCl derişimleri için donör faz için belirlenen derişimler kullanılarak, zamana karşı $\ln(C_0/C)$ değişim grafikleri hazırlanmış ve Şekil 4.10 verilmiştir. HCl'in birden düşük derişimleri için verilerin lineerliğe uyumu, R^2 değerleri daha yüksektir.



Şekil 4.10: Sürekli ekstraksiyon çalışmalarında akseptör fazdaki farklı HCl derişimleri ile gerçekleştirilen deneyler için zamana karşı $\ln(C_0/C_0)$ grafiği.

Aşağıda verilen Tablo 4.8'den görüldüğü üzere reaksiyon hız sabiti k_1 değeri çalışılan 0.75 M HCl değerlerine kadar artarken yüksek konsantrasyonda ise bu değer azalmıştır. k_2 değerlerinde ise 0.75 M HCl derişimine kadar azalırken 0.75 M'da yükselmiş ve 1.00 M'da ise tekrar bir düşüş gözlenmiştir. Diğer kinetik verilerde aynı durum tespit edilmiştir.

Tablo 4.8: Akseptör faz olarak kullanılan HCl derişimi etkisi için hesaplanan ekstraksiyon kinetik bulgular

Kinetik veriler	0.125 M HCl	0.25 M HCl	0.50 M HCl	0.75 M HCl	1.0 M HCl
$k_1 \cdot 10^2$ (dak ⁻¹)	3.61	4.46	4.66	4.02	0.442
$k_2 \cdot 10^2$ (dak ⁻¹)	65.37	47.08	41.03	59.60	51.41
t_{mak} (dak)	4.69	5.53	5.98	4.85	5.38
R_m^{mak} (mg/L)	4.66	7.40	8.59	5.55	6.28
$J_d^{mak} \cdot 10^2$ (dak)	-3.05	-3.48	-3.53	-3.31	-3.23
$J_a^{mak} \cdot 10^2$ (dak)	3.05	3.48	3.53	3.31	3.23

Mn(II) iyonlarının ekstraksiyonunda akseptör fazda HCl konsantrasyonunun etkisi için geri alım verimlerine ve HCl çözelti sarfiyatına göre en uygun derişimin 0.25 M olması gerektiğine karar verilmiştir.

4.6 Mn(II) iyonlarının Ekstraksiyonunda Sıcaklığın Etkisi

Ortam sıcaklığının etkisi incelenirken; donör, akseptör faz hacimleri 90 mL, organik faz ise 100 mL, akseptör HCl derişimi 0.25M, donör faz başlangıç Mn(II) iyonu derişimi 100 mg/L, pH değeri 7.00 (Donör faz derişimi pH'ı 7.00'a tamponlanmıştır), organik fazdaki DİODFA derişimi 3.12×10^{-3} mol/L ve peristaltik pompanın çözelti aktarım hızı 50 mL/dak olacak şekilde ayarlanarak çalışılmıştır. Bu şartlarda çalıştırılan sürekli ekstraksiyon sistemi kullanılarak, beş farklı sıcaklık için (288.15, 293.15, 298.15, 303.15 ve 308.15 K) sulu ve organik fazlardaki Mn(II) iyonlarının konsantrasyonlarının zamanla değışimi incelenmiştir. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneysel çalışmalardan elde edilen veriler kullanılarak, her üç fazdaki Mn(II) iyonlarının derişimlerinin zamanla değışen değerleri oluşturulan Tablo 4.9'da ve Mn(II) iyonlarının derişimlerinin değışiminin zamana karşı oluşturulan grafikleri ise Şekil 4.11'de verilmiştir.

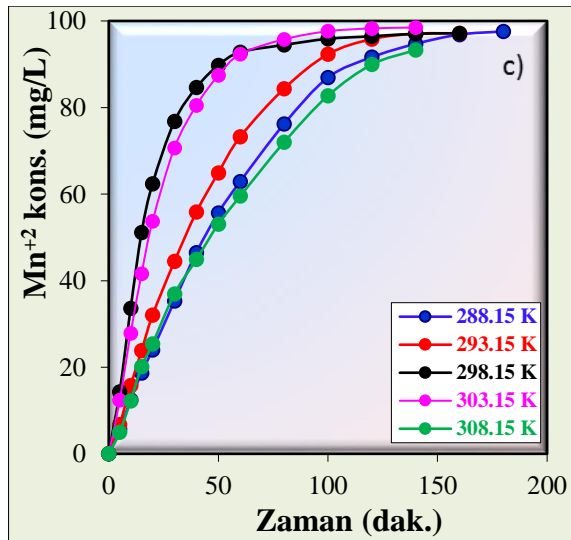
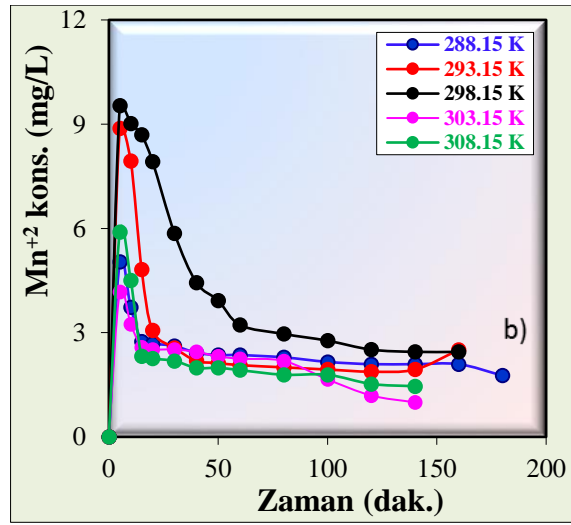
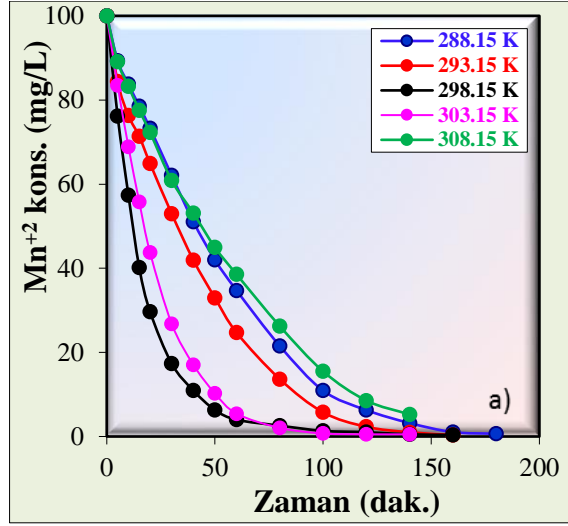
Tablo 4.9 ve Şekil 4.11'den görüldüğü üzere çalışılan beş sıcaklık için Mn(II) iyonlarının donör fazdan akseptör faza ekstraksiyon verimleri sırasıyla 97.58, 97.12, 97.17, 98.48 ve %93.91 olarak bulunmuştur. Sıcaklığın artmasıyla akseptör faza geri alım verimlerinde önemli bir artış gözlenmemişse de 303.15 K'de ise azalmanın olduğu görülmüştür. Artan sıcaklık organik fazdaki damlacıkların her iki fazdan geçiş süresi artmaktayken ve temas süresini azalmakta olduğundan geri alım verimlerinde çok az artışa aynı zamanda geri alım sürelerinde ise bir miktar düşüşe neden olabilmektedir. Yüksek sıcaklıkta geri alım veriminin 308.15 K'de düşmesi beklenen bir durumdur.

298.15 ve 303.15 K sıcaklıkları ile yapılan deneylerde akseptör fazda Mn(II) iyonlarının geri alım dengeye ulaşma süreleri diğer sıcaklıklara göre daha kısa olduğu gözlenmiştir(Şekil 4.11).

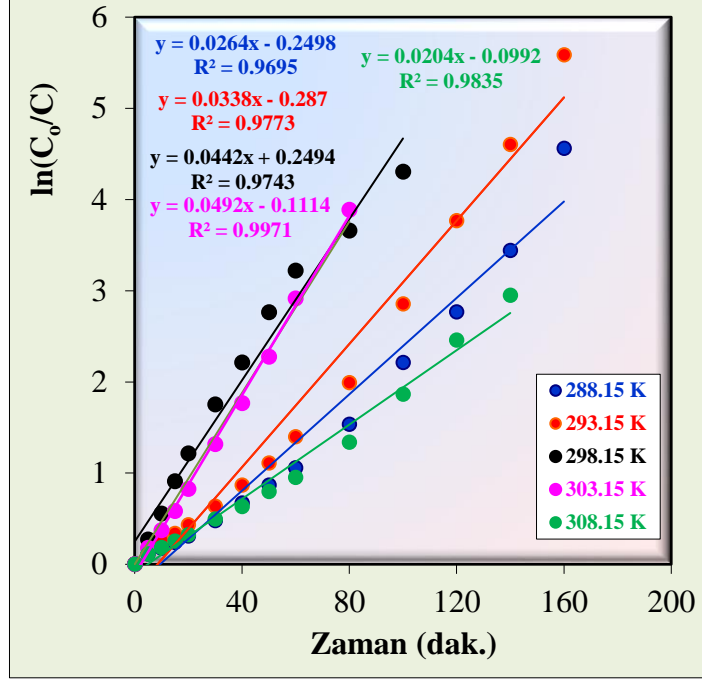
Değışen sıcaklıklarda donör fazda belirlenen zamanla azalan Mn(II) iyonlarının derişimleri kullanılarak, zamana karşı $\ln(C_0/C)$ değışim grafikleri çizilerek reaksiyon hız sabiti değerleri her bir sıcaklık için ayrı ayrı hesaplanmıştır (Şekil 4.11:a, Şekil 4.11:b, Şekil 4.11:c). Tablo 4.9'dan elde edilen veriler ve hesaplanan reaksiyon hız sabitleri (k_1 ve k_2) yardımıyla hesaplanan kinetik veriler, Tablo 4.10'da verilmiştir.

Tablo 4.9: DİODFA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında fazlardaki Mn(II) iyon derişiminin farklı sıcaklıklarda zamanla değişim değerleri.

T: 288.15 K				T: 293.15 K				T: 298.15 K			
t (dk)	D (mg/L)	O (mg/L)	A (mg/L)	t (dk)	D (mg/L)	O (mg/L)	A (mg/L)	t (dk)	D (mg/L)	O (mg/L)	A (mg/L)
0	100	0.00	0.00	0	100	0.00	0.00	0	100	0.00	0.00
5	89.34	5.04	5.62	5	84.37	8.88	6.75	5	76.18	9.53	14.29
10	83.78	3.73	12.49	10	76.30	7.94	15.76	10	57.37	9.01	33.61
15	78.55	2.75	18.71	15	71.36	4.82	23.83	15	40.18	8.69	51.13
20	73.32	2.68	24.00	20	64.92	3.06	32.02	20	29.68	7.92	62.40
30	62.07	2.62	35.32	30	52.97	2.56	44.47	30	17.32	5.86	76.82
40	51.08	2.42	46.50	40	41.96	2.19	55.85	40	10.95	4.44	84.61
60	34.73	2.35	62.92	50	32.96	2.13	64.92	50	6.31	3.93	89.76
80	21.52	2.29	76.19	60	24.70	2.06	73.23	60	3.99	3.86	92.79
100	10.92	2.16	86.92	80	13.63	2.00	84.37	80	2.58	2.96	94.46
120	6.28	2.09	91.63	100	5.75	1.94	92.31	100	1.35	2.77	95.88
140	3.20	2.09	94.70	120	2.31	1.88	95.81	120	1.03	2.51	96.46
160	1.05	2.09	96.86	140	1.00	1.94	97.06	140	0.52	2.45	97.04
180	0.65	1.77	97.58	160	0.38	2.50	97.12	160	0.39	2.45	97.17
T: 303.15 K				T: 308.15 K							
t (dk)	D (mg/L)	O (mg/L)	A (mg/L)	t (dk)	D (mg/L)	O (mg/L)	A (mg/L)				
0	100	0.00	0.00	0	100	0.00	0.00				
5	83.45	4.17	12.38	5	89.14	5.89	4.97				
10	68.89	3.24	27.86	10	83.25	4.50	12.25				
15	55.79	2.58	41.63	15	77.55	2.32	20.13				
20	43.75	2.51	53.74	20	72.32	2.25	25.43				
30	26.80	2.51	70.68	30	60.86	2.19	36.95				
40	17.07	2.45	80.48	40	53.11	1.99	44.90				
60	5.43	2.25	92.32	60	38.54	1.92	59.54				
80	2.05	2.18	95.76	80	26.23	1.79	71.99				
100	0.73	1.65	97.62	100	15.50	1.79	82.72				
120	0.53	1.19	98.28	120	8.54	1.52	89.93				
140	0.53	0.99	98.48	140	5.23	1.46	93.31				



Şekil 4.11: a) DİODFA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında donör fazdaki Mn(II) derişiminin farklı sıcaklıklarda zamanla değişim grafiği b) DİODFA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında organik fazdaki Mn(II) derişiminin farklı sıcaklıklarda zamanla değişim grafiği c) DİODFA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında akseptör fazdaki Mn(II) derişiminin farklı sıcaklıklarda zamanla değişim grafiği.



Şekil 4.12: DİODFA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler için oluşturulan zamana karşı $\ln(C_0/C_e)$ grafikleri.

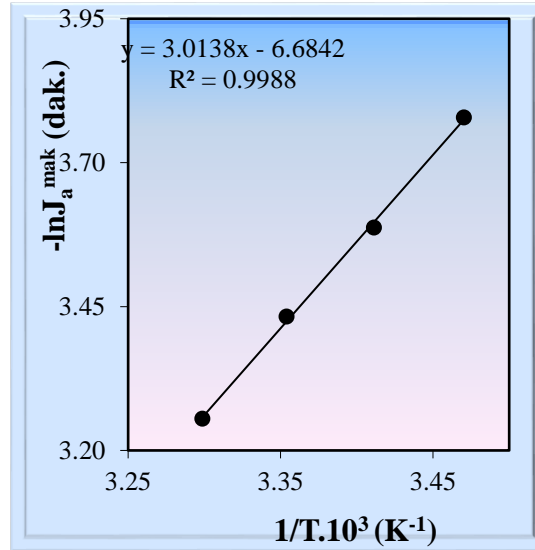
Tablo 4.10: DİODFA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler için kinetik hesaplama bulguları.

Sıcaklık (K)	$k_1(\text{dak}^{-1})$	$k_2(\text{dak}^{-1})$	$t_{1/2}(\text{dak})$	$C_b^{mak}(\text{mg/L})$	$J_d^{mak}(\text{dak})$	$J_a^{mak}(\text{dak})$
288.15	0.0264	0.598	26.25	5.04	-0.023	0.023
293.15	0.0338	0.484	20.50	8.88	-0.028	0.028
298.15	0.0442	0.326	15.68	10.23	-0.032	0.032
303.15	0.0500	0.495	13.89	5.14	-0.038	0.038
308.15	0.0204	0.566	33.97	5.89	-0.018	0.018

Şekil 4.12’de yukarıdaki bağıntı esas alınarak, aktivasyon enerji (E_a) değeri. $1/T$ ’ye karşımaksimum membran çıkış hızlarınınindeğerleri grafiğe geçirilerek elde edilen doğrunun eğiminden hesaplanmıştır.

Çalışılan dört farklı sıcaklık aralıklarında(288.15, 293.15, 298.15 ve 303.15K) elde edilen verilerden aktivasyon enerji (E_a) değerinin hesaplanmasında Eşitlik (4.1) kullanılmıştır. $1/T$ değerlerine karşılık maksimum membran çıkış hızları (J_a^{mak}) 288.15 ile 303.15 K sıcaklık aralığı için grafiğe geçirilmiş ve elde edilen doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi 5.99 kkal/mol olarak bulunmuştur (Şekil 4.13).

Aktivasyon enerjisinin hesaplanmasında 308.15 K sıcaklıkta yapılan çalışmada membran giriş ve çıkış hızları diğer sıcaklıklarda elde edilen değerlere göre daha düşük çıktığından dikkate alınmamıştır. ÇDSM sistemi ile Mn(II) iyonlarının ekstraksiyon işlemi bulunan aktivasyon enerji değeri 10 kkal/mol'den küçük olmasından Mn(II) iyonlarının taşınım mekanizmasının difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir (Lazarova ve Boyadzhiev 1993).



Şekil 4.13: Çalışılan dört farklı sıcaklık için $1/T$ değerlerine karşılık $\ln J_a^{\text{mak}}$ grafiği.

4.7 Mn(II) İyonlarının Ekstraksiyonunda Farklı Donör pH Etkisi

Donör faz için farklı iki (pH 6.00, 7.00 ve 8.00) de akseptör faz için 0.250 M'lık HCl hazırlanıp, diğer parametreler sabit tutulmuştur. Bu çalışmada donör ortam pH'nın etkisini incelemek için donör, akseptör faz hacimleri 90 mL, organik faz ise 100 mL, Mn(II) iyonlarının fazlar arası ekstraksiyon çalışmaları yapılmıştır. Organik fazdaki DİODFA derişimi 3.12×10^{-3} mol/L ve peristaltik pompanın çözelti aktarım hızı 50 mL/dak olarak ayarlanmıştır. Bu şartlarda çalıştırılan sürekli ekstraksiyon MDLM sistemi kullanılarak, üç farklı pH için (6-8) sulu ve organik fazlardaki Mn(II) iyonlarının konsantrasyonlarının zamanla değişimleri incelenmiştir. Çalışmada pH 8'den daha yüksek pH değerlerinde Mn(II) iyonlarının çökmesi nedeniyle çalışılmamıştır. Farklı pH larda gerçekleştirilen deneylerden elde edilen verilerden oluşturulan her üç fazdaki Mn(II) iyonlarının zamanla değişim değerleri Tablo 4.11'de verilmiştir. Şekil 4.14'de ise farklı pH'larda gerçekleştirilen

deneyler için her üç fazdaki Mn(II) iyonlarının derişimlerinin değişiminin zamana karşı oluşturulan grafikler verilmiştir.

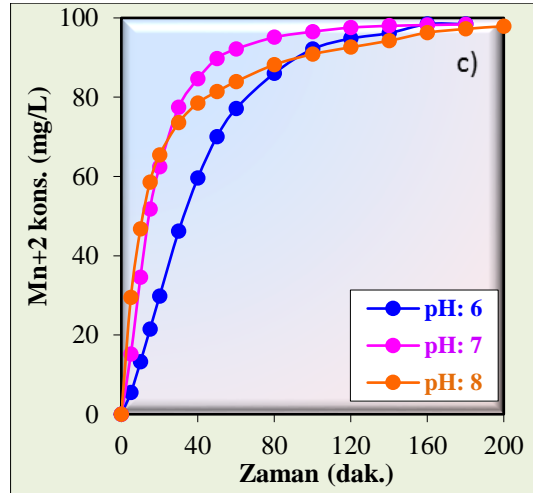
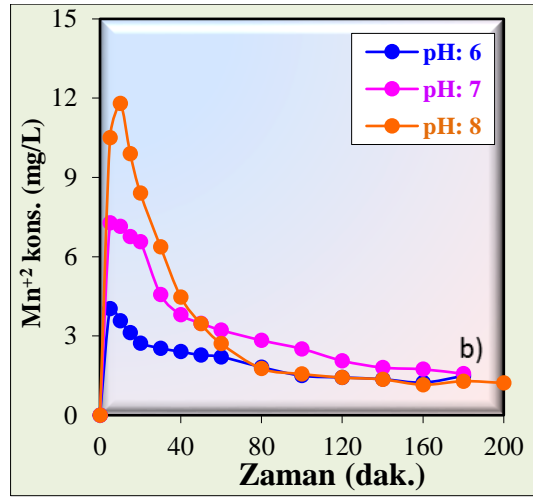
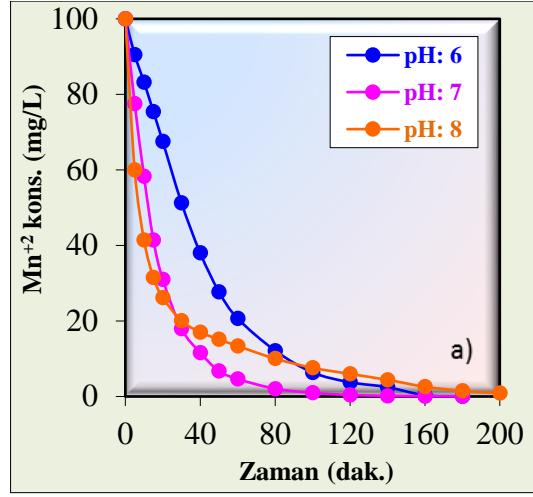
Şekil 4.14'den görüldüğü üzere çalışılan donör fazdaki üç farklı pH derişimi (6.0-8.0) için Mn(II) iyonlarının donör fazdan akseptör faza geri alım verimleri sırasıyla %98.44, %98.39 ve %98.58 olarak bulunmuştur. Donör fazın pH değeri artıka ekstraksiyon veriminin yükseldiği ekstraksiyon süresinin ise arttığı gözlenmiştir.

Tablo 4.11: DİODFA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında fazlardaki Mn(II) iyon derişiminin farklı pH'larda zamanla değişim değerleri.

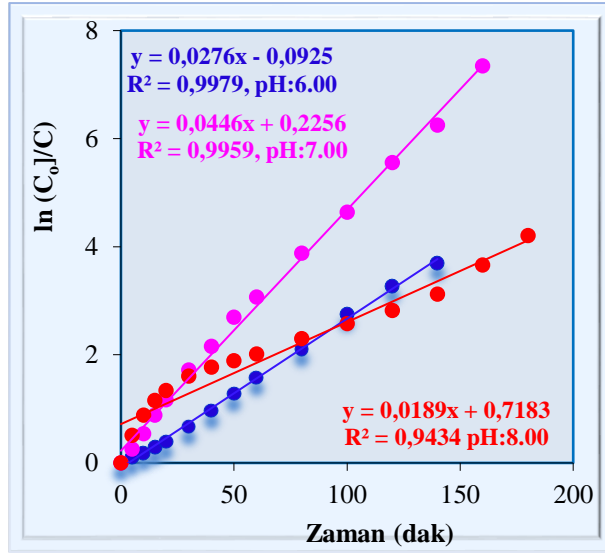
pH:6.00				pH:7.00				pH:8.00			
t (dk)	D (mg/L)	O (mg/L)	A (mg/L)	t (dk)	D (mg/L)	O (mg/L)	A (mg/L)	t (dk)	D (mg/L)	O (mg/L)	A (mg/L)
0	100	0.00	0.00	0	100	0.00	0.00	0	100	0.00	0.00
5	90.51	4.03	5.46	5	77.59	7.28	15.13	5	60.00	10.51	29.49
10	83.24	3.57	13.19	10	58.27	7.15	34.58	10	41.42	11.80	46.78
15	75.44	3.12	21.44	15	41.47	6.76	51.77	20	26.17	8.41	65.42
20	67.51	2.73	29.76	20	31.04	6.57	62.40	40	17.02	4.47	78.51
30	51.27	2.53	46.20	30	17.97	4.57	77.46	60	13.36	2.71	83.93
40	38.01	2.40	59.58	40	11.59	3.80	84.61	80	10.03	1.76	88.20
50	27.75	2.27	69.98	50	6.76	3.48	89.76	100	7.59	1.56	90.85
60	20.66	2.21	77.13	60	4.64	3.22	92.14	120	5.97	1.42	92.61
80	12.15	1.82	86.03	80	2.06	2.83	95.11	140	4.41	1.36	94.24
100	6.37	1.49	92.14	100	0.97	2.51	96.52	160	2.58	1.15	96.27
120	3.77	1.43	94.80	120	0.39	2.06	97.55	180	1.49	1.29	97.22
140	2.47	1.36	96.17	140	0.19	1.80	98.00	200	0.88	1.22	97.90
160	0.32	1.23	98.44	160	0.06	1.74	98.20	220	0.54	1.15	98.31
180	0.07	1.49	98.44	180	0.04	1.57	98.39	240	0.34	1.08	98.58

Mn(II) iyonların ekstraksiyonu elde edilen verilerin hesaplanmasıyla ard arda birinci mertbe reaksiyon kinetiğine uyduğu gözlenmiştir. Mn(II) iyonlarının organik faza ekstraksiyonun zamana karşı $\ln(C_0/C)$ grafiği Şekil 4.15'de ve Tablo 4.12'de ise üç farklı pH aralığında hesaplanan kinetik veriler karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Elde edilen verilere göre donör fazdaki Mn(II) iyonlarının ekstraksiyonuna ait bulunan k_1 değerleri (pH=6.0, 7.0 ve 8.0 için) sırasıyla 2.76×10^{-2} , 4.46×10^{-2} ve $1.89 \times 10^{-2} \text{ dak}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.14:Organik a) DİODFA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında donör fazdaki Mn(II) derişiminin farklı pH'larda zamanla değişim grafiği b) DİODFA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında organik fazdaki Mn(II) derişiminin farklı pH'larda zamanla değişim grafiği c) DİODFA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında akseptör fazdaki Mn(II) derişiminin farklı pH'larda zamanla değişim grafiği.



Şekil 4.15:DİODFA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı pH'larda gerçekleştirilen deneyler için oluşturulan zamana karşı $\ln(C_0/C)$ grafiği.

Tablo 4.12: DİODFA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı pH'larda gerçekleştirilen deneyler için kinetik hesaplama bulguları.

pH	$k_1(\text{dak}^{-1})$	$k_2(\text{dak}^{-1})$	$t_{1/2}(\text{dak})$	$C_b^{\text{mak}}(\text{mg/L})$	$J_d^{\text{mak}}(\text{dak})$	$J_a^{\text{mak}}(\text{dak})$
6.00	0.0276	0.528	25.10	4.48	-0.024	0.024
7.00	0.0446	0.471	15.54	7.40	-0.035	0.035
8.00	0.0189	0.214	36.67	11.8	-0.015	0.015

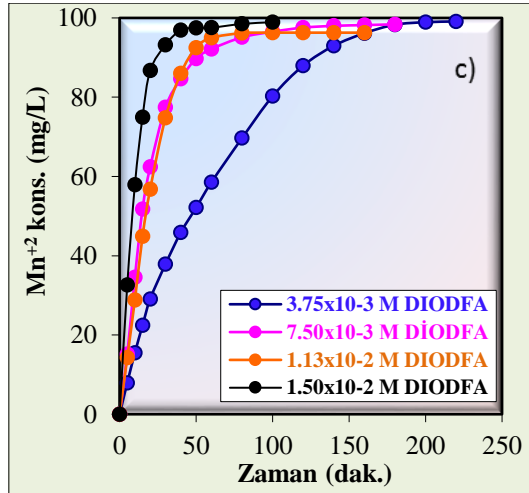
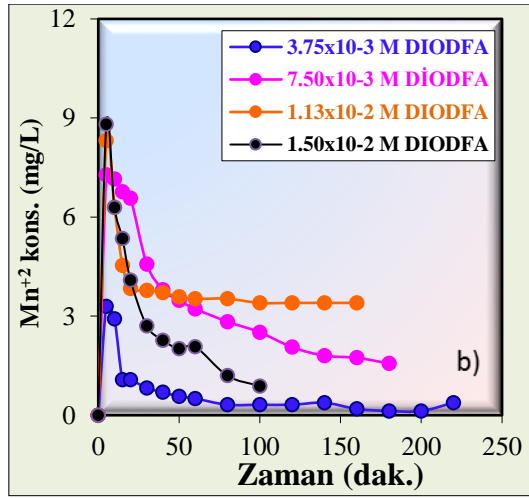
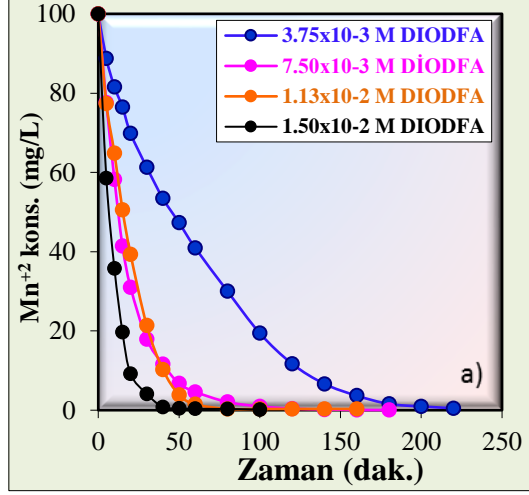
Tablo 4.12’de verilen kinetik verilere bakıldığında pH 6 ve 7’ki k_1 , R_m^{mak} , J_d^{mak} ve J_a^{mak} değerleri pH değeri artıktıkça yükselmekte iken k_2 ve t_{max} değerlerinde azalmanın olduğu gözlenmiştir. pH 8’de ise pH 6 ve 7’ye göre t_{max} değeri hariç diğer kinetik verilerde azalmanın olduğu gözlenmiştir. Çalışmada donör fazın pH değerinin asidik ve bazik çözeltiler kullanılmadan Mn(II) iyonlarının ekstraksiyonu ve geri alım verimleri birbirine çok yakın değerlerde olduğundan bir sonraki parametrenin incelenmesinde pH değerinin 7.00 olarak çalışılmasına karar verilmiştir.

4.8 Mn(II) İyonlarının Ekstraksiyonunda Farklı Ligand Derişiminin Etkisi

Mn(II) iyonlarının taşınmasında farklı ligant derişiminin etkisi incelenirken; donör, akseptör faz hacimleri 90 mL, organik faz ise 100 mL, akseptör HCl derişimi 0.25M, donör faz başlangıç Mn(II) iyonu derişimi 100 mg/L, pH değeri 7.00 (Donör faz derişimi pH'ı 7.00'a tamponlanmıştır), ortam sıcaklığı 293.15 K ve peristaltik pompanın çözelti aktarım hızı 50 mL/dk olacak şekilde ayarlanarak, çalışılmıştır. Organik fazdaki DİODFA derişimi ise 3.75×10^{-3} mol/L, 7.50×10^{-3} mol/L, 1.13×10^{-2} mol/L ve 1.50×10^{-2} mol/L olarak ayarlanmıştır. Hem kinetik açıdan hemde maliyet açısından çalışmada 1.50×10^{-2} M DİODFA derişiminden daha yüksek derişimde çalışılmamıştır. Yukarıdaki şartlarda çalıştırılan sürekli ekstraksiyon sistemi kullanılmış ve akseptör fazında geri alım sırasındaki dört farklı ligant derişiminde zamanla değışim değeri incelenmiştir (Tablo 4.13).

Tablo 4.13: DİODFA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı derişimlerde hazırlanan organik fazın (DİODFA) zamanla değışim değeri

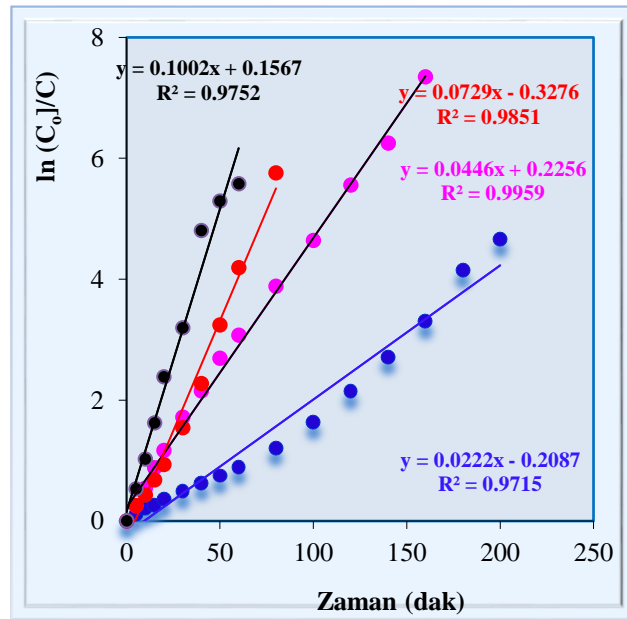
3.75×10^{-3} M DIODFA				7.50×10^{-3} M DİODFA			
t (dak)	D (mg/L)	O (mg/L)	A (mg/L)	t (dak)	D (mg/L)	O(mg/L)	A (mg/L)
0	100.00	0.00	0.00	0	100.00	0.00	0.00
5	88.79	3.29	7.92	5	77.59	7.28	15.13
10	81.57	2.91	15.52	10	58.27	7.15	34.58
15	76.50	1.08	22.42	15	41.47	6.76	51.77
20	69.85	1.08	29.07	20	31.04	6.57	62.40
40	53.45	0.70	45.85	30	17.97	4.57	77.46
60	40.98	0.51	58.52	40	11.59	3.80	84.61
80	30.02	0.32	69.66	50	6.76	3.48	89.76
100	19.44	0.32	80.24	60	4.64	3.22	92.14
120	11.72	0.32	87.97	80	2.06	2.83	95.11
140	6.65	0.38	92.97	100	0.97	2.51	96.52
160	3.67	0.19	96.14	120	0.39	2.06	97.55
180	1.58	0.13	98.29	140	0.19	1.80	98.00
200	0.95	0.13	98.92	160	0.06	1.74	98.20
220	0.51	0.38	99.11	180	0.04	1.57	98.39
1.13×10^{-2} M DIODFA				1.50×10^{-2} M DIODFA			
t (dak)	D (mg/L)	O (mg/L)	A (mg/L)	t (dak)	D (mg/L)	O (mg/L)	A (mg/L)
0	100.00	0.00	0.00	0	100.00	0.00	0.00
5	77.39	8.31	14.29	5	58.59	8.81	32.60
10	64.86	6.30	28.84	10	35.81	6.29	57.90
20	39.36	3.84	56.80	15	19.70	5.35	74.95
40	10.26	3.72	86.02	20	9.19	4.09	86.72
60	1.51	3.53	94.96	30	4.09	2.71	93.20
80	0.31	3.53	96.16	40	0.82	2.27	96.92
100	0.31	3.40	96.28	50	0.50	2.01	97.48
120	0.31	3.40	96.28	60	0.38	2.08	97.55
140	0.31	3.40	96.28	80	0.31	1.20	98.49
160	0.31	3.40	96.28	100	0.19	0.88	98.93



Şekil 4.16: a) Sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı DIODFA derişiminin donör fazdaki değişim grafiği b) Sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı DIODFA derişiminin organik fazdaki değişim grafiği c) Sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı DIODFA derişiminin akseptör fazdaki değişim grafiği.

Farklı DİODFA derişimleri kullanılarak gerçekleştirilen deneylerden elde edilen verilerden Mn(II) iyonlarının derişimlerinin zamana karşı oluşturulan grafikleri Şekil 4.16'da ve zamana karşı $\ln C_0/C$ grafiği ise Şekil 4.17'de verilmiştir. Ayrıca DİODFA ile farklı derişimlerdeki organik fazlar ile gerçekleştirilen deneyler için hesaplanan kinetik veriler Tablo 4.14'de toplu olarak verilmiştir. Şekil 4.16'dan görüldüğü üzere organik fazdaki dört farklı DİODFA çözeltisi derişimi için Mn(II) iyonlarının donör fazdan akseptör faza geri alım verimleri sırasıyla %99.11, %98.39, %96.28 ve %98.93 şeklinde gerçekleşmiştir. Organik taşıyıcı DİODFA derişimin artmasıyla akseptör fazda Mn(II) iyonlarının dengeye varış süreleri kısalırken DİODFA derişimin azalması ile bu süre artmaktadır. Yüksek derişimlerde taşıyıcı ligand DİODFA'nın kullanılması ile akseptör fazda Mn(II) iyonlarının geri alım sürelerinin kısalması beklenen bir durumdur. Mn(II) iyonlarının geri alım verim yüzdelerinde çok fazla değişim gözlenmezken ekstraksiyon süresinin kısaldığı gözlenmiştir.

Tablo 4.13'deki elde edilen veriler kullanılarak, sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı DİODFA derişimlerinde gerçekleştirilen deneyler için oluşturulan zamana karşı $\ln(C_0/C)$ grafiği (Şekil 4.17) ve kinetik veriler Tablo 4.14'de verilmiştir.



Şekil 4.17: DİODFA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı derişimlerdeki organik fazlar ile gerçekleştirilen deneyler için zamana karşı $\ln(C_0/C)$ grafikleri

Tablo 4.14: Sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı derişimlerdeki DİODFA ile gerçekleştirilen deneyler için hesaplanan kinetik veriler.

DİODFA (M)	$k_1(\text{dak}^{-1})$	$k_2(\text{dak}^{-1})$	$t_{1/2}(\text{dak})$	$C_b^{\text{mak}}(\text{mg/L})$	$J_d^{\text{mak}}(\text{dak})$	$J_a^{\text{mak}}(\text{dak})$
3.75×10^{-3}	0.0232	0.570	31.22	3.41	-0.0195	0.0195
7.50×10^{-3}	0.0494	0.817	14.03	3.81	-0.0412	0.0412
1.13×10^{-2}	0.0729	0.498	9.51	5.05	-0.0524	0.0524
1.50×10^{-2}	0.1002	0.486	6.92	13.67	-0.0665	0.0665

Elde edilen verilere göre dört farklı DİODFA derişimleri için sırasıyla k_1 değerleri (3.75×10^{-3} , 7.50×10^{-3} , 1.125×10^{-2} ve 1.50×10^{-2} mol/L⁻¹) sırasıyla 2.32×10^{-2} , 4.94×10^{-2} , 7.29×10^{-2} ve 10.02×10^{-2} dak⁻¹ olarak bulunmuştur. DİODFA derişimi artıkça donör fazdan organik faza Mn⁺² iyonlarının ekstraksiyonda k_1 değerlerinin arttığı gözlenmiştir. Tablo 4.14'den görüldüğü üzere ligand taşıyıcı DİODFA derişiminin artmasıyla $t_{1/2}$ değerlerinde azalmanın R_m^{mak} , J_d^{mak} ve J_a^{mak} değerlerinde ise artmanın, olduğu gözlenmiştir.

k_2 değerlerinde ise düşük derişimde yüksek bir değerin olduğu DİODFA derişimi artıkça birbirine yakın değerlerde olduğu belirlenmiştir. Ekstraksiyon çalışmalarında kinetik veriler için orta hızda gerçekleşen reaksiyonlar önemli olduğundan optimum DİODFA derişiminin 7.50×10^{-3} M olarak kullanılmasının uygun olduğuna karar verilmiştir.

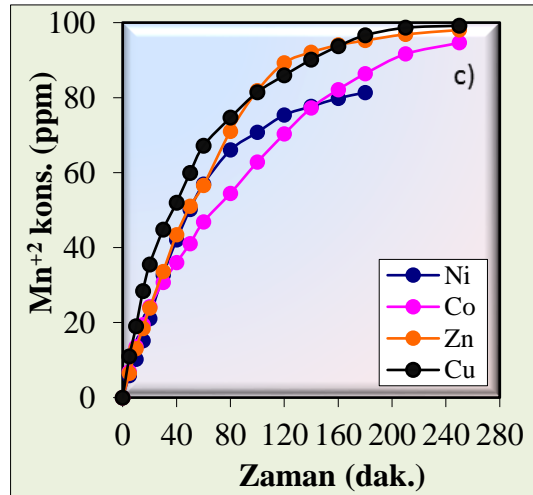
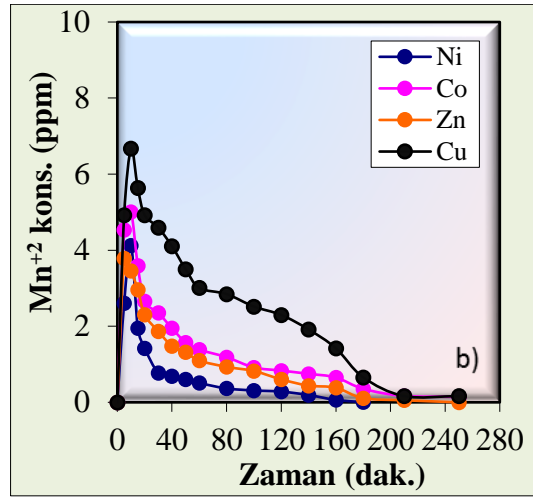
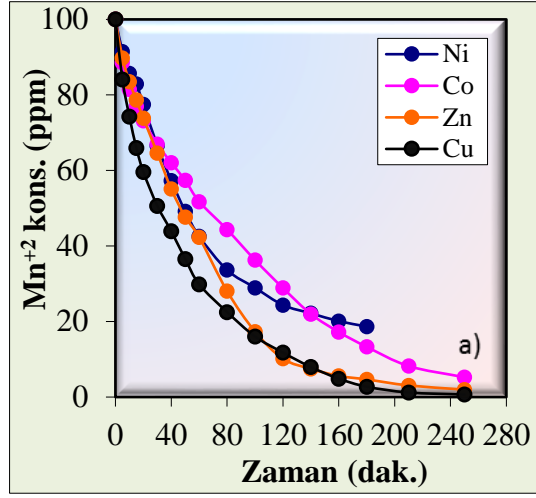
4.9 Farklı Metal İyonlarının Varlığında Mn(II) İyonlarının Seçimli Ekstraksiyonu

Mn(II) iyonlarının seçimli ekstraksiyonunu incelemek amacıyla; Ni(II)SO₄.6H₂O, Zn(II)SO₄.7H₂O, Co(II)SO₄.7H₂O, Cu(II)SO₄.5H₂O ve Zn(II)SO₄.7H₂O 'un stok çözeltileri hazırlanmış, donör fazda 100 mg/L Mn(II) çözeltisi yanında 50'er mg/L Ni(II), Co(II), Cu(II) ve Zn(II) olacak şekilde ayrı ayrı stok çözeltilerden eklenerek, donör faz hazırlanmıştır. Aynı ekstraksiyon sistemi şartlarında (donör faz ve akseptör faz hacmi 90 mL ve donör fazın pH değeri 7.00, akseptör faz 0.25 M HCl çözeltisi, organik faz hacmi 100 mL, derişimi 7.50×10^{-3} M DİODFA, sıcaklık 293.15K, peristaltik pompa hızı 50 mL/dk) deneyler gerçekleştirilmiştir.

Deneylerde değişen Mn(II) iyon derişimleri başlangıç anına göre belirlenen süreler sonunda donör ve akseptör fazlardan zaman zaman alınan numuneler spektrofotometrik olarak analiz edilmiştir. Aşağıda verilen Tablo 4.15’de donör fazda sadece Mn(II) iyonlarının bulunduğu deney sonuçları ve Mn(II) yanında 50 mg/L Ni(II), 50 mg/L Co(II), 50 mg/L Zn(II) ve 50 mg/L Cu(II) iyonlarının da bulunduğu deney sonuçları yan yana verilmiştir. Şekil 4.18’de bu deneyler için fazlardaki Mn(II) iyon derişimlerinin zamana karşı oluşturulan grafikleri ve Şekil 4.19’da ise bu deneylere ait ekstraksiyon kinetiğinin grafikleri verilmiştir.

Tablo 4.15: Farklı metal iyonlarının varlığında Mn(II) iyonlarının her üç fazdaki zamanla değişim değerleri

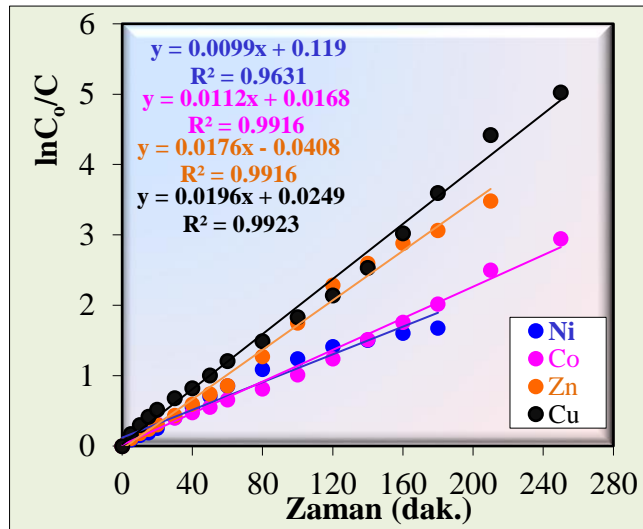
50 mg/L Ni varlığında Mn(II) iyonlarının derişim değerleri				50 mg/L Co varlığında Mn(II) iyonlarının derişim değerleri			
t (dak)	D (mg/L)	O (mg/L)	A (mg/L)	t (dak)	D (mg/L)	O (mg/L)	A (mg/L)
0	100	0.00	0.00	0	100	0.00	0.00
5	91.49	2.61	5.90	5	88.61	4.53	6.85
10	85.69	4.13	10.18	10	81.46	5.01	13.53
15	82.87	1.95	15.18	20	73.15	2.66	24.19
20	77.50	1.42	21.08	40	62.02	1.95	36.03
30	66.54	0.77	32.68	60	51.75	1.39	46.87
40	57.29	0.69	42.02	80	44.33	1.19	54.48
60	42.55	0.51	56.94	100	36.28	0.92	62.80
80	33.62	0.36	66.02	120	28.87	0.83	70.30
100	28.94	0.31	70.75	140	21.98	0.75	77.27
120	24.36	0.28	75.36	160	17.21	0.65	82.13
140	22.18	0.19	77.63	180	13.29	0.36	86.35
160	20.11	0.06	79.83	210	8.21	0.17	91.62
180	18.67	0.01	81.32	250	5.24	0.15	94.61
50 mg/L Zn varlığında Mn(II) iyonlarının derişim değerleri				50 mg/L Cu varlığında Mn(II) iyonlarının derişim değerleri			
t (dak)	D (mg/L)	O (mg/L)	A (mg/L)	t (dak)	D (mg/L)	O (mg/L)	A (mg/L)
0	100	0.00	0.00	0	100	0.00	0.00
5	89.80	3.78	6.42	5	84.07	4.93	11.00
10	83.49	3.46	13.06	10	74.27	6.68	19.05
20	73.83	2.30	23.86	20	59.61	4.93	35.47
40	55.07	1.48	43.44	40	43.90	4.11	52.00
60	42.29	1.10	56.61	60	29.83	3.01	67.16
80	28.03	0.93	71.04	80	22.50	2.85	74.66
100	17.33	0.82	81.84	100	16.04	2.52	81.44
120	10.15	0.60	89.25	120	11.77	2.30	85.93
140	7.46	0.44	92.10	140	7.94	1.92	90.15
160	5.60	0.38	94.02	160	4.87	1.42	93.71
210	3.07	0.05	96.87	210	1.20	0.16	98.63
250	1.97	0.00	98.03	250	0.66	0.16	99.18



Şekil 4.18: DİODFA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı metal derişimleri yanında Mn(II) iyonlarının zamnala üç fazdaki değişim grafiği. a) Donör faz b) Organik faz c) Akseptör faz.

Tablo 4.15 ve Şekil 4.18'dan görüldüğü üzere dör farklı metal iyonlarının varlığında Mn(II) iyonlarının ekstraksiyon verimleri sırasıyla %81.32, 94.61, 98.03 ve 99.18'dir. Donör fazda Mn(II) iyonlarının 50 mg/L Cu(II) iyonları ile birlikte çözelti ortamından akseptör faza taşınımında bu metal iyonundan etkilenmediği ve yüksek bir verimle ekstrakte edildiği gözlemlenmiştir. Diğer metal iyon olan Zn(II) iyonlarının varlığında ise çok az etkilendiği tespit edilmiştir.

Ni(II) ve Co(II) metal iyonlarının varlığında ise Mn(II) iyonlarının ekstraksiyon verimlerinde bir düşmenin olduğu, ekstraksiyon sürelerinde uzadığı görülmektedir. Dört farklı metal iyon için yapılan bu çalışmada seçimli olarak Mn(II) iyonlarının Cu(II) ve Zn(II) metal iyonlarının varlığında ekstrakte edilip, ikili bileşenlerden mangan iyonlarının ayrılabilceği ve taşıyıcı ligand olarak kullanılan DİODFA'nın Mn(II) iyonları için iyi bir taşıyıcı olduğu saptanmıştır. Optimum şartlarda Mn(II) iyonlarının ekstraksiyon geri alım verimleri ile karşılaştırıldığında da değerlerin birbirine yakın çıktığı ve sadece geri alım sürelerinin uzadığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.19: Organik DİODFA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı metal derişimleri yanında Mn(II) iyonlarının zamana göre lnCo/C değışim grafiği.

Her bir Ni(II), Co(II), Zn(II) ve Cu(II) iyonların 50 mg/L'lik çözelti varlığında ayrı ayrı yapılan Mn(II) iyonlarının seçimli ekstraksiyon çalışmasında reaksiyon hız sabitleri sırasıyla 9.90×10^{-3} , 1.12×10^{-2} , 1.76×10^{-2} ve $1.96 \times 10^{-2} \text{ dak}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Mn(II) iyonlarının donör fazdan zamanla azalan derişimlerinin zamana karşı lnCo/C değierlerinin elde edilen verilerle uyumlu olduğu gözlemlenmiştir. Sırasıyla Ni(II), Co(II), Zn(II) ve Cu(II)

iyonlarının varlığında elde edilen R^2 değerleri 0.9631, 0.9916, 0.9916, 0.9923 olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan diğer kinetik veriler Tablo 4.16’da verilmiştir.

Tablo 4.16: Sürekli seçimli ekstraksiyon çalışmalarında farklı metal iyonlarının varlığında Mn(II) iyonlarının ekstraksiyonda hesaplanan kinetik veriler.

Metal iyonu (50mg/L)	$k_1(\text{dak}^{-1})$	$k_2(\text{dak}^{-1})$	$t_{1/2}(\text{dak})$	$C_b^{mak}(\text{mg/L})$	$J_d^{mak}(\text{dak})$	$J_a^{mak}(\text{dak})$
Ni(II)	0.0099	0.310	70.00	4.49	-0.00884	-0.00884
Co(II)	0.0112	0.300	61.88	5.02	-0.00986	0.00986
Zn(II)	0.0176	0.656	39.37	3.78	-0.0161	0.0161
Cu(II)	0.0196	0.270	35.36	6.68	-0.0160	0.0160

Tablo 4.16’da elde edilen verilerden reaksiyon hız sabiti k_1 değerindeki atış sıralaması büyükten küçüğe doğru sırasıyla Cu(II)>Zn(II)>Co(II)>Ni(II) şeklinde gerçekleşmiştir. Reaksiyon hız sabiti k_2 değeri Ni(II), Co(II) ve Cu(II) değerleri birbirine yakın iken Zn(II) iyonlarının varlığında ise bu durum iki kat kadar büyük bir değerde olduğu gözlenmiştir. Diğer metal iyonlarının varlığında Mn(II) iyonlarının ekstraksiyonunda yarılanma sürelerinde ise k_1 değerlerinin aksine azalmanın olduğu, C_b^{mak} değerlerinde de değişikliklerin olduğu hesaplamalardan tespit edilmiştir. Organik fazda Mn(II) iyonlarının yanında çalışılan her bir metalin bir miktar akseptör faza taşındığını ve bu metal iyonlarının kinetik parametreleride etkilediği söylenebilir. Deneysel işlemlerin sonunda akseptör fazdan alınan çözelti içindeki metal iyonlarının derişimlerini Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS) ile analizi gerçekleştirilerek, ÇDSM sistemimizde DİODFA taşıyıcı ile akseptör faza seçimli olarak Mn(II) iyonlarının taşınımına ait veriler elde edilmiştir. Çalışılan her bir metal iyonu için akseptör faza geçen miktarlar Tablo 4.20’de verilmiştir. Deneysel verilerden Mn(II) iyonların yanında akseptör faza geçen metal iyonlarının derişimi büyükten küçüğe doğru sırasıyla Co(II)>Zn(II)>Ni(II)>Cu(II) olduğu gözlenmiştir. Nikel ve bakır iyonlarının varlığında mangan iyonlarının seçimli olarak ekstrakte edilebildiği Tablo 4.20’de görülmektedir. ÇDSM sistemimizde TEA ve DİODFA taşıyıcı ligand kullanarak, Mn(II) iyonlarının ekstraksiyonunda belirlenen parametrelerde kobalt ve çinkonun ekstraksiyon verim değerleri yüksek çıkması kullanılan taşıyıcının bu metaller üzerinde de etkili olduğu bulunmuştur. Aynı parametreler kullanılarak, Co(II) iyonlarının ÇDSM sistemi ve taşıyıcı ligandlarla yüksek bir verimle ekstraksiyonunda kullanılabileceği tespit edilmiştir. Cobalt(II) iyonlarının TEA ve DİODFA varlığında donör fazdan organik

faza geçtiğinde Co(III) iyonlarına yükseltgenmesi ve organik fazdan tekrar akseptör fazın asidik ortamında indirgenmesi şeklinde ekstraksiyonun gerçekleştiği düşünülebilir. Bu durumun tespiti için Mn(II) iyonları olmadan sadece Co(II) iyonları için deneysel işlemler yapıldığında belirlenebilir.

Sonuç olarak, Mn(II) iyonlarının diğer metal iyonlarının varlığında seçimli ekstraksiyonunda Ni(II) ve Cu(II) iyonları için optimum şartlarda seçimli olarak ekstrakte edilebileceği bulunmuştur.

Tablo 4.17: Donör fazdan akseptör faza Mn(II) iyonları ile birlikte geçen metal iyonlarının miktarlarına ait veriler

Metal iyonu	Donör Fazdaki Kons. (mg/L)	Akseptör Fazdaki Kons. (mg/L)	Akseptör faza geri alım verimi, %
Ni(II)	50	0.95	1.90
Co(II)	50	41.05	82.10
Zn(II)	50	21.50	43.00
Cu(II)	50	0.41	0.82

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

ÇDSM ile sulu çözeltilerden Mn^{+2} iyonlarının ayrılmasına ve geri kazanılmasına yönelik tekrarlanabilir, hızlı ve yüksek verimli çalışmaların yapılması endüstride önem taşımaktadır.

İncelenen her bir parametrede donör fazda belirlenen zamanla azalan Mn^{+2} iyonlarının derişimleri kullanılarak, zamana karşı $\ln(C_o/C_e)$ değişim grafikleri çizilmiş ve reaksiyon hız sabiti değerleri(k_1) değerleri bulunmuştur. Ayrıca incelenen her bir parametrede kinetik veriler hesaplanarak optimum şartlar belirlenmiştir.

Sonuç olarak; ÇDSM sistemi ile DİODFA ligandının $Mn(II)$ iyonlarının taşınım ve geri kazanımında etkili bir taşıyıcı ligant olduğu bulunmuştur. Ayrıca ağır metallerin ayrılması ve saflaştırılması işlemlerinde ÇDSM yönteminin diğer yöntemlere göre daha ekonomik, modüler ve basit sistem olduğu, optimum şartlarda kısa sürede metal iyonlarının geri kazanılmasında kullanılacak sistem olduğu belirlenmiştir. Yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar özet halinde önerilerle birlikte aşağıda verilmiştir. ÇDSMS sistemi ile gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda, taşıyıcı ligant seçimi için literatürlerde sıkça karşılaşılan taşıyıcı ligand türleri öncelikli olarak kullanılmıştır. Deneylere başlanmadan önce farklı organik ligant türleri için kesikli olarak yapılan ön çalışmalar sonucu taşıyıcı olarak DİODFA belirlenmiştir. ÇDSMS sistemi ile çalışmalar esnasında belirli sürelerle TEA çözeltisi eklenmiş ayrıca hem donör fazdan hem de akseptör fazdan sulu çözeltiler alınarak bunlar UV Spektrofotometresi ile kolorimetrik olarak tayin edilmiştir. $Mn(II)$ iyonları için optimum sıcaklık, akseptör türü, akseptör derişimi, donör pH ve ligant derişimi etkileri belirlendikten sonra, diğer ağır metallerin ortamında yarışmalı olarak ekstraksiyona tabi tutulmuştur.

Çalışmaların ilk bölümünde (ÇDSMS) sisteminde, akseptör faz olarak kullanılan H_2SO_4 çözelti derişiminin etkisinin belirlenmesinde diğer parametreler sabit tutulmuştur. Donör ve akseptör faz hacimleri 90 mL, donör faz pH değerleri 7.00, organik faz hacmi 100mL, organik fazdaki DİODFA derişimi 3.75×10^{-3} mol/L,

peristaltik pompanın çözelti aktarım hızı 50 mL/dk ve sıcaklık 298.15 K'de. Akseptör fazda farklı H₂SO₄ derişimleri kullanılarak, gerçekleştirilen deneylerden elde edilen veriler tüm derişimler (0.125, 0.250, 0.500, 0.750, 1.00 ve 1.50 M) için sırasıyla (99.93, 99.80, 99.80, 99.54, 99.87 ve 99.14) olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre Mn(II) iyonlarının geri alım süreleri 120 ve 160 dk arasında değişmiş olup veriminin >%99 üzerinde çıkması akseptör fazda kullanılan H₂SO₄ derişiminin yüksek konsantrasyonlarda da çalışılabilceği görülmektedir. Akseptör fazla kullanılan altı farklı H₂SO₄ derişimleri için k_1 değerleri sırasıyla 2.43×10^{-2} , 3.83×10^{-2} , 7.56×10^{-2} , 5.66×10^{-2} , 9.91×10^{-2} ve 2.78×10^{-2} mol/L olarak bulunmuştur. Yüksek derişimde taşınımın hızlı olmasına bağlı sistemdeki köpürme problemlerinde beraberinde getirdiği için çalışmaları olumsuz yönde etkilemektedir. Ayrıca veriminde daha yüksek olmasından düşük derişimlerde çalışılmasına karar verilmiştir.

Akseptör faz olarak kullanılan HCl çözelti derişiminin etkisinin belirlenmesinde diğer parametreler sabit tutulmuştur. Donör ve akseptör faz hacimleri 90 mL, donör faz pH değerleri 7.00, organik faz hacmi 100mL, organik fazdaki DİODFA derişimi 3.75×10^{-3} mol/L, peristaltik pompanın çözelti aktarım hızı 50 mL/dk ve sıcaklık 298.15 K'de. akseptör fazda farklı HCl derişimleri kullanılarak, gerçekleştirilen deneylerden elde edilen veriler tüm derişimler (0.125, 0.250, 0.500, 0.750 ve 1.00 M) için sırasıyla (%98.29, 98.20, 98.26, 98.33 ve 95.44) olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre Mn(II) iyonlarının geri alımı donör fazdan akseptör faza geçiş süresi HCl konsantrasyonu artıkça azalmış ayrıca geri alım süreleri 140 ve 160 dk arasında değişmiş olup veriminin >%95 üzerinde çıkması akseptör fazda kullanılan HCl derişiminin yüksek konsantrasyonlarda da çalışılabilceği görülmektedir. Akseptör fazla kullanılan beş farklı HCl derişimleri (0.125, 0.250, 0.500, 0.750 ve 1.00 M) için k_1 değerleri sırasıyla 3.61×10^{-2} , 4.46×10^{-2} , 4.66×10^{-2} , 4.02×10^{-2} ve 0.442×10^{-2} mol/L olarak bulunmuştur. Yüksek derişimde taşınımın hızlı olmasına bağlı sistemdeki köpürme problemlerinde beraberinde getirdiği için çalışmaları olumsuz yönde etkilemektedir. H₂SO₄ ile yapılan çalışmalarda donör faza asit taşınımından kaynaklı tampon çözeltinin pH'ında bozulmalar meydana gelmektedir, bu durum HCl çözeltisinde daha az görülmüştür. Ayrıca HCl çözeltisi ile yapılan çalışmalar gösteriyor ki H₂SO₄ ile yapılan çalışmalardan daha avantajlıdır

bundan dolayı sonraki deneysel çalışmalara düşük derişimli HCl çözeltisi ile devam edilmesine karar verilmiştir.

Ortam sıcaklığının etkisi incelenirken sıcaklık (288.15, 293.15, 298.15 ve 303.15 K) değiştirilip diğer koşullar donör ve akseptör faz hacimleri 90 mL, donör faz pH değerleri 7.00, organik faz hacmi 100 mL, organik fazdaki DİODFA derişimi 3.75×10^{-3} mol/L, peristaltik pompanın çözelti aktarım hızı 50 mL/dk sabit tutulmuştur. Çalışılan dört sıcaklık için Mn(II) iyonlarının donör fazdan akseptör faza transport verimleri sırasıyla 99.93, 99.74, 99.60 ve %99.87 olarak bulunmuştur. DİODFAorganik ligandı ile yapılan sıcaklık çalışmalarında reaksiyon hız sabiti değerleri, değişen sıcaklıklarda (288.15, 293.15, 298.15 ve 303.15 K) sırasıyla; 1.97×10^{-2} , 2.40×10^{-2} , 2.35×10^{-2} ve 3.71×10^{-2} mol/L⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Artan sıcaklık, organik damlacıkların her iki fazdan geçiş süresini ve temas süresini azalmakta olduğundan geri alım verimlerinde çok az artışa aynı zamanda geri alım sürelerinde ise bir miktar artışa neden olmaktadır. ÇDSMS sistemimizde düşük sıcaklıklarda çalışıldığında köpürme problemini de beraberinde getirmektedir. Köpürme olayı arttığında sistem durdurulmuş ve fazların birbirinden ayrılması için bir süre beklenilmiştir. Bu süre içinde fazlar birbiriyle halen temasta olduğu için ekstraksiyon devam etmekte ve bu da deney sonuçlarımızı olumsuz yönde etkilemiştir. Mn(II) ekstraksiyonu için optimum sıcaklık 298.15 K'dir. Bu sıcaklıkta çalışılarak hem sağlıklı veriler elde edilir hem reaktör çalışma süresi ve maliyet düşer.

pH etkisi incelenirken donör faz için farklı üç (pH 6, pH 7 ve pH 8) de akseptör faz için 0.250 M'lık HCl hazırlanıp, diğer parametreler sabit tutulmuştur. Bu çalışmada donör ortam pH'ının etkisini incelemek için donör, akseptör faz hacimleri 90 mL, organik faz ise 100 mL, Mn(II) iyonlarının fazlar arası ekstraksiyon çalışmaları yapılmıştır. Organik fazdaki DİODFA derişimi 3.75×10^{-3} mol/L ve peristaltik pompanın çözelti aktarım hızı 50 mL/dk olarak ayarlanmıştır. Bu çalışmada pH 9 de çalışılmamasının sebebi elde edilen verilerin sağlıklı olmasıdır ayrıca pH 9 da Mn(II) iyonları çökelme yaparak taşınma işlemini olumsuz kılmaktadır. Ayrıca daha düşük pH larda çalışıldığında ekstraksiyon süresi fazla uzamıştır, sistemde bir takım problemlere yol açmış ve tutarsız sonuçlar vermiştir. Daha önceden yapılan ön denemelerde en olumlu sonuçlar pH 7 civarlarında elde

edilmiştir. Elde edilen verilere göre çalışılan üç farklı pH (6-7-8) için Mn (II) iyonlarının donör fazdan akseptör faza transport verimleri sırasıyla %98.44, 98.39 ve 98.58 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre 3.75×10^{-3} M'lık DİODFA ile sürekli ekstraksiyon sisteminde geri alım verimleri tüm pH'lar için >%98 olarak elde edilmiştir. Yapılan çalışmalarda reaksiyon hız sabiti değerleri k_1 sırasıyla pH 6, 7 ve 8 için 2.76×10^{-2} , 4.46×10^{-2} ve $1.89 \times 10^{-2} \text{dk}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Yapılan deneysel çalışmalar gösteriyor ki Mn(II) iyonlarının taşınmasında pH oldukça büyük önem teşkil etmektedir ve çalışmalar için en uygun pH 7 olduğuna karar verilmiştir.

Mn(II) iyonlarının taşınmasında farklı ligant derişiminin etkisi incelenirken; donör, akseptör faz hacimleri 90 mL, organik faz ise 100 mL, donör faz başlangıç Mn(II) iyonu derişimi 100 mg/L, pH değeri 7.00 (Donör faz derişimi pH'ı 7.00'a tamponlanmıştır), ortam sıcaklığı 293.15 K ve peristaltik pompanın çözelti aktarım hızı 50 mL/dk olacak şekilde ayarlanarak çalışılmıştır. Organik fazdaki DİODFA derişimi ise $3.75 \times 10^{-3} \text{mol/L}$, $7.50 \times 10^{-3} \text{mol/L}$, $1.13 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ ve $1.50 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ olarak ayarlanmıştır. Dört farklı ligant derişimi kullanılarak, gerçekleştirilen deneylerde verimler sırasıyla (%99.11, %98.39, %96.28 ve %98.93) olarak bulunmuştur. Mn(II) iyonlarının geri alım süreleri 100 ve 180 dk arasında değişmiş olup veriminin >%96 üzerinde çıkması taşıyıcı ligant derişiminin ekstraksiyon süresi üzerinde ne kadar etkili olduğunu açıkça göstermektedir. En küçük kareler metodu kullanarak elde edilen bu doğruların R^2 değerleri bire oldukça yakındır. R^2 değerinin bire çok yakın olması elde edilen verilerin birbiriyle uyumlu olduğunu ve değişkenler arasında tam bir doğrusal ilişkinin var olduğunu göstermektedir. Her ne kadar yüksek derişimde taşınma işlemi hızlı gerçekleşse de bu durum kinetik verilerin incelenmesi için uygun değildir. Bu yüzden $3.75 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ DİODFA derişimi ile çalışılmasına karar verilmiştir.

Mn(II) iyonlarının seçimli ekstraksiyonunu incelenirken; donör, akseptör faz hacimleri 90 mL, organik faz ise 100 mL, donör faz başlangıç Mn(II) iyonu derişimi 100 mg/L, pH değeri 7.00 (Donör faz derişimi pH'ı 7.00'a tamponlanmıştır), ortam sıcaklığı 293.15 K ve peristaltik pompanın çözelti aktarım hızı 50 mL/dk olacak şekilde ayarlanarak çalışılmıştır. Donör fazda 100 mg/L Mn(II) iyonları yanında 50'şer mg/L'lik, Ni(II)SO₄.6H₂O, Zn(II)SO₄.7H₂O, Co(II)SO₄.7H₂O, Cu(II)SO₄.5H₂O ve Zn(II)SO₄.7H₂O çözeltileri ile yarışmalı ekstraksiyon

gerçekleştirilmiştir. Mn(II) iyonlarının donör fazdan akseptör faza transportunda ekstraksiyon verimleri diğer metallerin yokluğunda ve varlığında sırasıyla >%98.00 ve >%81.31 olarak bulunmuş, Co(II), Zn(II) ve Cu(II) iyonlarının varlığında Mn(II) iyonlarının geri alım verimlerinin çok değişmediği gözlenmiştir.

Deneysel işlemlerin sonunda akseptör faza Mn(II) iyonları ile birlikte diğer metal iyonlarının derişimleri tespit edilmiş ve akseptör faza ekstrakte olan metal iyonlarının derişimi büyükten küçüğe doğru sırasıyla Co(II)>Zn(II)>Ni(II)>Cu(II) olduğu bulunmuştur. Mn(II) iyonlarının diğer metal iyonlarının varlığında seçimli ekstraksiyonunda Ni(II) ve Cu(II) iyonları için optimum şartlarda seçimli olarak ekstrakte edilebileceği fakat Zn(II) ve Co(II) iyonlarının varlığında ise seçimli olmadığı tespit edilmiştir. Mn(II) iyonları için belirlenen optimum koşullarda Co(II) ve Zn(II) iyonlarının ÇDSM sistemi ve taşıyıcı ligandlarla (TEA ve DİODFA) yüksek bir verimle ekstraksiyonunda kullanılabileceği tespit edilmiştir. Sonraki çalışmalarda bu metal iyonlarının ekstraksiyon çalışmalarında TEA ve DİODFA taşıyıcı ligantlar kullanılarak optimum şartların yanında taşınımın mekanizmaları belirlenebilir.

6. KAYNAKLAR

Alguacil, F.J., "Facilitated transport and separation of manganese and cobalt by a supported liquid membrane using DP-8R as a mobile carrier", *Hydrometallurgy*, 65(1), (2002).

Aly, M.H., Ismael, I.S. and Bondioli, F. "Synthesis of coloured ceramic pigments by using chromite and manganese ores mixtures", *Cerâmica*, 56, 156-161, (2010)

Ash, R., Barrer, R.M. and Pope, C.G. "Flow of Adsorbable Gases and Vapours in Microporous Medium", *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 271, 19 (1963).

Batchu, N.K, Sonu, C.H., Lee, M.S. "Solvent extraction equilibrium and modeling studies of manganese from sulfate solutions by a mixture of Cyanex 301 and TBP", *Hydrometallurgy*, 144-145, 1-6, (2014).

Balkaya, T. "Çok Damlacıklı Sıvı Membran İle Dikromat İyonu Ekstraksiyonunun İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Denizli, (2017).

Barrer, R.M. and Gabor, T. "Sorption and Diffusion of Simple Gases in Silica-Aluminum Cracking Catalyst", *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 265, 267 (1960).

Bierenbaum, H.S. Isaacson, R.B., Druin M.L. and Plovan, S.G. "Microporous Polymeric Films", *Ind. Eng. Chem. Proc. Res. Dev.* 13, 2 (1974).

Beaver, "Method of Production Porous Hollow Silica-rich Fibers", US Patent 4,778,499, October, (1988).

Bierenbaum, H.S., Isaacson, R.B., Druin, M.L. and Plovan, S.G. "Microporous Polymeric Films", *Ind. Eng. Chem. Proc. Res. Dev.* 13, 2 (1974).

Bhave, R.R. (ed.), *Inorganic Membranes: Synthesis Characterization and Applications*, Chapman Hall, New York, (1991).

Björkegren S., Karimi R. F., Martinelli A., Jayakumar N. J., Hashim M. A., A “New Emulsion Liquid Membrane Based on a Palm Oil for the Extraction of Heavy Metals”, *Membranes*, 5(2), 168-179, (2015).

Bjorklund, G., Aaseth, J., Skalny, A.V., Suliburska, J., Skalnaya, M.G., Nikoronov, A.a. and Tikov, A.A. “Interactions of iron with manganese, zinc, chromium, and selenium as related to prophylaxis and treatment of iron deficiency”, *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*,41, 41-53,(2017).

Boyadzhiev, L., "Membran Separation-Liquid Membranes"(22 August 2018), <https://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/liquid-membranes>, (2000).

Bukhari, N., Chaudry, M. A., Mazha, M., "Cobalt(II) transport through triethanolamine–cyclohexanone supported liquid membranes", *Journal of Membrane Science*, 234 ,157–165, (2004).

Cadotte, J.E. “Evaluation of Composite Reverse Osmosis Membrane, in Materials Science of Synthetic Membranes”, D.R. Lloyd (ed.), ACS Symposium Series Number 269, American Chemical Society, Washington, DC, (1985).

Chang, S.H. “Types of bulk liquid membrane and its membrane resistance in heavy metal removal and recovery from wastewater”, *Journal Desalination and Water Treatment*, 57(42), 19785–19793, (2016).

Copyright ChemicalBook, "diisooctylphosphinic acid basic information", (14August2018),

https://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB0502599_EN.htm, (2017).

Devi, N.B., Nathsarma, K.C., Chakravorty, V., "Extraction and separation of Mn(II) and Zn(II) from sulphate solutions by sodium salt of Cyanex 272", *Hydrometallurgy*, 45(1-2), 169-179, (1997).

Donat, R., Durmaz, O., Cetişli, H., Transportation and kinetic analysis of Mo(VI) ions through a MDLM system containing TNOA as carrier, *Journal of Hazardous Materials*, 294, 17-26, (2015).

Durmaz, N., "Sıvı Membran Tekniği ile Bazı Ağır Metal İyonlarının Eksraksiyonlarının İncelenmesi", Doktora Tezi, *Pamukkale Üniversitesi FenBilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Denizli, (2016).

Dressel, W.M. and Kenworthy, H. "Thermal Behaviour of Manganese Minerals in Controlled Atmospheres", U. S. B. M.. Rep., no. 576, p.35, (1961).

Erdem, K., "Production of manganese sulfate solution, used in production of electrolytic manganese by use of high carbon ferromanganese leaching and process optimization ", Master, *Metallurgical Engineering*, İstanbul, (2013).

Erden, K.E., "Sıvı Membran Tekniği İle Uranyum İyonlarının Farklı Taşıyıcı Ligandlarla Seçimli Ekstraksiyonunun incelenmesi", Doktora Tezi, *Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Nükleer Bilimler Ana Bilim Dalı, Denizli, (2013).

Ersoz, M., "Transport of mercury through liquid membranes containing calixarene carriers", *Advances in Colloid and Interface Science*, 134-135, 96-104, (2007).

Flaschka, H.A., Hornstein, "Determination of manganese with triethanolamine and o- tolidine by conventional and long path photometry", *Analytica Chimica Acta*, 100, 469-477, (1978).

Fleitlikh, I.Y., Grigorieva, N.A., Nikiforava, L.K., Pavlenko, N.I., Maksimov, N.G."Manganese extraction with mixtures of bis(2,4,4-trimethylpentyl)dithiophosphinic acid and trioctyl phosphine oxide", *Separation Science and Technology*, 52(9), 1521-1530, (2017).

Francis, P.S. "Fabrication and Evaluation of New Ultrathin Reverse Osmosis Membranes", Offices of Saline Water Report, NTIS# PB-177083 (February, 1966).

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

Granado-Castro, M.D., Casanueva-Marengo, M.J., Galindo-Raino, M.D., Mai, H.E., Diaz-de-Alba, M., "A separation and preconcentration process for metal speciation using a liquid membrane: A case study for iron speciation in seawater", *Marine Chemistry*, 198, 56-63, (2018).

Gürel, L., Altas, L., Büyükgüngör, H., "Removal of lead from wastewater using emulsion liquid membrane technique", *Environ. Eng. Sci.*, 22, 411-420, (2005).

Güy, N., "Sıvı Membran Tekniği ile Bazı Metal İyonlarının Ekstraksiyonu", Yüksek Lisans Tezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Denizli, (2009).

Hahn, W.C. and Muan, A. "Studies in the systems Mn-O: The Mn_2O_3 - Mn_3O_4 and Mn_3O - MnO Equilibria", *Amer. J. Sci.*, 258, 66-78, (1960).

Hayashi, J., Mizuta, H., Yamamoto, M., Kusakabe, K. and Morooka, S. "Pore Size Control of Carbonized BPDA-pp_ODA Polyimide Membrane by Chemical Vapor Deposition of Carbon", *J. Membr. Sci.* 124, 243 (1997).

Hem, J.D. "Chemical Equilibria Affecting The Behavior of Manganese in Natural Water", *Hydrological Sciences Journal*, 30-37, (1963).

İleri Endüstriyel Bilim ve Teknoloji Ulusal Enstitüsü Derin Jeolojik Ortamlar Araştırma Merkezi Naoto TAKENO, Japonya Açık Dosya Raporu No.419, "Eh-pH diyagramlarının atlası.

Jaffe, E. *Ann. Chim. Appl.*, 41, 397, (1951).

Juang, R-S., Kao, H-C., Wu, W-H., "Analysis of liquid membrane extraction of binary Zn(II) and Cd(II) from chloride media with Aliquat 336 based on thermodynamic equilibrium models", *Journal of Membran Science*, 228(2), 169-177, (2004).

Juholin, P., "Hybrid membrane processes in industrial water treatment, separation and recovery of inorganic compounds", Thesis of the Doctoral, *University of Oulu Graduate School*; University of Oulu, Faculty of Technology Acta Univ. Oul, Oulu, (2016).

Jönsson, J.A., Mathiasson, L. "Supported liquid membrane technique for sample preparation and enrichment in environmental and biological analysis", *Trends Analytical Chemistry*, 11, 106-114, (1992).

Jusoh, N., Othman, N., Nasruddin, N.A., "Emulsion liquid membrane technology in organic acid purification", *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 20(2), 436-443, (2016).

Kamran Haghghi, Irannajad, M., Fortuny, A., Sastre, A.M. "Mathematical modeling on non-dispersive extraction of germanium from aqueous solutions using Aliquat 336", *Water Sci. Technol*, 78(12), 2489-2499, (2018).

Karin, T., Mills, P.B., Clayton, P.T. "Chapter Twelve - Manganese and the Brain, *International Review Neurobiology*, 110, 277-312, (2013).

Kasaini, H., Nakashio, F., Goto, M., "Application of emulsion liquid membranes to recover cobalt ions from a dual-component sulphate solution containing nickel ions", *Journal of Membran Science*, 146(2), 159-168, (1998).

Kaur, A., Vohra, D.K., "Study of bulk liquid membrane as a separation technique to recover acetic and propionic acids from dilute solutions", *Indian Journal of Chemical Technology*, 17, 133-138, (2010).

Keizer, K., Uhlhorn, R.J.R. and Burggraaf, T.J. "Gas Separation Using Inorganic Membranes, in *Membrane Separation Technology, Principles and Applications*", R.D. Nobeland S.A. Stern (eds), Elsevier, Amsterdam, pp. 553–584 (1995).

Kesting, R.E. *Synthetic Polymeric Membranes: A Structural Perspective*. Wiley Interscience: New York, NY, (1985).

Kislik, S.V., "Liquid membranes: principles and applications in chemical separations and wastewater treatment". First Ed., Elsevier, UK, (2010).

Kislik, V.S. "Application of Liquid Membranes in Waste Water Treatment", (ed: R.Tandlich), *Liquid Membranes*, Amsterdam: Elsevier, 357-400, (2010).

Kislik, V.S. "Introduction, General Description, Definitions, and Classification. Overview", (ed: V.S. Kislik), *Liquid Membranes*, Amsterdam: Elsevier, 1-14, (2010).

Kislik, V., Eyal, A. Hybrid liquid membrane (HLM) and supported liquid membrane (SLM) based transport of titanium(IV) , *J. Membr. Sci.*, 111, 273-281, (1996).

Kislik, V., Eyal, A. Hybrid liquid membrane (HLM) system in separation Technologies , *J. Membr. Sci.*, 111, 259-272, (1996).

Kolf, E.J., Berk, H.T. The Artificial Kidney: A Dialyzer with Great Area, *Acta Med. Scand.*, 117, 121 (1944)

Kor, G.J.W. "Thermal Decomposition of Mn_2O_3 and the reduction of Mn_3O_4 by C and CO", *Metallurgical Transaction B.*, 9B, 307-311, (1978).

Koresh, J.E. and Soffer, "A. Molecular Sieve Carbon Selective Membrane", *Sep. Sci. Technol.*, 18, 723 (1983).

Kumar, S. "Spectroscopy of Organic Compounds", (30.08.2018), <http://nsdl.niscair.res.in/jspui/bitstream/123456789/793/1/spectroscopy%20of%20organic%20compounds.pdf>, (26.10.2006).

Laki, S., Shamsabadi, A.A., Kagari, A., "Comparative solvent extraction study of silver(I) by MEHPA and Cyanex 302 as acidic extractants in a new industrial diluent (MIPS)", *Hydrometallurgy*, 160, 38-46, (2016).

Lazarova, Z, and Boyadzhiev L., "Kinetic aspects of copper (II) transport across liquid membrane containing LIX-860 as a carrier", *Journal Membrane Science*, 78(3), 239–245, (1993).

Li, N.N. "Permeation through liquid surfactant membranes," *AIChE Journal*, 17, 459-463, (1969).

Li, N.N. "Separating hydrocarbons with liquid membranes", US Patent 3,410,794, (1968).

Liu, K.-J., Chlanda, F.P. and Nagasubramanian, K.J. "Use of Biopolar Membranes for Generation of Acid and Base: An Engineering and Economical Analysis", *J. Membr. Sci.*, 109, (1977).

Loeb, S., Sourirajan S. "Sea water Demineralization by Means of an Osmotic Membrane, in Saline Water Conversion-II", Washington, DC, pp 117-132, (1963).

Lopatin, G. Yen, L.Y. and Rogers, R.R. "Microporous Membranes from Polypropylene", US Patent 4,874,567 (October, 1989).

Ma, H., Kökkılıç, O., Water, K.E., "The use of the emulsion liquid membrane technique to remove copper ions from aqueous systems using statistical experimental design", *Minerals Engineering*, 107, 88-99, (2016).

Mahon, H.I. "Permeability Separatory Apparatus, Permeability Separatory Membrane Element, Method of Making the Same and Process Utilizing the Same", US Patent, 3,228,876 (January, 1966).

Malon, R.F. and Cruse, C.A. "Anisotropic Gas Separation Membranes Having Improved Strength", US Patent 5,013,767 (May, 1991).

Marienfeld, C.J. and Collins M. "Ebb and flow of manganese: a possible pathogenic factor in birth defects, cancer and heart disease", *Trace Subst Environ Health*, 15, 3-20, (1981).

Matson, S. L., Lee E. K., Friesen, D. T., Kelly, D. J., US Patent 4,737,166, (1988).

McBride, R.B. and McKinley, D.L. "A New Hydrogen Recovery Route", *Chem. Eng. Prog.*, 61, 81 (1965).

Moch, Jr I., "Hollow Fiber Membranes, in Encyclopedia of Chemical Technology", 4th Edn, John Wiley-InterScience Publishing, New York, Vol. 13, p. 312 (1995).

Mohammed, A.A., Hussein, M.A., Albdiri, A.D.Z., "Application of Bulk Liquid Membrane Technique for Cadmium Extraction from Aqueous Solution", *Arabian Journal for Science and Engineering* ', 1-8, (2018).

Mohammed, A.A., Hussein, M.A., "Transport of Pb(II) through bulk liquid membrane containing tri-n-butyl phosphate as a carrier", *Association of Arab Universities Journal of Engineering Sciences*, 25, 2, 65-79, (2018).

Mohammed, A.A., Saoud, A.A., "Chromium (III) removal from aqueous solution applying bulk liquid membrane using tri-n-butyl phosphate (TBP) as a mobile carrier", *Association of Arab Universities Journal of Engineering Sciences*, 25(1), 23-35, (2018).

Molinari, R., Poerio, T., Argurio, P., "Selective removal of Cu²⁺ versus Ni²⁺, Zn²⁺ and Mn²⁺ by using a new carrier in a supported liquid membrane", *Journal of Membran Science*, 280(1-2), 470-477, (2006).

Noah, N.F.M., Jusoh, N., Othman, N., Sulaiman, R.N.R., Parker, N.A.M.K., "Development of stable green emulsion liquid membrane process via liquid-liquid extraction to treat real chromium from rinse electroplating wastewater", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 66, 231-241, (2018).

Outram, J.G., Couperthwaite, S.J., Millar, G.J., "Enhanced removal of high Mn(II) and minor heavy metals from acid mine drainage using tunnelled manganese oxides", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(2), 3249-3261, (2018).

Owen, T., "Fundamentals of modern UV-visible spectroscopy", 5980-1397E, Germany, 1-17, (2000).

Pakarinen, J., "Recovery and refining of manganese as by-product from hydrometallurgical processes", Thesis for the degree of doctor of science, *Lappeenranta University of Technology*, Lappeenranta, (2011).

Parhi, P.K., Das, N.N., Sarangi, K., "Extraction of cadmium from dilute solution using supported liquid membrane", *Journal of Hazardous Materials*, 172(2-3), 773-779, (2009).

Parhi, P.K. "Supported Liquid Membrane Principle and Its Practices: A Short Review", *Journal of Chemistry*. Article ID 618236, 11 pages, (2013).

Pawar, R.B., Padgaonkar, S.B., Sawart, A.D., "Extraction and separation of Mn(II) and Zn(II) from sulphate solutions by sodium salt of Cyanex 272", *Indian Journal of Chemical Technology*, 8, 200-203, (2001).

Pinsino, A., Roccheri, M.C., Costa, C., Matranga, V. "Manganese interferes with calcium, perturbs ERK signaling, and produces embryos with no skeleton", *Toxicol Sci.*, 123, 217-230, (2011).

Pirisi, R. *Ann. chim.*, 44, 59, (1954).

Pospiech, B., Walkowiak, W., Wozniak, M. J. "Application of TBP in selective removal of Iron (III) in solvent extraction and transport through polymer inclusion membranes processes", *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 39, 89, (2005).

Raji, M., Abolghasemi, H., Safdari, J., Kargari, A., "Selective extraction of dysprosium from acidic solutions containing dysprosium and neodymium through emulsion liquid membrane by Cyanex 572 as carrier", *Journal of Molecular Liquids*, 254, 108-119, (2018).

Rao M.B. and Sircar, S. "Nanoporous Carbon Membranes for Separation of Gas Mixtures by Selective Surface Flow", *J. Membr. Sci.*, 85, 253 (1993).

Rehman, S., Akhtar, G., Chaudry, M.A., Bukhari, N., Najeebullah, Ali, N., "Mn(VII) ions transport by triethanolamine cyclohexanone based supported liquid membrane and recovery of Mn(II) ions from discharged zinc carbon dry battery cell", *Journal of Membran Science*, 336(1-2), 125-131, (2011).

Riley, R.L., Lonsdale, H.K. Lyons, C.R. and Merten, U. "Preparation of Ultrathin Reverse Osmosis Membranes and the Attainment of Theoretical Salt Rejection", *J. Appl. Polym. Sci.* 11, 2143 (1967).

Roman M.F., Bringas, E., Ibanez, R., Ortiz, I., "Liquid membrane technology: fundamentals and review of its application", *J. Chem Technol. Biotechnol.*, 2-10, (2009).

Sadyrbaeva, T.Z., "Hybrid liquid membrane - Electrodialysis process for extraction of manganese(II)", *Desalination*, 274(1-3), 220-225, (2011).

Safavi, A., Shams, E., "Selective and efficient transport of Hg(II) through bulk liquid membrane using methyl red as carrier", *Journal of Membran Science*, 144(1-2), 37-43, (1998).

Sarala, T.D. and Vidya, V.M. "Ambient concentration of suspended particulate matter and manganese in urban area of Madurai City", *Journal of Research in Biology*, 2(1), 1-6, (2012).

Schlosser, S. and Marták J. "Separation of Mixtures by Ptraction or Membrane-Based solvent extraction and New Extractant", *Membrany Teoria I Praktyka Zeszyt III*, 123-152, (2009).

Sato, T. "Thermal decomposition of the solvent-extracted metal complexes with high molecular weight amines", *Thermochimica Acta*, 100(1) 119-148, (1986)

Saito, T. "Selective transport of alkali and alkaline earth metallic ions through a supported liquid membrane containing triphenyl phosphate as a carrier", *Separation Science and Technology*, 28(8), 629-1640, (1993)

Sinharoy, P., Banerjee, D., Sharma, J.M., Kaushik, C. P., Shah, J.G., Agarwal, K., "Separation of Sr(II) from Eu(III) across a supported liquid membrane using TEHDGA and 18-crown-6", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 317(2), 919-923, (2018).

Spencer, A. "Whole blood manganese levels in pregnancy and the neonate", *Nutrition*, 15, 731-734, (1999).

Soko, L., Chimuka, L., Cukrowska, E., Pole, S., "Extraction and preconcentration of manganese(II) from biological fluids (water, milk and blood serum) using supported liquid membrane and membrane probe methods", *Analytica Chimica Acta*, 485(1), 25-35, (2003).

Song, W., Li, Z., Li, Y., You, H., Qi, P., Liu, F., Loy, D.A. "Facile sol-gel coating process for anti-biofouling modification of poly (vinylidene fluoride) microfiltration membrane based on novel zwitterionic organosilica", *Journal of Membrane Science*, 550(15), 166-277, (2018).

Tang, M., Zhang, R., Bowyer, A., Eisenthal, R., Hubble J. "A reversible hydrogel membrane for controlling the delivery of macromolecules", *Biotechnol. Bioeng.*, 82, 47-53, (2003).

Teng, T.T., Muthuraman G. Mubeena, K., and Sathya, M. "Emulsion Liquid Membrane: Removal and Recovery Organic and Inorganic ions", *Journal of Membrane Science and Technology*, 3:2, 1-2, (2014)

Termodinamik veri tabanlarının karşılaştırılması", (22 August 2018), http://www.eosremediation.com/download/Chemistry/Chemical%20Properties/Eh_pH_Diagrams.pdf, (2005).

Sarala, T.D. and Vidya V.M. "Ambient concentration of suspended particulate matter and manganese in urban area of Madurai city" *J. Res. Biol.*, 1, 001-006, (2012).

The Editors of Encyclopaedia Britannica See Article History, "Manganese (Mn), Element Properties", (22 August 2018),

<https://www.britannica.com/science/manganese>.

Wang, D., Hu, J., Liu, D., Chen, Q., Li, J., "Selective transport and simultaneous separation of Cu(II), Zn(II) and Mg(II) using a dual polymer inclusion membrane system", *Journal of Membran Science*, 524, 205-213, (2017).

Ward, III W.J., Browall, W.R. and Salemme, R.M. "Ultrathin Silicone Rubber Membranes for Gas Separations", *J. Membr. Sci.*, 1, 99 (1976).

Yang, B., Gong, Q., Zhao, L., Sun, H., Ren, N., Qin, J., Xu, J., Yang, H., "Preconcentration and determination of lead and cadmium in water samples with a MnO₂ coated carbon nanotubes by using ETAAS", *Desalination*, 278(1-3), 65-69, (2011).

Zaloğlu, N., "The effects of manganese in biological system", *Türk Biyokimya Dergisi*, 26(2), 61-69, (2001).

Zhang, W., Cui, C., Hao, Z., "Transport Study of Cu(II) Through Hollow Fiber Supported Liquid Membrane", *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 18(1), 48-54, (2010).

Zhang, W., Liu, J., Ren, Z., Wang, S., Du, C., Ma, J., "Kinetic study of chromium(VI) facilitated transport through a bulk liquid membrane using tri-

n-butyl phosphate as carrier", *Chemical Engineering Journal*, 150(1), 83-89, (2009).

7. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Anıl Künter
Doğum Yeri ve Tarihi : Malatya, 28.05.1991
Lisans Üniversite : Pamukkale Üniversitesi
Elektronik posta : obiqntr@gmail.com
İletişim Adresi :
Yayın Listesi :

•Donat, R., **Künter, A.**, Cetişli, H. “Mn⁺² iyonlarının Kerozen İçinde Çözünmüş DİODFA ile Geri Kazanımı”, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 24(özel sayı): 65-77, (2019).

•**Konferans listesi** :

•Ramazan Donat, **Anıl Künter**, Halil Cetişli, “Mn²⁺ İyonlarının Kerozen İçinde Çözünmüş DİODFA ile geri kazanımı”, 13. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 03-06 EYLÜL 2018, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van, Türkiye, S74, 2018.