

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

**YÜK TAŞIYICILI EKSTRAKSİYON İLE Cr<sup>6+</sup> METAL  
KATYONUNUN TAŞINMA KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**GİZEM EFE**

**DENİZLİ, AĞUSTOS 2022**

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



**YÜK TAŞIYICILI EKSTRAKSİYON İLE Cr<sup>6+</sup> METAL  
KATYONUNUN TAŞINMA KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**GİZEM EFE**

**DENİZLİ, AĞUSTOS 2022**

**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.**

**GİZEM EFE**

## ÖZET

### INVESTIGATION OF TRANSPORT KINETICS OF Cr<sup>+6</sup> METAL CATION BY ELECTRODRIVEN EXTRACTION

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GİZEM EFE

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

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

DENİZLİ, AĞUSTOS 2022

Gerçekleştirmiş olduğumuz tez çalışmamızda atıksularda bulunan Cr(VI)'nin uzaklaştırılması için sabit elektrik akımı altında elektromembran ekstraksiyonu deneyleri polimer içerikli membran (EME/PIM) kullanılarak transportu etkili ve verimli bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Çalışmamızda elektriksel alan kullanmamızın nedeni Cr(VI)'nin ekstraksiyon kontrolünün daha iyi sağlanması ve transportun daha hızlı gerçekleşmesindedir. Taşıyıcı ligand olarak mezo-oktametil kaliks[4]pirol türevi ve oksim kullanılmıştır. Bu iki ligandın kinetik potansiyellerinin karşılaştırılması yapılmıştır. Sabit akım ve sabit voltaj altında incelenmiş olup her bir değişken için belirlenmiş olan süre aralıklarında donör ve akseptör fazlardan alınan örneklerden Cr(VI) metalinin konsantrasyon değerleri UV spektrofotometresinden yararlanılarak saptanmıştır. Sabit elektrik akımı kullanılarak Cr (VI)'nin donör fazdan aksaptör faza sentezlemiş olduğumuz, polimer destek maddesi olarak selüloz triasetat (CTA) , plastikleştirici olarak ise 2-nitrofeniloktil eter (2-NPOE) kullanılmıştır. Yapmış olduğumuz bu çalışmada hız sabiti (k), geçirgenlik katsayısı (P), akış hızı (J) ve son olarak da geri kazanım faktörü olan (% RF)'nin kinetik verileri hesaplanmıştır. Sonuç olarak kısa ekstraksiyon süresinde EME/PIM prosesinin Cr(VI) metal katyonunun transportunu başarılı bir şekilde gerçekleştirdiği belirlenmiştir.

**ANAHTAR KELİMELEER:** Sıvı membran, Cr<sup>6+</sup> , Polimer İçerikli Membran,  
Elektro Membran

## **ABSTRACT**

### **INVESTIGATION OF TRANSPORT KINETICS OF Cr<sup>+6</sup> METAL CATION BY ELECTRODRIVEN EXTRACTION**

**MSC THESIS**

**GİZEM EFE**

**PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE**

**CHEMISTRY**

**(SUPERVISOR: PROF. DR. HAMZA KORKMAZ ALPOĞUZ)**

**DENİZLİ, AUGUST 2022**

In order to remove Cr(VI) from wastewater, electromembrane extraction experiments were carried out under constant electric current by using polymer-containing membrane (EME/PIM). These experiments were carried out effectively and efficiently in this thesis research. The reason for using an electric field is that the extraction of Cr(VI) can be done in a more controlled manner and the transport thereof much faster. Meso-octamethyl calix[4]pyrrole derivatives and oxime were used as carrier ligands. The kinetic potential of the two aforementioned ligands were compared to each other. While subject to constant current and constant voltage, the concentration values of Cr(VI) metal were determined by using UV spectrophotometer from the samples taken from the donor and acceptor phases in certain time intervals which were determined for each variable. For synthesizing Cr (VI) from the donor phase to the absorber phase, Cellulose triacetate (CTA) was used as the polymer support, and as a plasticizer: 2-nitrophenyloctyl ether (2-NPOE), under constant electric current. In this study, the kinetic data of the rate constant (k), the permeability coefficient (P), the flow rate (J) and finally the recovery factor (% RF) were calculated. As a result, it was determined that the PIM-EME process successfully carried out the transport of Cr(VI) metal cation in a short extraction time.

**KEYWORDS:** Liquid Membrane, Herbicides, Polymer Inclusion Membrane, Electro Membrane

# İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT .....	ii
İÇİNDEKİLER .....	iii
ŞEKİL LİSTESİ .....	v
TABLO LİSTESİ .....	vi
SEMBOL LİSTESİ .....	vii
ÖNSÖZ.....	ix
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
1.1 Tezin Amacı .....	3
<b>2. LİTERATÜR BİLGİLERİ.....</b>	<b>4</b>
2.1 Membranın Tanımı .....	5
2.2 Membranda Sürücü Kuvvetler .....	10
2.3 Membranlarda Akım Şekilleri (Filtrasyon) .....	12
2.4 Ağır Metaller .....	12
2.5 Sıvı Membranlar (LM) .....	13
2.5.1 Destekli Sıvı Membran (SLM) .....	14
2.5.2 Yığın Sıvı Membran (BLM) .....	15
2.5.3 Emülsiyon Sıvı Membranlar (ELM) .....	16
2.5.4 Polimer İçerikli Membran (PIM) .....	17
2.6 Elektromembran Tekniği .....	18
2.6.1 Elektromembranın Çalışma Prensipleri .....	19
2.7 Elektromembran Uygulama Parametreleri .....	20
2.7.1 EME Uygulamalarında SLM'nin Kullanımı .....	21
2.7.2 EME'de Uygulanan Voltaj ve Akım .....	21
2.7.3 Ektraksiyon Zamanı .....	22
2.7.4 Numune Çözeltisi .....	23
2.7.5 Karıştırma ve Diğer Parametreler .....	23
2.8 EME Sistemine Genel Bakış ve Kullanım Alanları .....	24
2.9 Ultraviyole Spektrokopisi.....	24
<b>3. MATERYAL VE METOD.....</b>	<b>26</b>
3.1 Materyaller .....	26
3.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	26
3.1.2 Kullanılan Cihazlar Listesi .....	27
3.2 Metotlar .....	27
3.2.1 Potasyum Dikromat ( $K_2Cr_2O_7$ ) Çözeltisinin Hazırlanması .....	27
3.2.2 1,5-Difenil Karbazitin Hazırlanması.....	27
3.2.3 Polimer İçerikli Membranların (PIM) Sentezi.....	28
3.2.4 Taşıyıcı Ligand .....	28
3.2.5 Deney Düzenegi.....	29
3.2.6 Polimer İçerikli Membran Taşınım Deneyleri.....	30
3.2.7 Numune Analizi .....	31
<b>4. SONUÇ VE ÖNERİLER .....</b>	<b>39</b>
4.1 PIM/EME Çalışmalarında Akımın ve Elektriksel Potansiyelin Etkisi39	
4.2 Taşıyıcı Türü Etkisi .....	44
4.3 Cr(VI) Taşınımında Pasif Difüzyon ve EME Etkisi .....	46

<b>5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ.....</b>	<b>47</b>
<b>6. KAYNAKLAR.....</b>	<b>49</b>
<b>7. ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>56</b>

# ŞEKİL LİSTESİ

## Sayfa

Şekil 2.1: Membranların gözenek boyutları .....	6
Şekil 2.2: Bir Membran Şeması.....	8
Şekil 2.3: Membran ve akım fazlarının gösterimi .....	9
Şekil 2.4: Membran filtrasyon sisteminde kütle dengesi.....	10
Şekil 2.5: Krom pigmentleri .....	13
Şekil 2.6: Bulk sıvı membran (a), Emülsiyon sıvı membran (b) Destekli sıvı membran (c)'nin şekilleri .....	14
Şekil 2.7: SLM sisteminin şematik gösterimi.....	15
Şekil 2.8: BLM'de basit konfigürasyonlar (a) U borusu (b) koaksiyel .....	16
Şekil 2.9: Emülsiyon Sıvı Membran Sistemi.....	17
Şekil 2.10: Polimer içerikli membran ve destekli sıvı membran deney .....	18
Şekil 2.11: HF-EME kurulumunun şematik gösterimi.....	20
Şekil 2.12: EME prensibinin şeması a) Katyon b) Anyon.....	21
Şekil 2.13: Lambert-Beer Kanunu Şematik Gösterimi.....	25
Şekil 2.14: Spektrofotometre düzeneğinin genel şematik gösterimi .....	25
Şekil 3.1: mezo-okta-metil kaliks[4]pirol kimyasal yapısı.....	28
Şekil 3.2: Oksim izomerik yapısı .....	29
Şekil 3.3: PIM/EME çalışmalarında kullanılan deney düzeneği.....	29
Şekil 3.4: PIM-EME deneyleri için kullanılan deney düzeneği .....	30
Şekil 3.5: Güç kaynağının katot ve anot uçlarının çözeltilere daldırılması.....	31
Şekil 3.6: Cr(VI) ile DPC arasındaki reaksiyon şeması.....	32
Şekil 3.7:Farklı konsantrasyonlardaki potasyum dikromat .....	33
çözeltilisinin absorptans derişim grafiği.....	33
Şekil 3.8: EME çalışmalarında yüklü türlerin transportu .....	35
Şekil 3.9: $\ln(C/C_0) - t$ grafiği.....	37
Şekil 4.1: 0,1 Amper akım için $k \times 10^4 (s^{-1}) - potansiyel grafiği .....$	40
Şekil 4.2: 0,2 A için $k \times 10^4 (s^{-1}) - potansiyel grafiği .....$	41
Şekil 4.3: 0,3 Amper için $k \times 10^4 (s^{-1}) - potansiyel grafiği .....$	42
Şekil 4.4: 0,4 Amper için $k \times 10^4 (s^{-1}) - potansiyel grafiği .....$	43
Şekil 4.5: 40 V için $k \times 10^4 (s^{-1}) - uygulanan akım grafiği .....$	44
Şekil 4.6: Mezo-oktametil kaliks[4]pirol ve oksim taşıyıcılarının geri kazanım faktörü grafiği.....	45



## TABLO LİSTESİ

### Sayfa

<b>Tablo 1.1:</b> Üretim için kullanılan su miktarları.....	1
<b>Tablo 2.1:</b> Membran malzeme türleri.....	7
<b>Tablo 2.2:</b> Membran ayırma donanımlarının gruplandırılması.....	8
<b>Tablo 2.3:</b> Membran proseslerinde sürücü kuvvetler.....	11
<b>Tablo 2.4:</b> Uygulanan basınca göre membran proseslerin özellikleri.....	11
<b>Tablo 3.1:</b> EME/PIM çalışmalarımızda kullanılan kimyasallar listesi .....	26
<b>Tablo 3.2:</b> Farklı konsantrasyonlarda ki $K_2Cr_2O_7$ çözeltilerinin absorban değerleri (540 nm'de).....	33
<b>Tablo 3.3:</b> Farklı zaman aralıklarında donör ve akseptör konsantrasyonları ...	34
<b>Tablo 3.4:</b> $\ln(C/C_i) - t$ grafiği verileri.....	36
<b>Tablo 3.5:</b> Optimum konsantrasyonda kinetik veriler.....	38
<b>Tablo 4.1:</b> 0,1 Amper sabit akımda Cr(VI) taşınımına voltajın etkisi.....	40
<b>Tablo 4.2:</b> 0,2 Amper sabit akımda Cr(VI) taşınımına uygulanan potansiyelin etkisi .....	41
<b>Tablo 4.3:</b> 0,3 Amper sabit akımda Cr(VI) taşınımına voltaj etkisi.....	42
<b>Tablo 4.4:</b> 0,4 Amper sabit akımda Cr(VI) taşınımına voltaj etkisi.....	43
<b>Tablo 4.5:</b> Cr(VI) transportuna taşıyıcı türünün etkisi.....	45
<b>Tablo 4.6:</b> Cr(VI) taşınımına transport türü etkisi.....	46

## SEMBOL LİSTESİ

$\Delta P$	:	Basınç Farkı
$\Delta C$	:	Konsantrasyon Farkı
$\Delta E$	:	Elektriksel Potansiyel Farkı
$\Delta T$	:	Sıcaklık Farkı
$J$	:	Akı
$x$	:	Herhangi bir membranın (fazın) kalınlığı
$D$	:	Orantı Sabiti
$d$	:	Donör Faz
$a$	:	Akseptör Faz
$A$	:	Absorbans
$J_i$	:	Maddenin kararlı durum akısı
$D_j$	:	Difüzyon katsayısı
$z_j$	:	Analitin Yüğü
$c_j$	:	SLM'deki analitin iyon konsantrasyonu
$x$	:	Analit ve SLM/ akseptör faz ara yüzündeki mesafe
$k$	:	Boltzmann Sabiti
$E$	:	Elektriksel Alan
$e$	:	Temel Yüğü
$T$	:	Mutlak Sıcaklığı
$\epsilon$	:	Absorpsiyon Katsayısı
$c$	:	Maddenin Konsantrasyonu
$I$	:	Işık Yolu

## KISALTMALAR LİSTESİ

<b>CTA</b>	:	Selüloz triasetat
<b>2-NPOE</b>	:	2-nitrofeniloktil eter
<b>EME</b>	:	Elektromembran ekstraksiyonu
<b>PIM</b>	:	Polimer içerikli membran
<b>MF</b>	:	Mikrofiltrasyon
<b>UF</b>	:	Ultrafiltrasyon
<b>NF</b>	:	Nanofiltrasyon
<b>RO</b>	:	Ters Ozmos
<b>LM</b>	:	Sıvı Membran
<b>SX</b>	:	Çözücü Ekstraksiyon
<b>ELM</b>	:	Emülsiyon Sıvı Membranlar
<b>BLM</b>	:	Yığın(bulk) Sıvı Membranlar
<b>PIM</b>	:	Polimer İçerikli Membran
<b>SLM</b>	:	Destekli Sıvı Membran
<b>PP</b>	:	Polipropilen
<b>PVDF</b>	:	Polivinilidin di florür
<b>PTFE</b>	:	Politetrafloroetine
<b>HF</b>	:	Hollow fiber
<b>rpm</b>	:	Dakikadaki devir sayısı, karıştırma hızı
<b>DPC</b>	:	1,5-Difenil Karbazit

## ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince bilgi ve desteğini esirgemeyen tez danışmanım ve değerli saygıdeğer hocam Sayın Prof. Dr. Hamza Korkmaz ALPOĞUZ'a sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunuyorum.

Yardımlarından dolayı Sayın Doç. Dr. Ahmet KAYA'ya teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam boyunca yardımlarından, desteklerinden ve bilgi aktarımından dolayı değerli Arş. Gör. Gamze ÇALIK'a teşekkürlerimi ve saygılarımı sunuyorum.

Tez çalışmalarım süresince sağlamış olduğu esnek çalışma saatlerinden dolayı Sayın Ahmet Serkan YILDIRIM ve Deniz Tekstil San. Tic. A. Ş ailesine teşekkürlerimi iletiyorum.

Özel bir teşekkür de aileme, değerli annem Hatice EFE, babam Mustafa EFE, kardeşlerim Gülfem ÖNER ve Asil EFE ayrıca varlığı ile ilham olan ailemizin en küçük üyesi yeni doğan yeğenim Ahmet ÖNER'e vermiş oldukları desteklerinden dolayı ve dualarımı benden hiç esirgemedikleri için sonsuz teşekkürlerimi iletiyorum.

Çalışmalarımı başlattığım andan itibaren bana her zaman destek olan her süreçte yanımda olan sevgisini, saygısını ve güvenini hiç esirgemeyen sevgili eşim Kadir ARGUN'a ve ailesine teşekkürlerimi iletiyorum.

## 1. GİRİŞ

Geçmiş yıllardan günümüze kadar toplumlar, yaşadıkları yerin iklim şartlarına ve coğrafik yapılarına göre suyu depolamayı, transfer etmeyi, filtrelemeyi başarmışlardır. Yıllar geçtikçe nüfusun artması, teknolojinin gelişmesi, sanayileşmenin yaygınlaşmasıyla su daha fazla önem kazanmıştır. Suyun ihtiyaç olarak kullanılmasından fazla endüstriyel amaçlı kullanımı daha fazladır. Buda suyun önemli bir üretim faktörü olduğunu göstermektedir. Aşağıdaki Tablo 1.1’de bir ürünün üretiminde kullanılan su miktarları verilmiştir (URL-1).

**Tablo 1.1:** Üretim için kullanılan su miktarları

ÜRETİM İÇİN	GEREKEN SU MİKTARI
2 dilim ekmek üretimi	1,5 ton
1 kg buğday işlenmesi	1 ton
1 t-shirt üretimi	2,7 ton
1 A4 kağıt üretimi	10 litre
Otomobil üretimi	300 - 400 ton
1 ton çelik üretimi	240 ton
1 varil ham petrol rafine edilmesi	7 ton
1 kg kumaş (baskılı,boyalı) üretimi	200 litre
1 kg deri tabaklanması	130 litre

Yukarıdaki tablodanda anlaşılacağı gibi üretimde kullanılan su miktarları tedbir alınması gereken miktarlardadır. Üretimdeki proseslerde kullanılan suyun doğru şekilde ve verimli kullanımı suda tasarruf sağlayacağı gibi birim başına düşen su miktarını da azaltarak, üretim maliyetlerinde azalma sağlayacaktır. Bu durumda, üretimde gerekli olan suyun arıtılarak kullanımı ve çevreye salınan atık suyunda arıtılarak doğaya geri kazandırılması veya geri kullanımı suyun geri kazandırılmasında önemi arttırmıştır (URL-1).

Günümüzde, membran ayırma yöntemleri su arıtımında teknolojiden de faydalanarak geniş çaplı kullanılmaktadır. Membranların sıklıkla kullanıldığı alanlar, endüstriyel gazların ayrıştırılması, suyun arıtılması, atık suların arıtılması, zehirli gazlardan parçacıkların ayrılması gibi pek çok alanda uygulanmaktadır.

Membranların farklı uygulama alanları verilmiştir.

- Suyun ve atık suların arıtımı,
- Evsel ve endüstriyel atık suların arıtımı ve geri kazanımı,
- Tuzlu sudan ve acı sudan içme suyunun eldesi,
- Biyoenerji üretimi,
- Suda bulunan sertlik giderimi,
- Organik maddelerin ayrılması ve giderilmesi,
- Meyve suyu üretimi,
- Deniz suyundan içme suyu eldesi,
- Tuzlu sudan ve acı sulardan tuz ve metal giderimi,
- Protein çözeltilerinin yoğunlaştırılması,
- Bakteri ayırma ve gideriminde
- Gaz ayırma işlemleri,
- Biogaz üretilmesi ve ayrılması,
- Su ve atık su çözeltilerinden değerli metallerin geri kazanılması, gibi geniş uygulama alanlarına sahiptir (Aslan 2016).

Membran alanındaki gelişmelerle birlikte membrana olan talep ve kullanım alanları da gün geçtikçe yaygınlaşmıştır. Tercih edilmelerinde ki büyük etken ekonomik olmaları özellikle sanayi işletmeleri açısından büyük avantaj sağlamaktadır, aynı zamanda farklı filtreleme uygulamalarıyla da birlikte maliyet gerektirmeyen ekipmanlar kullanılması, fazladan kimyasal kullanımına ihtiyaç duyulmaması, üretim sonrası taşınmasının, kurulumunun ve temizliğinin zorlayıcı olmaması ve genellikle bir basınç uygulayarak çalıştığından dolayı enerji tasarrufu sağlaması gibi daha birçok avantaj sağlaması sayesinde talep bir hayli fazladır (Aydın 2018).

Ağır metaller evre kirliliğinde ciddi boyutlara yol açmaktadır. Bunun sebebi ise birçoğu zehirli, kirletici ve zararlıdır. Sıvı Şekilde kullanılan çoğu atıklar çeşitli yollarla akarsulara, içme sularına, derelere, nehirlere ve barajlara karıŐmaktadır. Buda çok ciddi sorunları beraberinde getirmektedir. Haliyle hem bitki çeŐitliliđine hem de balık çeŐitliliđine, bunun beraberinde ekosisteme ve insan sağlığını da büyük boyutta etkilemektedir (Aksoy 2012).

Sanayi atık sularında ağır metallerin arıtılmasında çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Membran teknolojileri de bu yöntemlerden biridir. Bu çalışmada da laboratuvar ortamında geliŐtirmiŐ olduğumuz polimer içerikli membran ile farklı taŐıyıcılar kullanılarak farklı parametrelerde Cr<sup>6+</sup> metal katyonunun ayrıştırılması üzerine deneyler gerçekleştirilmiştir.

## **1.1 Tezin Amacı**

Gerçekleştirmiş olduğumuz tez çalışmamızda taşıyıcı olarak mezo-oktametil kaliks[4]pirol kullanılarak Cr(VI) metal katyonunun PIM/EME tekniği ile taşınımı amaçlanmıŐtır. Çalışmamızda farklı akım değerleri arasında en uygun optimum akım değerleri 40 Volt 0,1 Amper olarak bulunmuştur. Çalışmamızda ayrıca farklı taşıyıcı ligand olarak bir oksim türevi kullanılmıştır ve mezo-oktametil kaliks[4]pirol türevi ile kıyaslaması yapılmıştır.

## 2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

Onac ve diğ. (2018), gerçekleştirmiş oldukları çalışmada, karbon bazlı grafen oksiti polimerik içerikli membranın yapısına eklemişlerdir. Sentezlemiş oldukları bu yeni nesil membran ile çevreye oldukça zararlı etkileri olan Cr(VI) metalinin donör fazdan akseptör faza taşınımını sağlayarak uzaklaştırılmasını amaçlamışlardır. Membran yapısına eklenen grafen oksitin, transport hızı sabiti, geçirgenliği, akısı ve geri dönüşüm faktörlerinin hesaplamalarına istinaden gözle görülür bir artış meydana geldiğini göstermişlerdir. Membranın yapısına modifiye edilen plastikleştiricinin etkisini incelemiş olup %99,044 geri kazanım ile Cr(VI) transportunu gerçekleştirmişlerdir.

Li ve diğ. (2020), gerçekleştirmiş oldukları çalışmada, iyonik sıvı bazlı polimerik membranın (PIM) düşük taşıma verimliliğini arttırmak ve Cr(VI)'nın daha kolay taşınımını sağlamak için elektrodializ (ED) PIM ile entegrasyonunu araştırmışlardır. Bu çalışmalarında akım yoğunluğunu, taşıyıcı konsantrasyonunu, başlangıç bileşimi ve besleme sıyırma çözeltilerinin özelliklerini çeşitli parametrelerle sistematik olarak incelemişlerdir.

Nghiem ve diğ. (2006), gerçekleştirmiş oldukları polimer içerikli membranların (PIM) diğer sıvı membranlara göre stabilitesi, metal iyonlarının yanı sıra çok sayıda organik çözünen maddenin seçici olarak ayrılması ve geri kazanılması için taşıyıcı ile taşınması son zamanlarda canlanmasının nedenleri arasında gösterilmiştir. Son yıllarda literatür çalışmalarında PIM rapor edilmektedir. Diğer membran türlerine göre PIM'lerin özellikle membran ömrü açısından diğer sıvı membran türlerine kıyasla üstün performansı göz önüne aldıklarında, PIM'lerin pratik endüstriyel çalışmalarının yakın gelecekte gerçekleştirileceğini ön görmektedirler. Bu derlemede, çeşitli metal iyonlarının ve küçük organik çözünen maddelerin ekstraksiyonu ve taşınması için PIM'lerle ilgili bilgilerin kapsamlı bir özetini sunmaktadırlar.



## 2.1 Membranın Tanımı

Membranlar, iki faz arasında bulunan yarı geçirgen bariyerler olarak isimlendirilirler. Membranlar yapılarına ve ebatlarına göre bileşenleri birbirinden ayıran ara fazlardır.

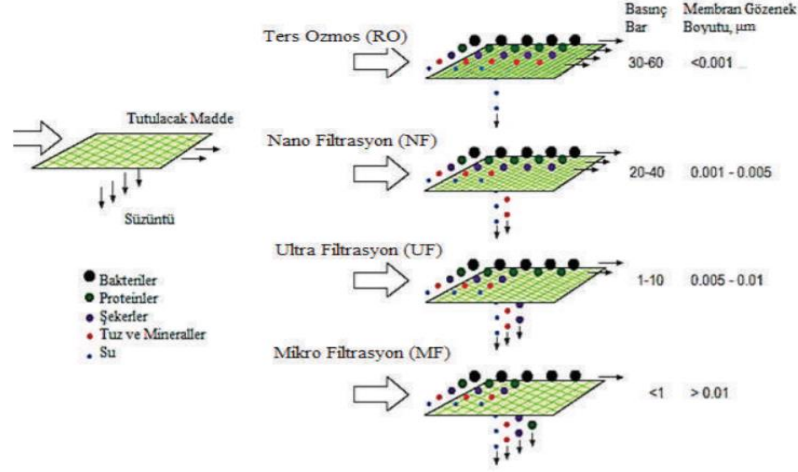
Membranlarda ayırma işlemi belirlenirken kimyasal ve fiziksel yapıları ele alınmaktadır (Aydın 2018). Membranlar ayırma işlemini gerçekleştirirken belirli parametrelerle gerçekleşmektedir. Bunlar, basınç değeri, pH değeri, karıştırma hızı, sıcaklık, konsantrasyon gibi değerlerdir.

Membranlarda ayrılma işlemi;

- Gözenek bulunduran membranlar; boyutlarına, şekillerine ve yük ayırımına göre,
- Gözenek bulundurmeyen membranlarda ise; sorpsiyon ve difüzyon modeline göre kontrol sağlanır.

Klasik filtrasyon uygulaması, sıvı ve gaz çözeltilerinde ki parçacıkları ve tozları ayırır, bu uygulama membran filtrasyonu ile geliştirilerek sıvı çözeltilerdeki ve gaz karışımlardaki çözünmüş halde bulunan parçacıkların da ayrılmasını sağlayacak hale getirilmiştir (Aslan 2016).

Membranlarda performans belirlenirken ele alınan bulgular seçicilik ve akı parametreleridir. Membranda asıl amaç, iyi bir mekanik kuvvete sahip aynı zamanda yüksek verimde seçicilik sağlayabilen malzemeler geliştirmektir. Gözenek sıklığının artmasıyla birlikte geçirgenlikte artmaktadır. Membranların mukavemeti membran kalınlığıyla doğrudan bağlantılıdır. Gözenek büyüklüğüne göre seçicilik ise bozulmaktadır. Bir membranın uygun şartlarda olması gereken fiziksel yapısı, membranın gözenek boyutuna ve malzemenin kalınlığına bağlıdır. Membran süreçleri bileşenlerin durumuna bağlı olarak gruplandırılırlar. Membranlar bazı parçacıkları geçirirken, bazılarını ise tutarlar. Bunun nedeni gözenek boyutlarından kaynaklanmaktadır. Membranların gözenek çapları Şekil 2.1' de gösterilmiştir (Aslan 2016).



**Şekil 2.1:** Membranların gözenek boyutları (Aslan 2016)

Mevcutta varolan membranlar gözenek boyutları, malzeme özellikleri ve birçok özellikler bakımından farklılık gösterirler. Gerek fiziksel gerekse kimyasal yapılarından dolayı da olabildiğince farklılık göstermektedirler. Membranlarda en önemli özellik ayırma işleminin gerçekleştirildiği mekanizmadır. Membranlar sınıflandırılırken gözenek çapları ve yoğunluklarına göre sınıflandırılmaktadır. Ayrıca membranlarda sınıflandırma materyal içeriğine göre de (organik, inorganik, metalik) yapılmaktadır. Aşağıda membranların imalat yöntemlerine göre, yapıları ve uygulama alanlarını gösteren liste Tablo 2.1’de verilmiştir (Aslan 2016).

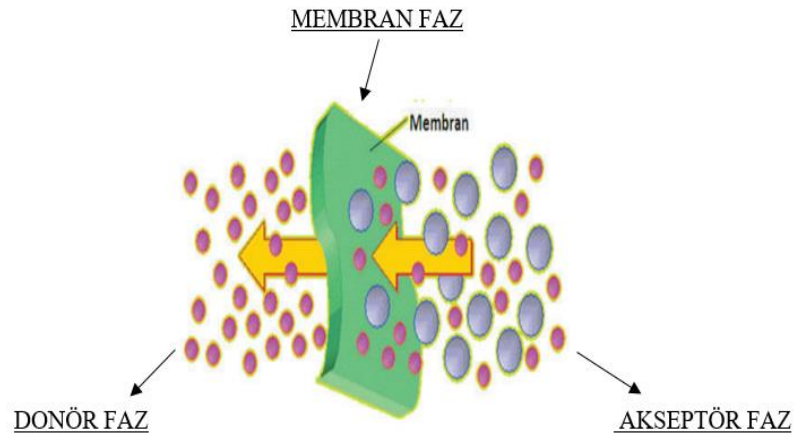
Membran imalatı yapmadan önce, gözenekli bir materyalin üretiminin yapılabilmesi gerekmektedir. Buna bağlı olarak membranın maliyeti gözenek boyutlarıyla bağlantılıdır. Membranlarda akım uygulamalarına karar vermeden önce sürücü basınç metodu göz önünde bulundurularak membran temizleme metodu, membran modül tipi, membran filtrasyon metodu şekline bağlı olarak tercih edilmelidir. Tablo 2.2’de membran ayırma donanımlarının sınıflandırılması verilmiştir (Aslan 2016).

**Tablo 2.1:** Membran malzeme türleri (Aslan 2016)

<b>Membran</b>	<b>İmalat Yönetimi</b>	<b>Yapısı</b>	<b>Uygulamalar</b>
Seramik	İnce tozların sıkıştırılması ve kristalleştirilmesi	0,1-10 $\mu\text{m}$	MF, gaz ayrımı, izotop ayrımı
Gerilmiş Kristal	Kristal yaprakların kısmen gerilmesi	0,1-1 $\mu\text{m}$	Steril filtrasyonu, medikal teknolojisi
Oyulmuş Polimer	Asitle oyulmayı takiben radyasyon uygulanması	0,5-10 $\mu\text{m}$	Analitik ve medikal kimya, steril filt.
Destekli Akışkan	İnert polimer matriksinde sıvı film oluşumu	Sıvı dolgulu gözenek	Gaz ayrımı, taşıyıcı-ortam transferi
Simetrik Mikrogözenekli	Faz değiştirme reaksiyonları	0,05-5 $\mu\text{m}$	Steril filt., dializ, membran damıtma
Tam Asimetrik Mikrogözenekli	Faz değiştirme reaksiyonlarını takiben buharlaştırma	1-10 nm	UF, NF, gaz ayrımı
Karma Aimetrik Mikrogözenekli	Mikro-gözenekli membranlara ince film tabakasının uygulanması	1-5 nm	UF, NF, gaz ayrımı
İyon Değiştirici	Polimer meteryali	Pozitif ve negatif yük	ED

**Tablo 2.2:** Membran ayırma donanımlarının gruplandırılması (Aslan 2016)

<b>Sınıflandırma</b>	
Filtrasyon Metodu	b) Normal akımlı Filtrasyon b) Çapraz Akımlı Filtrasyon
	a) Dâhili Basınç b) Harici Basınç
Sürücü Basınç Metodu	Pompa ile Basınç Tipi
	Pompa ile Emme Tipi
	Su seviyesi farkı Tipi
Membran Modüle Tipi	Hallow Fiber Modülü
	Düz-Plaka Modülü
	Tupuler Modül
	Spiral Sargılı Modül
Membranın Temizleme Metodu	Fiziksel Temizleme
	Kimyasal Temizleme

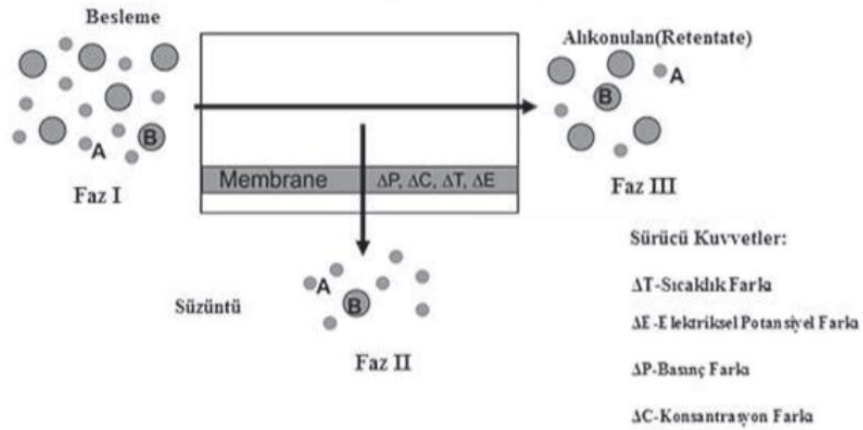


**Şekil 2.2:** Bir Membran Şeması (Aslan, 2016)

Şekil 2.2 'de bulunan;

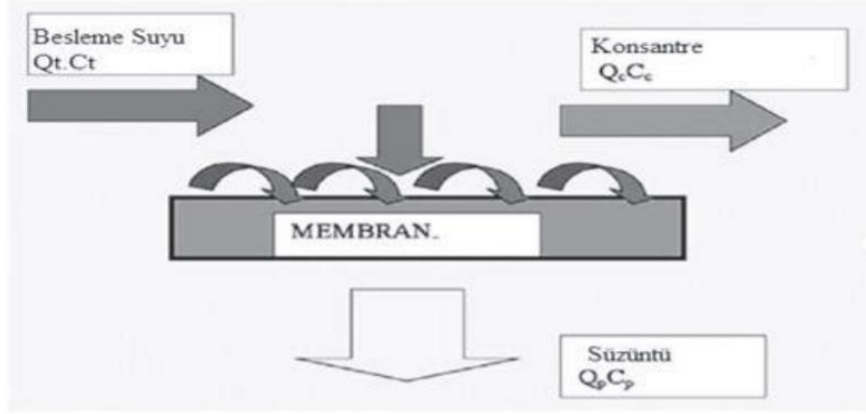
- Donör faz → fazların ayrımının yapıldığı kısım ve farklı bileşenleri içeren kısım,
- Akseptör faz → ayrımın yapıldığı maddeyi içeren kısım,
- Membran faz → iki fazın ayrılmasını sağlayarak madde taşınımını sağlayan geçiş fazıdır.

Membranın bulunduğu kısma emdirilen bileşik ise taşıyıcı olarak adlandırılır. (Ayhan 2015). Membran, iki faz arasında yarı geçirgenlik gösteren bir bariyer gibi davranan, fakat bir veya birden fazla türün sınırlı ve düzenli geçişine izin veren fazdır. Membran proseslerinde, üç faz vardır. Bu fazlar besleme (Faz I), süzüntü akımları (Faz II) ve konsantre (Faz III) fazlarıdır. Aşağıdaki Şekil 2.3'te membran proseslerinde bulunan fazların gösterimi mevcuttur (Aslan 2016).



Şekil 2.3: Membran ve akım fazlarının gösterimi (Aslan 2016).

Filtrasyon işlemi, I. Fazda bulunan bir bileşenin, membran tarafından istenilen oranda tutulmasına dayanır. Membranlarda Faz II'de geçen akımın süzüntüsü, Faz III'de geçemeyen akımın süzüntüsü bulunur. Membran kalınlığı boyutlarına göre değişiklik gösterebilmektedir. Bu bazen milimetrik bir değişiklik bile olabilir. Bu yüzden membran kalınlığı kullanım amacına göre belirlenmektedir ve değişiklik gösterir. Aynı zamanda proses üzerindeki kütle değişimi de Şekil 2.4'de verilmiştir.



**Şekil 2.4:** Membran filtrasyon sisteminde kütle dengesi (Aslan 2016).

## 2.2 Membranda Sürücü Kuvvetler

Membrandan geçiş yönüne doğru akı sağlamak üzere uygulanan itici bir kuvvet ve bazı maddelerin geçişini engellemek amacıyla kullanılan ayırma faktörü, temel iki prensiptir. Sürücü güç belirlenirken membran özelliği ve tutulması istenilen bileşiğinin özelliğine göre belirlenmelidir. Uygulanan sürücü kuvvetler aşağıda verilmiştir (Aslan 2016).

1. Basınç ( $\Delta P$ )
2. Konsantrasyon ( $\Delta C$ )
3. Elektriksel Potansiyel ( $\Delta E$ )
4. Sıcaklık Farkları ( $\Delta T$ )

Yaygın olarak kullanılan sürücü kuvvet, membran proseslerinde basınç faktörüdür. Tablo 2.3 'de fazlara göre membran proseslerinin sürücü kuvvetleri verilmiştir.

**Tablo 2.3:** Membran proseslerinde sürücü kuvvetler (Cheremisinoff 2002).

Membran Prosesler	Faz I	Faz II	Sürücü Kuvvet
Mikrofiltrasyon (MF)	Sıvı	Sıvı	$\Delta P$
Ultrafiltrasyon (UF)	Sıvı	Sıvı	$\Delta P$
Nanofiltrasyon (NF)	Sıvı	Sıvı	$\Delta P$
Ters Ozmos (RO)	Sıvı	Sıvı	$\Delta P$
Gaz Ayırma	Gaz	Gaz	$\Delta P$
Dializ	Sıvı	Sıvı	$\Delta C$
Ozmos	Sıvı	Sıvı	$\Delta P$
Pervaporasyon	Sıvı	Gaz	$\Delta P$
Elektrodializ	Sıvı	Sıvı	$\Delta E$
Temo-ozmos	Sıvı	Sıvı	$\Delta T/ \Delta P$
Membran Distilasyonu	Sıvı	Sıvı	$\Delta T/ \Delta P$

Kullanılacak olan membran ve uygulanacak olan yöntem ele alındığında uygulanacak olan basıncın türünün ve miktarının değiştiği gözlemlenecektir (Tablo 2.4).

**Tablo 2.4:** Uygulanan basınca göre membran proseslerin özellikleri (Scott 1995)

Membran Tipi	Uygulanan Basınç	Uygulamalar	Membran Kalınlığı
Simetrik ve Asimetrik mikro gözenekli	Hidrostatik basınç (<2 bar)	Partikül Ayırımı, Steril filtrasyonu	10-150 $\mu m$
Asimetrik, mikro boşluklu	Hidrostatik basınç (1-8 bar)	Makromolekül ayırımı	0,1-1,0 $\mu m$
Asimetrik	Hidrostatik basınç (10-30 bar)	Küçük organik bileşiklerin ve bazı tuzların ayırımı	0,1-1,0 $\mu m$
Asimetrik, ince film kompozit	Hidrostatik basınç (10-100 bar)	Küçük molekül çözümlü bileşenlerin ayırımı	0,1-1,0 $\mu m$

### 2.3 Membranlarda Akım Şekilleri (Filtrasyon)

Membran filtrasyon işlemi, farklı boyut ve özellikteki molekülleri ayırma yeteneği ile bilinen fiziksel bir ayırma yöntemidir. Bu ayırma yöntemdeki itici güç, membranın iki tarafı arasındaki basınç farkından oluşmaktadır. Membran teknolojisi, üretim maliyetlerinin düşürülmesine ve ürün kalitesini artırılmasına olanak tanır. Fiziksel bir bariyer olarak membran filtre, en temel haliyle membran filtrasyon, tek bir besleme akımını bir membran sisteminden geçirerek, permeat ve retentat olarak bilinen iki ayrı akıma ayırma işlemidir. Bu ayırma işlemi yapan membran, oldukça özel niteliklere sahip fiziksel bir bariyerdir. Bu bariyerden yalnızca besleme akışındaki seçilmiş bileşenler geçebilir (Aslan 2016).

Membrandaki gözenekler küçük yapıya sahip olduklarından dolayı Angstrom ( $10^{-10}$  m) cinsinden ölçülürler ve sıvının gözeneklerden geçmesini sağlamak için basınç gereklidir. Hatta nanofiltrasyon ve ters ozmoz için kullanılan membranlarda ki gözenekler, taramalı elektron mikroskobu ile görünemeyecek kadar küçüktür (Aslan 2016).

### 2.4 Ağır Metaller

Ağır metal terimi, yoğunluğu  $5 \text{ g/cm}^3$  'ten daha yüksek olan ve düşük konsantrasyonlarda dahi toksik etkiler gösteren metaller ve metaloidler için kullanılan genel bir terimdir (Jarup, 2003). Bakır, çinko, demir gibi bu tanıma uyan ağır metallerin bir kısmı canlı bünyesindeki faaliyetlerin devamlılığı için gerekli olup çeşitli fonksiyonlara sahiptir ve esansiyel metaller olarak adlandırılırlar. Kadmiyum, kurşun, civa gibi ağır metaller ise canlı bünyesinde bilinen bir fonksiyona sahip olmayıp çok düşük dozlarda dahi toksik etkiler göstermektedir ve non-esansiyel metaller olarak adlandırılırlar. Ancak, esansiyel metallerin de belirli konsantrasyonların üzerinde toksik etki gösterebileceği oldukça iyi bilinen bir konudur (Jarup, 2003; Özbolat ve Tuli, 2016; Ergönül ve Atasagun, 2017). Ağır metal, sıklıkla toksisite, ekotoksisite ve kirlilik ile ilişkilendirilen metal ve metaloid grupları için



kullanılan bir terim olarak karşımıza çıkmaktadır (Özbolat ve Tuli, 2016). Tanımı konusunda farklı görüşler ileri sürülmesine rağmen (Appenroth, 2010) ortak görüş, canlı bünyesinde herhangi bir fonksiyonu olmayan ağır metallerin (kurşun, civa, kadmiyum gibi) çok düşük konsantrasyonlarda dahi oldukça zararlı çevresel kirleticiler olduğu yönündedir (Duffus, 2002).

Krom pigmentleri: Kromun (II) değerlikli bileşikleri mavi, (III) değerlikli bileşikleri yeşil, (VI) ( $K_2CrO_4$ ) ve (VII) ( $K_2Cr_2O_7$ ) değerlikli bileşikleri sarı-turuncu ve kırmızı renkte olur. Bu niteliklerinden dolayı krom bileşikleri boya sanayiinde de geniş ölçüde kullanılır (URL-2). Şekil 2.5'te krom pigmentlerini gösteren şekil verilmiştir.



**Şekil 2.5:** Krom pigmentleri

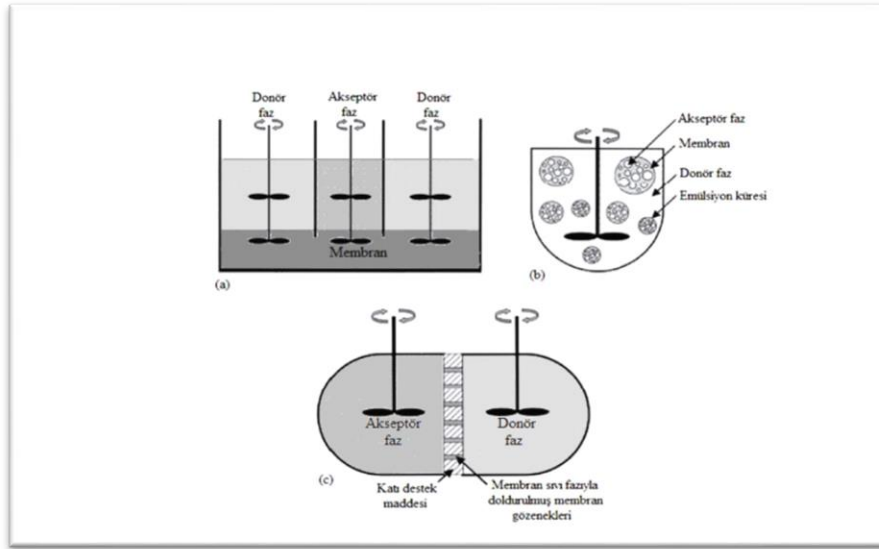
## 2.5 Sıvı Membranlar (LM)

Sıvı membranlar üzerine ilk araştırmalar 1902 yılında Nerst ve Riesafelt tarafından yapılmıştır (Kutlu 2012). Sıvı membran prosesinin esası; iki homojen ve birbirini içinde tamamen karışabilen sıvıların üçüncü bir sıvı ile ayrılmasıdır. Bu ayırıcı sıvı diğer iki sıvı içinde çözünmeyen ve karışmayan bir grup olup membran fazı oluşturur (Puvvada 1999). Sıvı membran sistemi, birbirini içinde çözünmeyen besleme (donör) ve alıcı (akseptör) iki fazdan oluşur.

Membranlar, iki faz arasında yarı geçirgen bir bariyerdir. Karışım halindeki bir bileşen membranda, diğer bileşenden daha hızlı hareket halinde olursa, bir ayırma işlemi gerçekleşir. Membran sistemlerinin önemli özellikleri, uygulamada ve kavrama da basit sistemlerdir, ölçeklendirmeleri ve modülleri kolaydır, çevresel etkileri minimumdur en önemli özelliklerinden biri ise enerji tüketimleri düşüktür. Bu açıdan bir çok alanda uygulanır, tercih edilirler. Gaz ayırma, su arıtma, partikül filtreleme ve makromolekül ayırma gibi alanlar bunlardan bir kaçısıdır (Kislik 2010).

Sıvı membranlara (LM) dayanan ayırma yöntemleri çözücü ekstraksiyonu (SX) metoduna farklı bir seçenek olarak görülmektedir. LM'de ayırma metodu, membran fazıyla ayrılmış besleme ve alıcı çözeltileri arasında hedef analitin kütle transferini içermektedir. Sıvı membranlar kendi aralarında şu şekilde gruplandırılmaktadırlar,

- Bulk sıvı membranlar (BLM)
- Emülsiyon sıvı membranlar (ELM)
- Destekli sıvı membranlar (SLM)
- Polimer içerikli membranlar (PIM) (Kolev 2005).



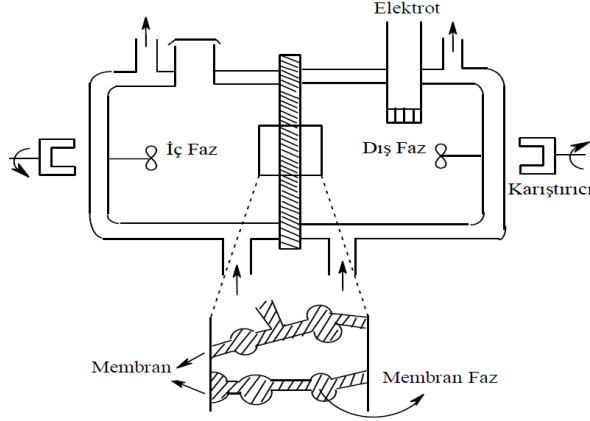
**Şekil 2.6:** Bulk sıvı membran (a), Emülsiyon sıvı membran (b) Destekli sıvı membran (c)'nin şekilleri (Onac 2017)

Sıvı membranlar en fazla önem taşıyan membran türleridir, diğer membran metotlarıyla karşılaştırıldıklarında diğer yöntemlere göre daha kolay kullanım, yüksek verim elde edilmesi nedeniyle önemli yere sahiptirler (Mulder ve diğ. 1990).

### 2.5.1 Destekli Sıvı Membran (SLM)

İnce mikro gözenekli katı bir desteğin gözeneklerinde, immobilize şekilde duran sıvıların bulunduğu yapı, destekli sıvı membran olarak ifade edilmektedir. Daha

geniş bir ifade ile açıklamak gerekirse; her iki tarafından katı ve aynı zamanda gözenekli bariyerler ile desteklenen daha katı membranı ifade etmektedir (Noble ve Stern 1995). Bu sisteme ait şemasal gösterim Şekil 2.7’de verilmiştir (Alpoğuz 2002).



**Şekil 2.7:** SLM sisteminin şematik gösterimi (Alpoğuz 2002)

Farklı membran destek malzemeleri kullanılarak destekli sıvı membran hazırlanabilir. Destekli polimerden istenen özellikler; gözeneklerinin çok olması, sık ve küçük yapıda olması, fiziksel olarak dayanıklılığının sağlam, kimyasal direnç sağlaması, kalın ve az maliyetli olması beklenmektedir (Kadous ve diğ. 2009).

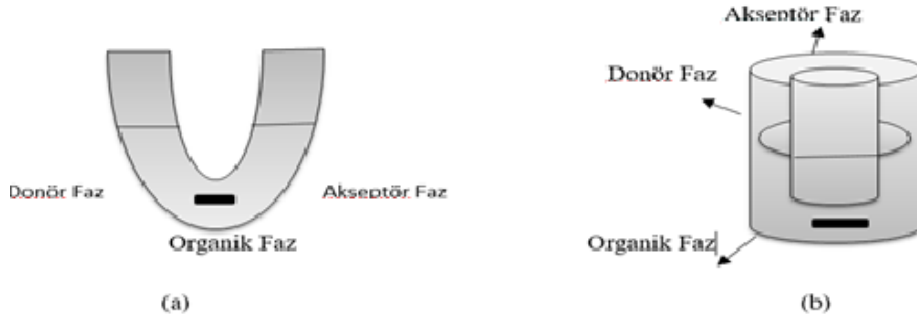
### 2.5.2 Yığın Sıvı Membran (BLM)

Yığın sıvı membran (BLM), donör (verici faz) ve akseptör fazları (alıcı faz) ile ikisini birbirinden ayıran organik fazdan oluşmaktadır. Genellikle, bu yöntem ile yapılan çalışmalar laboratuvar ortamında gerçekleştirilmektedir (Ersöz 2007).

BLM ile yapılan çalışmalarda farklı şekillerde deney düzenekleri kurularak kullanılmıştır. Bu düzeneklerin kurulmasında önemli faktörlerden biri donör fazının, akseptör fazının ve membran fazlarının yoğunluklarıdır (Izatt ve diğ. 1986).

Genellikle çok kullanılan yığın tipi membran U-tüpü hücresidir. Diğer bir yığın sıvı membran tipi ‘eş merkezli halka’ olarak adlandırılır. Bahsedilen membranlara ait deneysel düzenekler Şekil 2.8’ de verilmiştir.

Yıgın sıvı membranlar laboratuvarında kullanılmak için çok uygundur, deneysel çalışmalarda farklı geometrik şekillerde ki sistemlerden faydalanılarak kullanılabilirler (Fyles 1985; Kutlu 2012). Yıgın sıvı membranların tercih edilmesinde en büyük avantaj kurulumlarının basit olmasıdır.



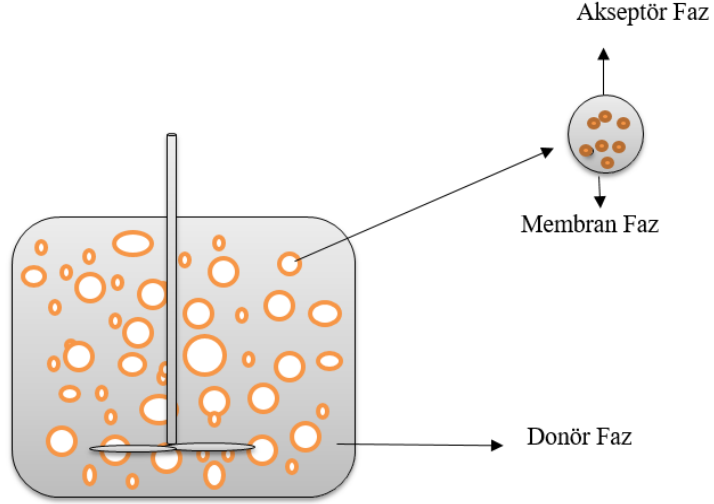
**Şekil 2.8:** BLM'de basit konfigürasyonlar (a) U borusu (b) koaksiyel silindirler

### 2.5.3 Emülsiyon Sıvı Membranlar (ELM)

Emülsiyon sıvı membran prosesleri diğer membran proseslerine göre farklılık göstermektedir. Emülsiyon sıvı membranlarda diğer membranlardan farklı olarak emülsiyon konfigürasyonu içeren faz bulunmaktadır (Ho ve Sirka 1992).

Donör ve akseptör fazı birbirinden membran faz ayırmaktadır. Aynı zamanda emülsiyon kararlılığını sağlamak için yüzey aktif bir madde (surfaktant) içermektedir.

Emülsiyon sıvı membranlar,  $Su(water) / Yağ(oil) / Su(water) \rightarrow (W/O/W)$  sistemleri veya  $Yağ(oil) / Su(water) / Yağ(oil) \rightarrow (O/W/O)$  sistemlerinden oluşan çift emülsiyondurlar. W/O/W sistemleri iki sucul fazı ayıran yağ fazlı sıvı membranlardır. O/W/O sistemleri ise iki yağ fazı arasında bulunan su fazıdır (Ho ve Sirka 1992). Şekil 2.9'da emülsiyon sıvı membran sistemine ait deney düzeneği gösterilmiştir.



**Şekil 2.9:** Emülsiyon Sıvı Membran Sistemi (Usanmaz, 2007)

Bu sistemin kullanılmasının bazı avantajları ve dezavantajları vardır. Avantajlarından bahsedecek olursak, geniş yüzey alanının olması, ekstraksiyon hızının yüksek olması, düşük yoğunluklarda dahi çalışılsa bile istenilen sonuçlara ulaşılması, tek bir işlemle sıyırma ve ekstraksiyon, uygun maliyetlerde kurulumunun olması, membran inceliği bu avantajlar arasında gösterilebilir. Avantajları olduğu gibi dezavantajları da vardır, membranın parçalanması ve şişmesi gibi (Gürel ve Büyükgüngör 2006).

#### 2.5.4 Polimer İçerikli Membran (PIM)

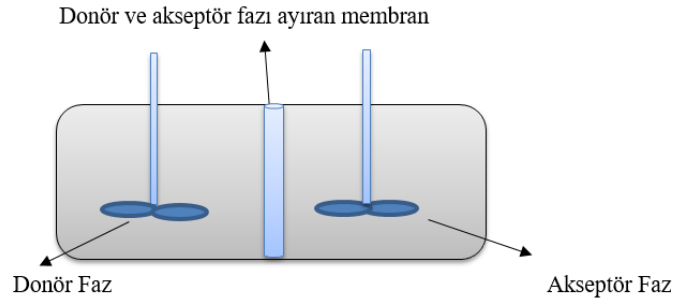
PIM'ler uzun yıllardan beri bilinmekle birlikte revanşa olan membran türlerinden biridir. PIM'ler SLM'lere alternatif olarak geliştirilmiştir. Destekli sıvı membranların birçok bakımdan tercih edilmelerinin nedeni; madde, gaz geçirgenliği, seçiciliği ve ekonomik olmalarından dolayı büyük önem arz etmektedir. PIM'ler hazırlanması kolay membranlardır. Membranlar elektriksel özelliklere sahiptirler. Aynı zamanda iyi bir optikleycidirler. Membranlar, reseptörün fiziksel immobilizasyonu ve plastikleşmiş polimer indikatörün hazırlanmasıyla oluşturulmaktadır (Pabby ve diğ. 2015).

Temel polimer, taşıyıcının ve plastikleştiricinin belirlenen uygun bir çözücüyle karıştırıldıktan sonra, çözücünün yavaş yavaş buharlaştırılmasıyla polimer içerikli

membranlar hazırlanır. Elde edilen polimer içerikli membran; ince, esnek ve bir film oluşur (Kaya 2014).

Seçme ve ayırma işlemlerinde membranlar kullanılırken taşınma özelliklerine göre değişiklik gösterirler. Ayırma işlemlerinde hem yüksek iyon değişimi hem de yüksek taşınım hızı gerekmektedir (Sastre ve diğ. 1998).

PIM'ler hedeflenen bileşenin yüksek seçicilikte ayrılması, toksik maddelerin sulu ortamdan uzaklaştırılması, atık sularda bulunan değerli metallerin geri kazanımında seçiciliği, kararlılığı ve verimliliğinden dolayı da önem arz etmektedir. Şekil 2.10'da polimer içerikli membran ve destekli sıvı membran deney düzeneği gösterilmiştir.



**Şekil 2.10:** Polimer içerikli membran ve destekli sıvı membran deney düzeneği

## 2.6 Elektromembran Tekniği

Bu zamana kadar EME ile ilgili birçok çalışma yapılmasına rağmen, henüz gelişim aşamasındadır. EME 'nin hazırlanma amacı farklı olsa da asıl çalışma prensibi, organik solvent ile sabitlenmiş SLM hedef analitlerin sulu çözeltilerinden gözenekli içi boş yapıda bulunan çeperinden ayırma işleminin yapılması ve sonucunda akseptör faz içerisindeki HF boşluğuna yerleşmesidir. Genellikle bu çalışmalarda kullanılan membran polipropilenden oluşan gözenekli ve lifli membrandır. Etil nitro benzen, o-nitrofenil oktil eter, 1-heptanol, 1-oktanol benzeri organik çözücülerle polipropilen membran doyurulmuştur (Pedersen- Bjergaard ve Rasmussen 2006). Ayırma işleminde temel olarak kullanılan yürütücü faktör elektriksel kuvvettir. Çözeltide bulunan yüklü analitler SLM boyunca akseptör fazda bulunan çözeltideki yüklü

elektrota yönelerek geçmeye başlarlar ve elektriksel alanın yönü dolayısıyla akseptörde tutunurlar (Huang ve diğ. 2017). Elektromembran ekstraksiyonundan verim elde edebilmek için,

- Katyon → Katot alıcı çözeltisi
- Anyon → Anot alıcı çözeltisi

çözeltisine yerleştirilir.

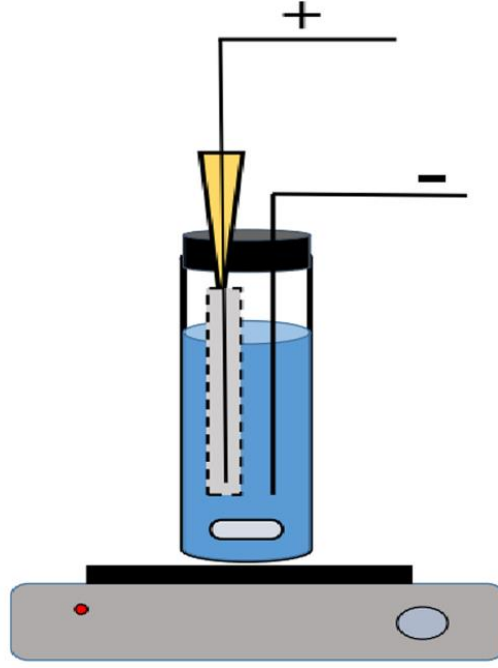
- Asidik bileşik → Pozitif elektrot alıcı çözeltisi
- Bazik bileşik → Negatif elektrot alıcı çözeltisi

çözeltisine yerleştirilirler.

Sonrasında akseptör fazın çözeltisinden alınarak belirlenen proses yardımıyla kimyasal tayini gerçekleştirilir (Çalık 2020).

### **2.6.1 Elektromembranın Çalışma Prensipleri**

Elektromembran ekstraksiyonu (EME), SLM’de gelecek vaad eden bir yöntemdir. Organik çözücüler içeren ve suyla birleşmeyen SLM’ler sadece düşük polaritede olan bileşenleri geçirmektedir aksi durumda ekstraksiyon verimliliğini kısıtlar. Büyük parçacıklı bileşenler SLM’den geçemedikleri için akseptör faza ekstrakte edilemiyorlar. EME’nin bir diğer avantajı ise numuneler için çok iyi temizleme sağlıyor olmalarıdır. EME ekstraksiyonunda minimum miktarlarda organik çözücüler ve malzemeler kullanılmaktadır. Ayrıca SLM hazırlamanın en önemli zorluklarından biri mekanik dayanıklılığıdır. Endüstriyel alanlı çalışmalarda, iki sıvının bulunduğu bölmeler arasında basınç farkı olmamasına dikkat edilmesi bütünlüğü sağlamak açısından gereklidir (Huang ve diğ. 2016).



**Şekil 2.11:** HF-EME kurulumunun şematik gösterimi (B. Seyfinejad ve diğ. 2020)

## 2.7 Elektromembran Uygulama Parametreleri

Verimli, geri kazanımlı, kararlı ve temiz EME sistemi için çalışma boyunca gerilimin en uygun seviyede tutulması önem arz etmektedir (Pedersen-Bjergaard, Rasmussen, 2006, Balchen ve diğ. 2007, & Gjelstad ve diğ. 2006). Geri kazanımın yüksek olması için;

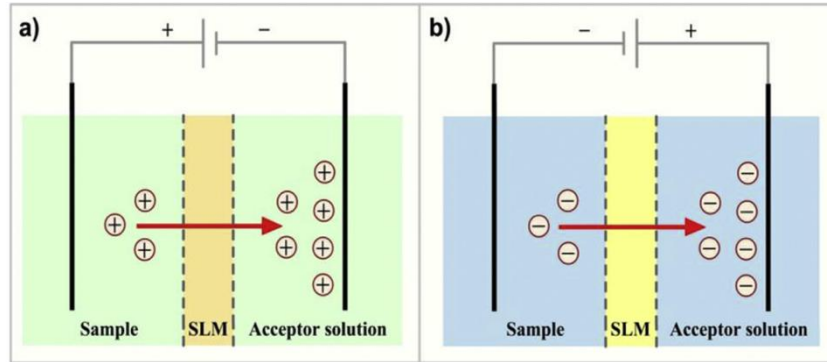
- Ekstraksiyon süresi
- Akseptör fazın pH'ı
- Çalkalanma hızı
- Diğer parametrelerin optimize edilmesi

gerekmektedir. Uygun parametreler belirlendikten sonra EME tarafından, hedef analitlerin taşınımında iyileşme sağlanabilir ve yüksek verimlere ulaşılabilmektedir (Huang 2015).



### 2.7.1 EME Uygulamalarında SLM'nin Kullanımı

SLM'de amaç, donör çözeltisinin akseptör çözeltisinden ayrılmasıdır. SLM'nin EME sisteminde elektriksel devrede direnç olarak ve elektrolizi önlemek gibi önemli görevleri de vardır. Bunun için SLM'de kullanılacak organik destek maddesinin yeterince kararlı hale getirilmesi gerekmektedir (Middelthon-Bruer ve diğ.2008, Gjelstad ve diğ. 2007, Gjelstad ve diğ. 2006, Pedersen- Bjergaard ve Rasmussen 2007, Seip ve diğ. 2013). Herhangi bir kararsızlık yani direnç kaybı her iki fazda da elektrolizi arttırmaktadır. Bunun meydana gelmemesi için, EME'de kullanılan çözücünün analitlerin kolay ve hızlı transferi olması için çözücü maddenin organik çözücü, uçucu olmayan, düşük vizkoziteye sahip ve akseptör ve numune çözücüleri ile karışmayan bir sıvı olması ve işlem sırasında buharlaşmaması beklenmektedir (Eibak 2014). Aynı zamanda SLM verimliliği ve seçiciliği yönetebilmektedir. Şekil 2.12'de SLM de anyon ve katyonlar için EME şematik gösterimi verilmiştir.



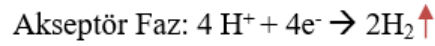
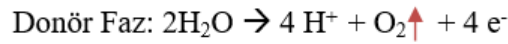
Şekil 2.12: EME prensibinin şeması a) Katyon b) Anyon (Huang ve diğ. 2017)

### 2.7.2 EME'de Uygulanan Voltaj ve Akım

Kullandığımız yöntem doğrultusunda maksimum verimde bir sonuç elde etmek istiyorsak uygulanacak olan elektrik alanının yükü, elektrik alanının büyüklüğü kolay bir şekilde değiştirilebilmelidir. Eğer ki;

- Anyonların geçişini sağlamak için, Anot → Akseptör faz çözeltisine
- Katyonların geçişini sağlamak için, Katot → Akseptör faz çözeltisine

her iki transportun gerçekleşmesi için akseptör faza yerleştirilmelidir (Pedersen-Bjergaard ve Rasmussen 2006). Bu işlemlerde yüksek akım verilmesinden kaçınılmalıdır (Drouin ve diğ. 2019). Uygulanacak olan potansiyelin büyüklüğü güç kaynağıyla ayarlanabilmektedir, aynı zamanda elektriksel alanın büyüklüğü ise destek malzemesindeki SLM'nin kararlılığı ile doğrudan bağlantılıdır (Seip ve diğ. 2013, Seip ve diğ. 2011). Eğer kararsız bir ortam oluşursa SLM'de bu durum akseptör ve donör fazı doğrudan etkileyeceğinden dolayı akım artışı gözlenecektir. Buda çözeltide pH değişimine ve elektrolizi teşvik etmiş olacaktır (Eibak ve diğ. 2014). Aşağıdaki reaksiyonlara göre değişim gözlenmiş olacaktır;



EME sisteminde önemli bir diğer durum ise; elektriksel alanın dayanım gücünü belirleyen ekstraksiyon voltajıdır (Onaç 2017). Transport voltaj değerinin düşürülmesiyle verim azalmaktadır (Kjelsen ve diğ. 2008). Ancak; bu süreçte uygun değerde ki voltajın aşılmasıyla birlikte sistemdeki akım artacağından dolayı elektrotlarda da elektroliz yaşanması durumu artacak, verimi de azaltacaktır. Elektrolizin yaşanması donör ve akseptör fazlarda gaz oluşumuna ve pH değişikliklerine neden olacaktır. Böyle bir durum sonucunda ise olumsuz etkiler doğacaktır (Hansen ve diğ. 2020).

### 2.7.3 Ekstraksiyon Zamanı

EME'de verim alabilmek için dikkat edilmesi gereken bir diğer parametre zamandır. Voltaj ve akımın iyon akışını arttırması süre ile orantılı olduğundan geri kazanımı doğrudan etkilemektedir (Çalık 2020). Ekstraksiyon süresi uzadıkça sistemin kararlı halindeki en yüksek değere erişinceye kadar arttığı görülmektedir. EME'de ideal ekstraksiyon süresi 5-10 dakikadır (Onaç 2017). Genellikle 15 dakikadan uzun süren ekstraksiyon sürelerinde, akseptörde sistemin elektrik akımında dengesizlik, elektroliz, pH değerinde değişiklik gibi etkenler geri kazanımı olumsuz etkileyecektir, bu da geri kazanımı azaltacaktır (Marothu ve diğ. 2013). 15 dakikadan daha az süren

ekstarksiyonlar da ise kısa sürede kararlı hale ulaşıldığından bu durum avantaj olarak görülmektedir.

#### **2.7.4 Numune Çözeltisi**

SLM' de akıyı arttırmak için, iyonik güçten yararlanılır bunun için ise akseptör de bulunan çözeltinin iyonik kuvvete indirgenmesinden destek alınır (Gjelstad ve diğ. 2007). Böylelikle artmakta olan iyonik kuvvet, numunenin ve akseptör çözeltisindeki elektrolizin ve akımın artışı sağlanmaktadır (Onac 2017). Numune çözeltisinde artmış olan iyonik kuvvet akseptör çözeltisindeki pH değerini de arttırmakta, böylelikle geri kazanım yani verim de azalmaktadır. Ekstraksiyon sürecinde elektrolizden etkilenildiği için pH değişimleri her iki fazda da gözlenmektedir (Huang ve diğ. 2015).

#### **2.7.5 Karıştırma ve Diğer Parametreler**

EME prosesinden maksimum seviyede bir verim (geri kazanım) elde etmek istiyorsak karıştırma önemli bir parametredir (Gjelstad ve diğ., 2007). İdeal olarak verimli sonuç almak için ise 500-1000 rpm aralığında karıştırma hızı kullanılması önerilir. Eğer ki bunun üzerinde bir hız ile çalışıldığı zaman donör fazı ile SLM arasında hava kabarcığı dediğimiz kabarcıkların oluşmasına sebep olacaktır, bu durum da numunemiz ile SLM arasında ki temas yüzeyinin alanını azaltmaktadır (Huang ve diğ. 2015).

Sıcaklıkta EME prosesinde önemli faktörlerden biridir. Elektrokinetik yürütücü kuvveti ve difüzlener analiti etkilemektedir. Sıcaklığın yüksek olması daha hızlı difüzyona sebebiyet vermektedir, fakat Nernst-Plank çıkarımına göre SLM boyunca iyonların daha düşük akısı ile sonuç vermektedir (Lee ve diğ. 2009). Sıcaklığın verdiği etki çok bilinmese de EME çalışmaları oda sıcaklığında gerçekleşmektedir (Huang ve diğ. 2015).

## 2.8 EME Sistemine Genel Bakış ve Kullanım Alanları

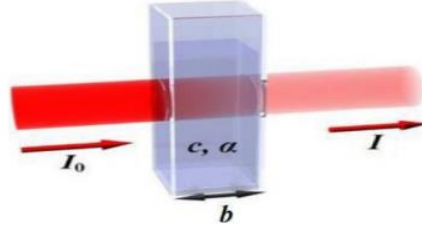
Elektromembran, sürücü kuvvetin elektriksel potansiyel olarak kullanıldığı, iyon seçici membranların kullanıldığı prostedir. Prosesin temel prensibi iyon seçici membranların seçiciliği üzerinedir. Düşük seviyede analit ilgisine sahip olarak, iyonik bileşiklerin yüksek konsantrasyonlarını içermektedirler (Onac 2017). Polimer matrisler ile sabitlenmiş elektriksel yüklü grupları içeren bu membranlar elektriksel alan etkisi altında zıt yüklü iyonların geçişine izin vermektedir. Bu sistemlerde geçiş iyonlarına bağlı olarak katyon ve anyon seçici membranlar bulunmaktadır (Yazıcı 2012). Elektro membran prosesleri; atık gazlardan ve atıklardan zararlı kimyasalların gideriminde, değerli bileşenlerin atıklardan geri kazanımında ve daha düşük enerji gereksinimi ile çevre kirliliğini azaltan yeni üretim teknolojilerinin geliştirilmesinde kullanılır (Koter ve Warszawski 2000).

## 2.9 Ultraviyole Spektrokopisi

Transmitansın tersinin logaritmasına absorbans (A) denir ve çözeltilen geçen ışığın absorbe edilmesi olarak ifade edilir. Ultraviyole ve görünür ışık (UV-Vis) absorpsiyon spektroskopisi bir ışının örnekten geçtikten sonraki şiddetinin ölçülmesidir. UV-Vis cihazı; Lambert-Beer eşitliğine göre moleküllerin tek dalga boyundaki (monokromatik) ışınları absorbe etmesine dayanmaktadır.

Lambert-Beer Yasası: Bir çözeltilen geçen ışık miktarı, çözelti derişimi ve ışığın çözeltilen geçerken aldığı yol ile logaritmik olarak ters, absorplanan ışık miktarı ile doğru orantılıdır.

Cihazın çalışma prensibi; İlk olarak ışık kaynağı (lamba) tarafından yayılan ışın demeti, monokromatör (dalga boyu seçici) aracılığıyla tek bir dalga boyundaki ışına dönüştürülür. Bu ışın küvetteki numunenin içine girer. Numuneden geçen ışığın şiddeti dedektör tarafından tespit edilir ve kaydediciye elektrik sinyali şeklinde gönderilir. Buradaki absorpsiyon daha çok moleküllerdeki bağ elektronlarının uyarılmasından kaynaklanır. Cihazın kısımları; ışık kaynağı, monokromatör, numune kabı, dedektör ve kaydediciden oluşur.



**Şekil 2.13:** Lambert-Beer Kanunu Şematik Gösterimi

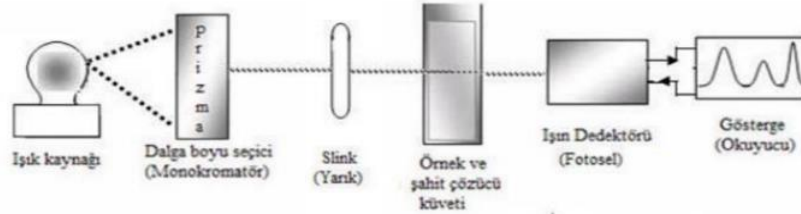
$$\text{Absorbans (A)} = \epsilon \cdot c \cdot l = -\log_{10} T \quad (2.2)$$

$\epsilon$  =Absorpsiyon katsayısı (L/mol. cm)

$c$ =Maddenin konsantrasyonu (mol/L)

$l$ =Işık yolu (cm)

Çözeltilerden çıkan ışık şiddetinin çözeltiliye giren ışık şiddetine oranına transmittans (T) denir.  $T=I_0$



**Şekil 2.14:** Spektrofotometre düzeneğinin genel şematik gösterimi

Uygulama Alanları: Moleküldeki fonksiyonel grupların tanımlanmasında ve aynı zamanda fonksiyonel grupları taşıyan bileşiklerin nicel tayininde kullanılır. Organik ve inorganik bileşiklerin analizinde kullanılır.

### 3. MATERYAL VE METOD

#### 3.1 Materyaller

##### 3.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmamızda polimer içerikli sıvı membran ve elektromembran transport tekniği kullanılarak atıksularda bulunan Cr (VI)'nın uzaklaştırılması çalışılmış olup, çalışmamız süresince kullanılan kimyasallar analitik saflık derecesinde kullanılmıştır. Çözeltiler saf su kullanılarak hazırlanmıştır. Kullanılan kimyasal maddelerin listesi Tablo 3.1'de verilmiştir.

**Tablo 3.1:** EME/PIM çalışmalarımızda kullanılan kimyasallar listesi

<b>Kimyasallar</b>	<b>Formül</b>	<b>Marka</b>
Dikloro Metan	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Merck
Kloroform	CHCl <sub>3</sub>	Sigma-Aldrich
1,5-difenilkarbazit	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O	Sigma-Aldrich
Potasyum Dikromat	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Riedel-de-Haen
2-Nitrofenil Oktil Eter	C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub>	Fluka
Mezo-oktametil kaliks[4]pirol	C <sub>28</sub> H <sub>36</sub> N <sub>4</sub>	Sigma-Aldrich
Sülfürik Asit (%98)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Fluka
Hidroklorik Asit(%37)	HCl	Merck
Etanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Merck
Sodyum Hidroksit	NaOH	Sigma-Aldrich
Bis(2-etilheksil) fosfat	C <sub>16</sub> H <sub>35</sub> O <sub>4</sub> P	Sigma-Aldrich
Oksim	C <sub>31</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	-

### 3.1.2 Kullanılan Cihazlar Listesi

PIM/EME çalışmalarında kullanılan cihazlar; Pamukkale Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya Araştırma Laboratuvarında bulunan cihazlar aşağıda verilmiştir.

- UV-VIS Spektrofotometresi (Pgenstrument t-60),
- Güç kaynağı Electro-Aomatik PS 91000 3U 3HE 10000 W (Viersen Deutschland),
- Manyetik karıştırıcı (JP Selecta 7001511, Almanya),
- Sirkülasyonlu Termostat (Polyscience 912, ABD),
- Hassas Terazî

## 3.2 Metotlar

### 3.2.1 Potasyum Dikromat ( $K_2Cr_2O_7$ ) Çözeltisinin Hazırlanması

EME/PIM deneylerimizde Cr(VI) metal katyonunun taşınımı için yapılan çalışmalarda optimum şartlarda kullanılan donör fazda kullanılacak olan 0,058836 g  $K_2Cr_2O_7$  hassas terazide tartılmıştır. 1 L 0,1 M HCl hazırlanarak bu çözeltide çözülüp donör fazda kullanılmak üzere hazırlanmıştır.

### 3.2.2 1,5-Difenil Karbazitin Hazırlanması

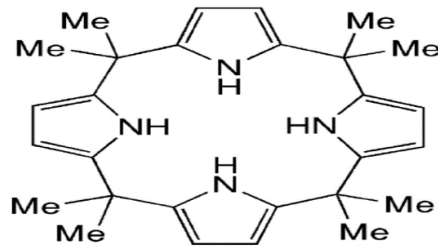
Cr(VI)'nın spektrofotometrik kantitatif analizinde kullanmak amacıyla, 1,5-difenil karbazit çözeltisi hazırlanmıştır. 0,25 g 1,5-difenil karbazit hassas terazide tartılarak (1:1) oranlarında 50 mL etil alkol-su çözeltisinde çözülerek koyu renkli kapaklı cam tüplerde analizlerde kullanılmak için saklanmıştır. Deney sonuçlarında olumsuz bir etki yaratmaması açısından 1,5-difenil karbazit çözeltisi günlük olarak hazırlanıp kullanılmıştır.

### 3.2.3 Polimer İçerikli Membranların (PIM) Sentezi

Hazırlanacak olan membranda destek maddesi olarak kullanılan CTA 0,0200 g hassas terazide tartılıp üzerine 2,5 mL diklormetan ilave edilir. Homojen şekilde karışması için bir balık eklenerek 6 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılır. Diğer taraftan 0,0198 g taşıyıcı ligand (mezo-oktametil kaliks[4] pirol) hassas terazide tartılıp üzerine 1,5 mL diklormetan ile plastikleştirici olarak kullanılacak olan 0,035 mL 2-NPOE ilave edilir. 3 saat boyunca manyetik karıştırıcıda içerisine balık eklenerek homojen şekilde karışması sağlanır. Belirtilen sürelerin sonunda her iki karışım (CTA + Plastikleştiricili Çözelti) birbirleri ile karıştırılarak 3 saat boyunca karışmaları sağlanır. Karıştırma süreleri dolduktan sonra hazırlanmış olan karışım 60 mm'lik petri kaplarına kenarlarından dökerek pürüzsüz bir şekilde yayılması sağlanır. 1 gece boyunca bekletilerek çözücüsünün buharlaşması sağlanır. Membranı petri kabından çıkartmadan önce üzerine distile su dökülerek, bir pens yardımıyla kenarlarından destek alınarak polimerik membran elde edilir.

### 3.2.4 Taşıyıcı Ligand

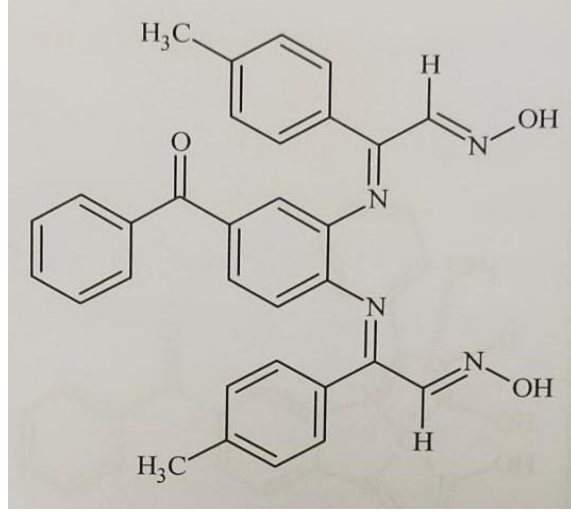
Çalışmamızda iki ligand kullanılmıştır, bunlardan biri mezo-oktametil kaliks[4]pirol, ilk olarak 1886'da Baeyer tarafından pirolün aseton ile asit katalizli yoğunlaştırılması yoluyla sentezlenen bir tetrapirel makrosiklik bileşiğidir (Baeyer 1886). Şekil 3.1'de kullanılan ligandın kimyasal yapısı verilmiştir.



Şekil 3.1: mezo-okta-metil kaliks[4]pirol kimyasal yapısı



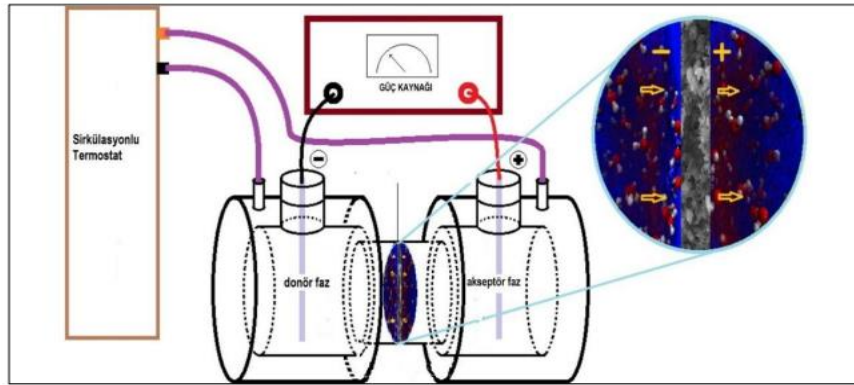
Bir diğerk ligandımız ise bir oksim türevidir. Oksimin formül yapısı,  $C_{31}H_{26}N_4O_3$  'tür. Açık yapısı Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.2: Oksim izomerik yapısı

### 3.2.5 Deneş Düzenegi

Deneş düzenegi çift cidarlı özel üretilmiş cam malzemeden oluşmaktadır. Cam bölmelerden oluşan hücre her iki kısımda 50 mL'lik hacme sahiptir. Polimer içerikli membran, sızıntıyı önlemek amaçlı contaların üzerine yerleştirilerek sabitlenmiştir. Şekil 3.3'de deneş düzenegi bulunmaktadır.



Şekil 3.3: PIM/EME çalışmalarında kullanılan deneş düzenegi (Kaya ve diğ. 2016)



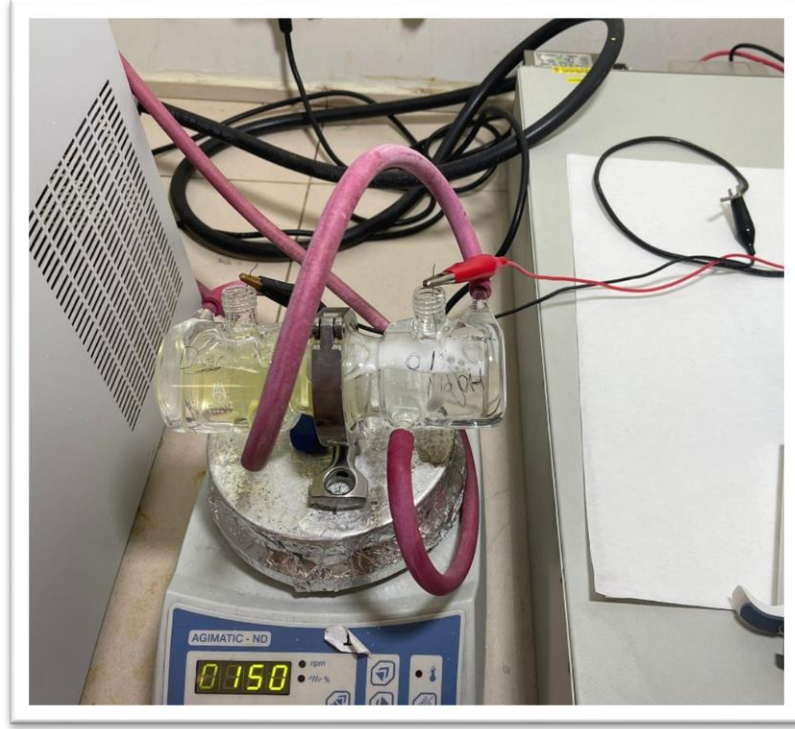
**Şekil 3.4:** PIM-EME deneyleri için kullanılan deney düzeneği

### 3.2.6 Polimer İçerikli Membran Taşınım Deneyleri

Şekil 3.3’de verilen düzenek kurulmuştur. Hazırlamış olduğumuz polimer içerikli membran taşıma sırasında kullanılmak üzere, dikkatli bir şekilde çift cidarlı cam arasına sızıntıyı önlemek için kullanılan plastik ile yerleştirilip conta yardımıyla da sıkıştırılmıştır. Sistemin sol kısmı 0,1 M HCl de çözülmüş  $2 \times 10^{-4}$  M  $K_2Cr_2O_4$  (donör faz), sağ kısma 0,01 M NaOH (akseptör faz) konularak her iki bölmeye manyetik balıklar yerleştirilerek manyetik karıştırıcıda karışması sağlanır. EME/PIM yöntemi kullanılarak gerçekleştirmiş olduğumuz çalışmada Cr(VI)’nın taşınımı ve elektrokinetik uygulamasıyla gerçekleştirdiğimiz difüzyonu için akseptör ve donör fazlara platin tel yerleştirilir. Şekil 3.4’de görüldüğü üzere iyonik göçün sağlanması için güç kaynağına;

- Katot Uç → Donör Faz Çözeltisi
- Anot Uç → Akseptör Faz Çözeltisi

platin tel ise uçlara tutturularak bu çözeltilerin içine daldırılır. Her 10 dakikada bir her iki çözeltiden de numune alınır. 0,5’er mL’lik cam tüplerde kapakları kapatılarak saklanmıştır.

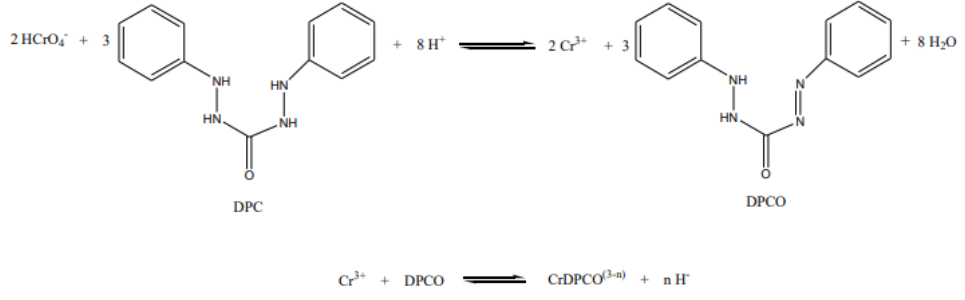


**Şekil 3.5:** Güç kaynağının katot ve anot uçlarının çözeltilere daldırılması

Deneyle sabit sıcaklık ve sabit tutulan karıştırma hızında (20<sup>0</sup>C sıcaklıkta 150 rpm karıştırma hızında) yürütülerek gerçekleştirilmiştir. Donör faz çözeltisinden akseptör faza taşınımı sağlanan metal katyonların konsantrasyonları UV Spektrofotometresi'nde yapılmıştır. Cr(VI) metal katyonunun farklı derişimlerdeki çözeltileri hazırlanarak UV spektrofotometresinde absorbands değerleri ölçülerek kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. Oluşturulan grafik Şekil 3.7'de gösterilmiştir.

### 3.2.7 Numune Analizi

Gerçekleştirilen transport deneylerinde donör ve akseptör fazlarında Cr(VI) metal katyonunun analizi spektrofotometrik olarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.6'da DPC ve Cr(VI) arasındaki reaksiyon şeması verilmiştir (Scindia ve diğ. 2004, Pflaum ve Howick 1956, Willems ve diğ. 1977, Onaç 2013) Şekil 3.6'da verilen reaksiyona göre 1,5 difenilkarbazitin Cr(VI) ile asidik ortamda verdiği renkli kompleks ile 540 nm dalga boyundaki absorpsiyonu esas alınarak UV-Vis. spektrofotometresi ile donör ve akseptör fazların derişimleri tayin edilmiştir.

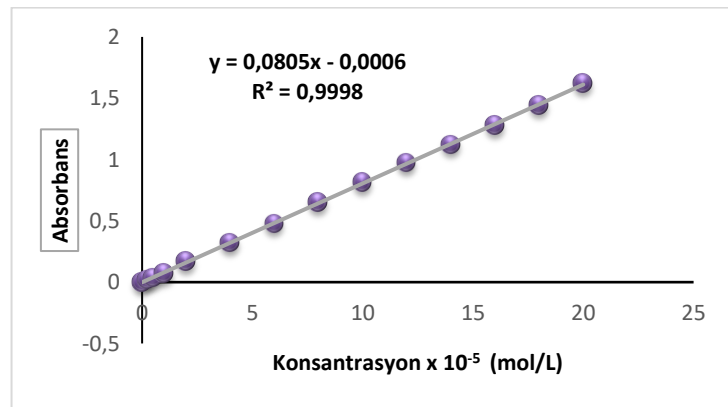


**Şekil 3.6:** Cr(VI) ile DPC arasındaki reaksiyon şeması

Donör ve akseptör faz çözeltilerinden belirlenen süre ve akımlarda alıp tüplerde saklamış olduğumuz 0,5 mL'lik numunelerden örnekler alınarak üzerine 0,4 mL 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 0,5 mL 1,5 difenilkarbazit çözeltisi eklenerek 15 dakika bekletilerek oluşan renkli kompleks çözeltilerin absorptans değerleri 540 nm dalga boyunda UV spektrofotometresinde okunmuştur. Asidik ortamda bu renkli komplekse ait kalibrasyon eğrisini oluşturmak amacıyla farklı dikromat konsantrasyonlarında 1,5 difenilkarbazit ile oluşturduğu kompleksler maksimum dalga boyu olan 540 nm'de absorptansları okundu. Hazırlanan farklı dikromat çözelti konsantrasyonları ile ölçülen absorptans değerleri Tablo 3.2'de verilmiştir.

**Tablo 3.2:** Farklı konsantrasyonlarda ki  $K_2Cr_2O_7$  çözeltilerinin absorbands değerleri (540 nm'de)

Konsantrasyon x $10^{-5}$ (mol/L)	Absorbans
0	0
0,25	0,023
0,5	0,038
1	0,077
2	0,168
4	0,319
6	0,477
8	0,642
10	0,816
12	0,968
14	1,113
16	1,277
18	1,451
20	1,622



**Şekil 3.7:**Farklı konsantrasyonlardaki potasyum dikromat çözeltilerinin absorbands derişim grafiği

Şekil 3.7’de Cr(VI) metal katyonunun taşınımı için gerçekleştirilen transport deneyine ait kalibrasyon grafiği yer almaktadır ve  $R^2= 0,9998$  olarak hesaplanmıştır.

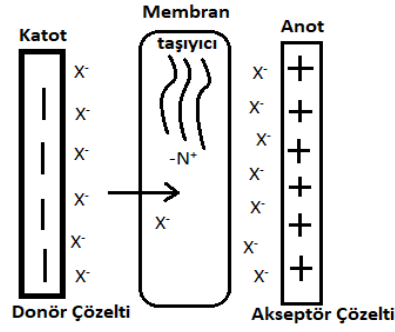
EME/PIM deneylerinde belirlenen sürelerde her iki fazdan alınmış olan (donör ve akseptör fazlardan) numunelerin absorbans değerleri kalibrasyon grafiğinde hesaplanan  $y=0,0805.10^5x- 0,0006$  denkleminde y değeri yerine koyularak Tablo 3.3’de donör ve akseptöre ait farklı zaman aralıklarındaki konsantrasyon değerleri bulunmuştur.

**Tablo 3.3:** Farklı zaman aralıklarında donör ve akseptör faz konsantrasyonları

Zaman(dk)	A <sub>donör</sub>	A <sub>akseptör</sub>	C <sub>d</sub> x 10 <sup>5</sup> (mol/L)	C <sub>a</sub> x 10 <sup>5</sup> (mol/L)
0	1,605	0,000	20,01	0,00
10	1,468	0,009	18,31	0,11
20	1,398	0,015	17,37	0,19
30	1,365	0,048	19,96	0,60
40	1,175	0,124	14,60	1,54
50	1,154	0,191	14,34	2,38
60	0,958	0,238	11,97	2,96
70	0,900	0,287	11,18	3,57
80	0,841	0,362	10,45	4,50
90	0,813	0,412	10,10	5,12
100	0,727	0,453	9,03	5,63

*PIM, taşıyıcı olarak mezo-oktametil kaliks[4]pirol kullanılmıştır, uygulanan potansiyel kuvvet 40 Volt 0,1 Amper, karıştırma hızı 150 rpm, sıcaklık 293<sup>0</sup>K’dir.*

- Donör Faz Çözeltisi; 0,1 M HCl ‘de çözülmüş,  $2 \times 10^{-4}$  M  $K_2Cr_2O_7$
- Akseptör Faz Çözeltisi; 0,01 M NaOH



**Şekil 3.8:** EME çalışmalarında yüklü türlerin transportu

Akış hızı olan  $J$ , Cr(VI) kationunun taşınımında UV'de saptanan konsantrasyon değerlerinden faydalanılarak ve Ficks's I. Kanunundan yararlanılarak aşağıda bağıntıdan hesaplanmıştır (Danesi ve diğ., 1984; Ayhan, 2015).

$$j = \varepsilon \frac{V}{A} x \frac{dc}{dt} \quad (3.1)$$

Formül 3.1'de

- $\varepsilon$ : geçirgenlik yüzdesini,
- $J$ : akış hızını,
- $V$ : besleme fazının hacmini,
- $A$ : etkin membran yüzey alanını,
- $C$ : sıyrılma fazındaki metal iyonunun konsantrasyonunu
- $t$ : zaman

ifade etmektedir.

Çalışılan metal taşınım deneylerindeki parametrelere geçirgenlik katsayısının etkisinin nasıl olduğunu incelemek için  $P$  değeri olan geçirgenlik katsayısı hesaplanacaktır.

$$P = \varepsilon \frac{dc}{c} \frac{1}{dt} \frac{v}{A} \quad (3.2)$$

Eşitliliğin (3.2) integrali alınarak;

$$\ln \frac{C_i}{C} = \varepsilon \frac{A}{V} \cdot P \cdot t \quad (3.3)$$

Eşitlik 3.3'te verilmiştir. Eşitlikte;

$C_i$  ; donör fazındaki (besleme) metal iyonunun başlangıç derişimini,

$C$  : ise  $t$  anında donör fazda bulunan metal iyonunun derişimini göstermektedir.

Geçirgenlik katsayısı olan  $P$ 'yi bulmak için ise;  $\ln(C_i/C)$  değerlerinin zamana karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğiminden yararlanılmaktadır.

Geri dönüşüm faktörü olan  $RF$ , donör fazdan  $Cr(VI)$  taşınımı verimliliğinin hesaplamasında kullanılmaktadır. Bu faktörün hesaplanması Eşitlik 3.4'te verilmiştir.

$$RF = \frac{C_i - C}{C_i} \times 100\% \quad (3.4)$$

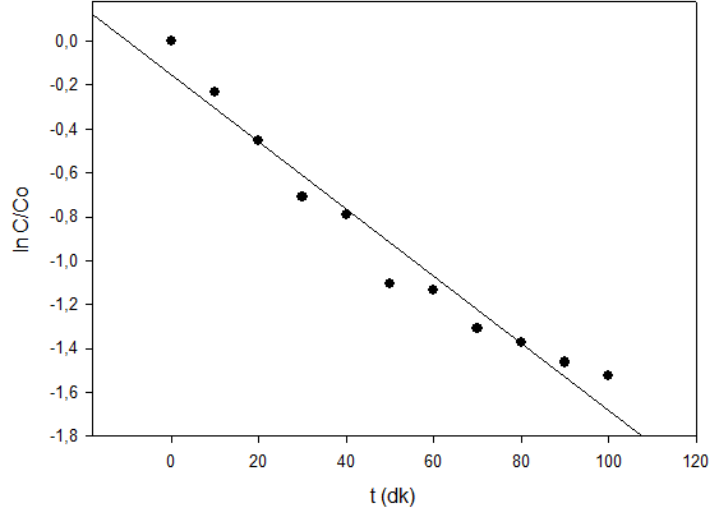
0,1 M HCl'de hazırlanmış  $2 \times 10^{-4}$  M  $K_2Cr_2O_7$  olan çözelti donör fazda (besleme) kullanılmak üzere hazırlanır. Akseptör fazda kullanılmak üzere ise 0,01 M NaOH çözeltisi, PIM'de taşıyıcı ligand olarak  $1 \times 10^{-2}$  M kullanılan mezo-oktametil kaliks [4] pirol, uygun koşul olarak belirlenen 40 Volt, 0,1 Amper 120 rpm karıştırma hızında, 293 K'de belirlenmiş olup hesaplamalar aşağıdaki Tablo 3.4'de verilmiştir.

**Tablo 3.4:**  $\ln (C/C_i) - t$  grafiği verileri

t (dk)	C/C <sub>i</sub>	ln C/C <sub>i</sub>
0	0,000	0,000
10	0,790	-0,234
20	0,634	-0,454
30	0,491	-0,709
40	0,452	-0,793
50	0,331	-1,105
60	0,321	-1,134
70	0,267	-1,312
80	0,253	-1,374
90	0,231	-1,464
100	0,217	-1,525



Tablo 3.4’de verilmiş olan veriler doğrultusunda 3.1’deki eşitlikten faydalanarak çizilen  $\ln(C/C_0)$  e karşı t grafiği Şekil 3.9’da gösterilmiştir.



**Şekil 3.9:**  $\ln(C/C_0) - t$  grafiği

Optimum şartlarda (40V 0,1A) gerçekleştirmiş olduğumuz deneyler sonucu hesaplanan kinetik parametreler aşağıda Tablo 3.5’de verilmiştir.

Elde edilen verilerle,  $\ln(C/C_0)$ -t grafiğinin eğiminden;

- k: Hız sabiti
- P: Geçirgenlik sabiti
- J: Akı Değeri
- %RF: Geri kazanım faktörü

Kinetik parametreler hesaplanmış olup, diğer deneysel sonuçlar içinde tekrarlanacaktır.

**Tablo 3.5:** Optimum konsantrasyonda kinetik veriler

<b>Uygulanan Akım ve Voltaj</b>	<b><math>k \times 10^4</math> (s<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>P \times 10^6</math> (m/s)</b>	<b><math>J \times 10^6</math> (mol/m<sup>2</sup>.s)</b>	<b>Geri Kazanım Faktörü (RF%)</b>
40V – 0,1A	2,4627	12,2053	2,4410	78,2554

*0,01M NaOH çözeltisiyle hazırlanmış olduğumuz akseptör faz, 0,1M HCl'de  $2 \times 10^{-4}$  M  $K_2Cr_2O_7$  çözeltisiyle hazırlanmış olduğumuz donör faz, polimer içerikli membranda ligand olarak kullandığımız  $1 \times 10^{-2}$  M mezo-oktametil kaliks[4]pirol, 150 rpm, 100 dakika, 293 K.*

## 4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Gerçekleştirmiş olduğumuz PIM elektromembran çalışmalarımızda, yük taşıyıcılı ekstraksiyon ile Cr(VI) metal katyonunun taşınım kinetiği farklı parametrelerde incelenmiştir. Gerçekleştirdiğimiz deneylerde her bir parametre için; akış hızı (J), geçirgenlik katsayısı (P), ve geri kazanım değerleri (% RF) hesaplamaları yapılmıştır.

Cr(VI)'nın PIM elektromembran sistemi kullanılarak yapılan taşınım çalışmalarında aşağıdaki parametreler kullanılarak kinetik veriler ortaya koyulmuştur. Gerçekleştirmiş olduğumuz deneylerimizde;

- Elektriksel potansiyel etkisi
- Elektriksel akım etkisi
- Taşıyıcı türü etkisi

parametreleri incelenmiştir.

### 4.1 PIM/EME Çalışmalarında Akımın ve Elektriksel Potansiyelin Etkisi

EME ekstraksiyonunda yürütücü güç, donör ve akseptör faz çözeltileri üzerine koyulan elektrot çubukları sayesinde PIM boyunca süren elektriksel potansiyeldir. EME'de kullanılan elektriksel alanın hem yönü açısından hem de büyüklüğü açısından farklılıklar olabilmektedir.

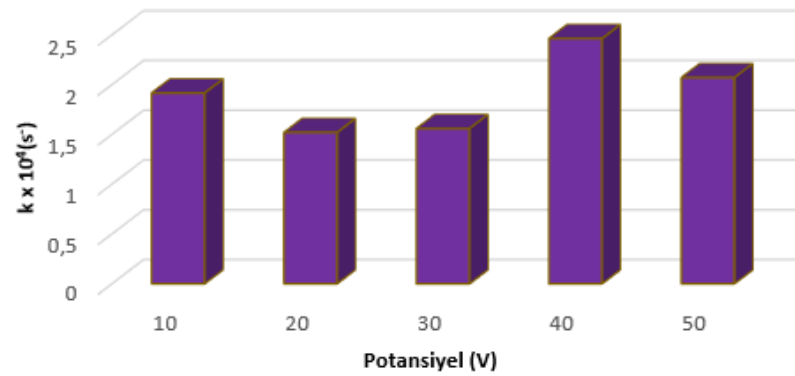
EME modeli yüklü analitlere göre tasarlanmıştır. Katyonların transportu isteniyorsa katot uç akseptör faza, anyonların transportu isteniyorsa anot uç akseptör faz içerisinde yerleştirilmelidir (Fernandez ve diğ. 2017). EME deneylerinde güç kaynağı ayarlanarak farklı potansiyellerde çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Uygulanan kuvvet kararlılığı etkilediği için, optimize edilmesi önemlidir. Akımı ve potansiyel farkı optimize ederek 10V, 20V, 30V, 40V, 50V ile her bir potansiyel fark değer içinse 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 amper akım uygulanmıştır.

0,1A sabit akımda potansiyel değerlerde hesaplanan kinetik veriler Tablo 4.1’de yer almaktadır.

**Tablo 4.1:** 0,1 Amper sabit akımda Cr(VI) taşınımına voltajın etkisi

Uygulanan Potansiyel (V)	$k \times 10^4$ (s <sup>-1</sup> )	$P \times 10^6$ (m/s)	$J \times 10^6$ (mol/m <sup>2</sup> .s)	Geri Kazanım Faktörü (RF%)
10	1,9162	9,4966	1,8993	69,6573
20	1,5199	7,5327	1,5065	59,3146
30	1,5595	7,7291	1,5458	61,5576
40	2,4627	12,2053	2,4410	78,2524
50	2,0707	10,2626	2,0525	74,0809

*0,01 M NaOH çözeltisiyle hazırlanmış olduğumuz akseptör faz, 0,1 M HCl’de  $2 \times 10^{-4}$  M  $K_2Cr_2O_7$  çözeltisiyle hazırlanmış olduğumuz donör faz, polimer içerikli membranda ligand olarak kullandığımız  $1 \times 10^{-2}$  M mezo-oktametil kaliks[4]pirol, 150 rpm, 100 dakika, 293 K*



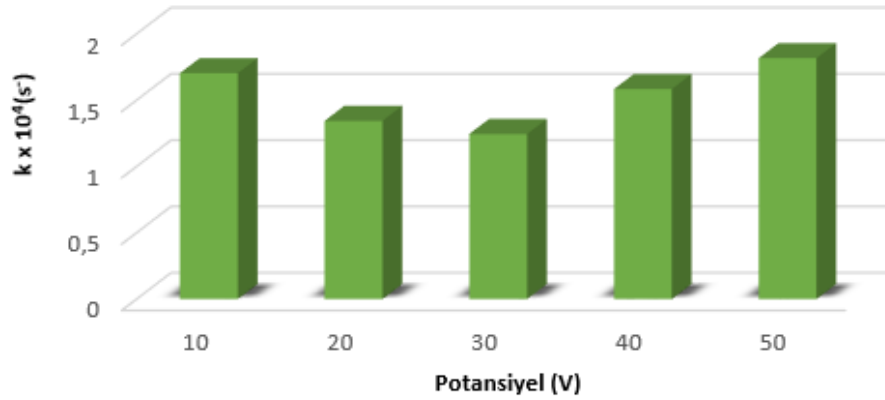
**Şekil 4.1:** 0,1 Amper akım için  $k \times 10^4$  (s<sup>-1</sup>) – potansiyel grafiği

Çalışmalarımızda uygulamış olduğumuz farklı potansiyel değerlere karşılık k hız sabiti grafiği Şekil 4.1’de verilmiştir.

**Tablo 4.2:** 0,2 Amper sabit akımda Cr(VI) taşınımına uygulanan potansiyelin etkisi

Uygulanan Potansiyel (V)	$k \times 10^4$ (s <sup>-</sup> )	$P \times 10^6$ (m/s)	$J \times 10^6$ (mol/m <sup>2</sup> .s)	Geri Kazanım Faktörü (RF%)
10	1,7034	8,4423	1,6884	71,1526
20	1,3436	6,6588	1,3317	57,8816
30	1,2447	6,1691	1,2338	60,1869
40	1,5840	7,8505	1,5701	68,4735
50	1,8167	9,0035	1,8007	74,2679

0,01 M NaOH çözeltisiyle hazırlanmış olduğumuz akseptör faz, 0,1 M HCl'de  $2 \times 10^{-4}$  M  $K_2Cr_2O_7$  çözeltisiyle hazırlanmış olduğumuz donör faz, polimer içerikli membranda ligand olarak kullandığımız  $1 \times 10^{-2}$  M mezo-oktametil kaliks[4]pirol, 150 rpm, 0,2 Amper, 100 dakika, 293 K

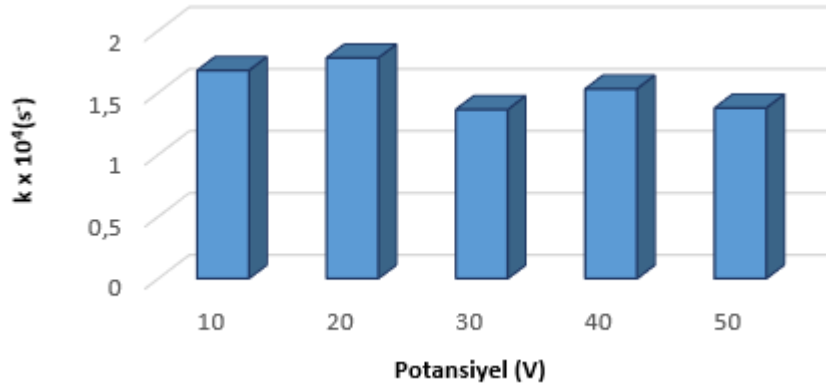


**Şekil 4.2:** 0,2 A için  $k \times 10^4$  (s<sup>-</sup>) – potansiyel grafiği

**Tablo 4.3:** 0,3 Amper sabit akımda Cr(VI) taşınımına voltaj etkisi

Uygulanan Potansiyel (V)	$k \times 10^4$ (s <sup>-1</sup> )	$P \times 10^6$ (m/s)	$J \times 10^6$ (mol/m <sup>2</sup> .s)	Geri Kazanım Faktörü (RF%)
10	1,6779	8,3160	1,6632	70,0934
20	1,7793	8,8183	1,7636	74,4548
30	1,3631	6,7556	1,3511	57,8193
40	1,5295	7,5804	1,5160	59,3146
50	1,3753	6,8160	1,3632	63,4890

0,01 M NaOH çözeltisiyle hazırlanmış olduğumuz akseptör faz, 0,1 M HCl'de  $2 \times 10^{-4}$  M  $K_2Cr_2O_7$  çözeltisinde hazırlanmış olduğumuz donör faz, polimer içerikli membranda ligand olarak kullandığımız  $1 \times 10^{-2}$  M mezo-oktametil kaliks[4]pirol, 150 rpm, 0,3 Amper, 100 dakika, 293 K



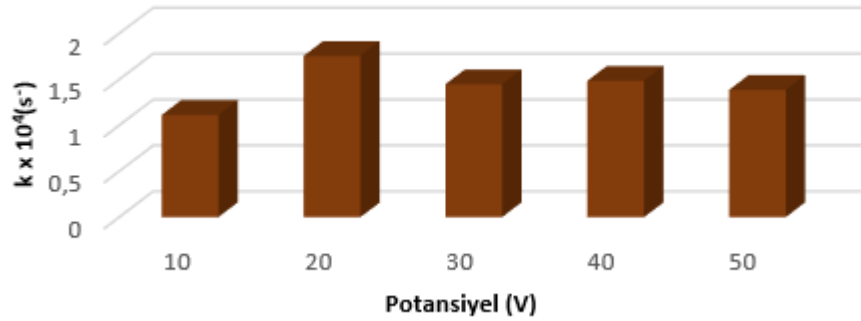
**Şekil 4.3:** 0,3 Amper için  $k \times 10^4$  (s<sup>-1</sup>) – potansiyel grafiği

0,4 amper için uygulanan potansiyel fark verileri Tablo 4.4’de verilmiştir.

**Tablo 4.4:** 0,4 Amper sabit akımda Cr(VI) taşınımına voltaj etkisi

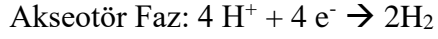
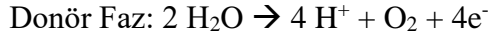
Uygulanan Potansiyel (V)	$k \times 10^4$ (s <sup>-1</sup> )	$P \times 10^6$ (m/s)	$J \times 10^6$ (mol/m <sup>2</sup> .s)	Geri Kazanım Faktörü (RF%)
10	1,1130	5,5160	1,1032	58,1931
20	1,7551	8,6982	1,7396	69,1588
30	1,4470	7,1712	1,4342	68,9719
40	1,4857	7,3632	1,4726	61,8068
50	1,3861	6,8697	1,3739	63,9875

0,01 M NaOH çözeltisiyle hazırlanmış olduğumuz akseptör faz, 0,1 M HCl'de  $2 \times 10^{-4}$  M  $K_2Cr_2O_7$  çözeltisinde hazırlanmış olduğumuz donör faz, polimer içerikli membranda ligand olarak kullandığımız  $1 \times 10^{-2}$  M mezo-oktametil kaliks[4]pirol, 150 rpm, 0,4 Amper, 100 dakika, 293 K

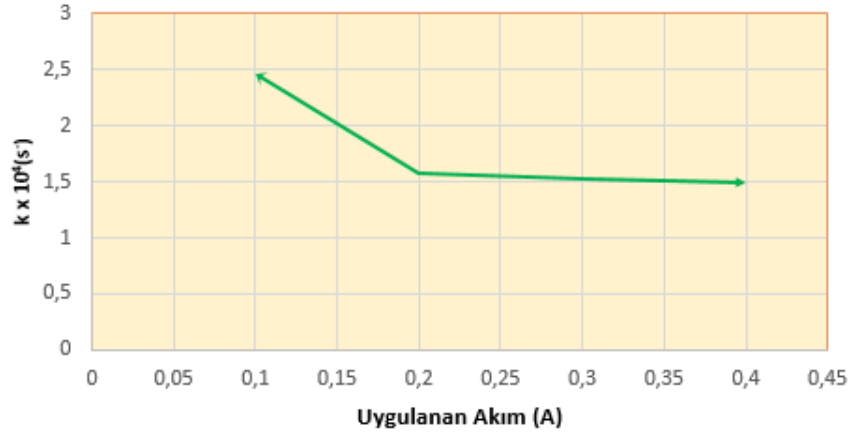


**Şekil 4.4:** 0,4 Amper için  $k \times 10^4$  (s<sup>-1</sup>) – potansiyel grafiği

Kinetik verilerdeki artış akımın artmasıyla beklenen bir sonuçtur. Akımın fazla artmasıyla, anot ve katot uçlarında fazla oksijen ve hidrojen birikmesinden her iki elektrotta da kabarcıklar gözlenmiştir. Bu olayın gerçekleşmesi çözeltilerde pH değişimine sebep olmaktadır. Akım ile doğru orantılı olarak pH değeri değişimi gözlenmekte, buda elektrolizin artmasını tetiklenmektedir.



Bu nedenden ötürü optimum olarak 0,1 amper akım değeri baz alınmıştır. Elde ettiğimiz kinetik veriler Şekil 4.5 ile de uyum göstermektedir.



Şekil 4.5: 40 V için  $k \times 10^4 (\text{s}^{-1})$  – uygulanan akım grafiği

## 4.2 Taşıyıcı Türü Etkisi

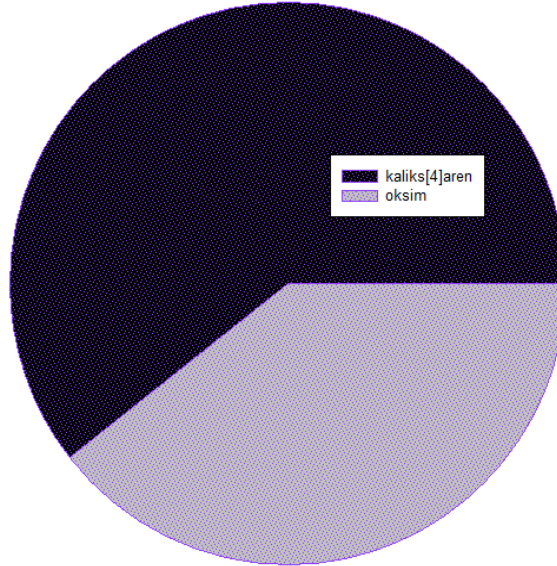
Çalışmamızda taşıyıcı olarak kullanılan mezo-oktametil kaliks[4]pirol genellikle formaldehit ve p-alkil fenollerin baz katalizörlüğünde elde edilen makrosiklik bir bileşiktir. mezo-oktametil kaliks[4]pirol, sulu fazda bulunan metal iyonları ile kompleks oluşturarak anyon değiştirici olarak görev yapmaktadır (Nghiem ve diğ. 2006). Ayrıca çalışmamızda farklı bir taşıyıcı olarak bir oksim türevi ( $\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_3$ ) kullanılmıştır. Aynı şekilde PIM/EME deneyleri oksim türevi içinde gerçekleştirilmiş fakat elde edilen kinetik veriler kalikseren türevi için elde ettiğimiz kinetik verilerin yanında oldukça düşük kalmıştır. Tablo 4.5’de Cr(VI) metal katyonuna taşıyıcı türlerin etkisini gösteren tablo yer almaktadır.



**Tablo 4.5:** Cr(VI) transportuna taşıyıcı türünün etkisi

Taşıyıcı Türü	$k \times 10^4$ (s <sup>-1</sup> )	$P \times 10^6$ (m/s)	$J \times 10^6$ (mol/m <sup>2</sup> .s)	Geri Kazanım Faktörü (RF%)
Mezo-oktametil kaliks[4] pirol	2,4627	12,2053	2,4410	78,2554
Oksim türevi	1,1678	5,7877	1,1575	50,8411

0,01M NaOH çözeltisiyle hazırlanmış olduğumuz akseptör faz, 0,1M HCl'de  $2 \times 10^{-4}$  M  $K_2Cr_2O_7$  çözeltisinde hazırlanmış olduğumuz donör faz, polimer içerikli membranda ligand olarak kullandığımız  $1 \times 10^{-2}$  M mezo-oktametil kaliks[4]pirol ve oksim, akım 40 Volt 0,1 Amper, 150 rpm, 100 dakika, 293 K



**Şekil 4.6:** Mezo-oktametil kaliks[4]pirol ve oksim taşıyıcılarının geri kazanım faktörü grafiği

Mezo-oktametil kaliks[4]pirol türevinin halkalı bir yapıya sahip olması halka içinde N-H gruplarının bulunması  $Cr^{+6}$  ile kompleks yapabilme özelliğini arttırmaktadır. Kinetik sonuçlarından anlaşılacağı üzere mezo-oktametil kaliks[4]pirol taşıyıcısı kullanıldığında yüksek transport verimi elde edilmiştir. Şekil 4.6'da mezo-oktametil kaliks[4]pirol ve oksim taşıyıcılarının geri kazanım faktörünü gösteren grafik yer almaktadır.

### 4.3 Cr(VI) Taşınımında Pasif Difüzyon ve EME Etkisi

Kütle transportu PIM'lerde kolaylaştırılmış transport olarak isimlendirilir. Transportta amaç yüksek konsantrasyona sahip donör fazdan düşük konsantrasyonlu akseptör faza taşınımın gerçekleşmesini sağlamaktır. Bu transport sırasında dışarıdan bir kuvvete gerek duyulmamaktadır. Türler ekstrakte yedilirken donör fazdan akseptör faza nicel olarak aktarım sağlanmaktadır. EME çalışmalarında güç kaynağı kullanılarak hedeflenen analitin çözültiden ayrılması sağlanmaktadır. EME'nin diğer ekstraksiyon türleriyle kıyaslandığında kısa bir zaman zarfında kararlı hale erişip işlemi tamamlaması önemli bir avantaj olarak kabul edilir.

**Tablo 4.6:** Cr(VI) taşınımına transport türü etkisi

Transport Türü	$k \times 10^4$ (s <sup>-1</sup> )	$P \times 10^6$ (m/s)	$J \times 10^6$ (mol/m <sup>2</sup> .s)	Geri Kazanım Faktörü (RF%)
Pasif Transport	0,7264	0,5706	0,0418	13,8044
Elektromembran	2,4627	12,2053	1,1575	78,2554

*0,01 M NaOH çözeltisiyle hazırlanmış olduğumuz akseptör faz, 0,1 M HCl'de  $2 \times 10^{-4}$  M  $K_2Cr_2O_7$  çözeltisinde hazırlanmış olduğumuz donör faz, polimer içerikli membranda ligand olarak kullandığımız  $1 \times 10^{-2}$  M mezo-oktametil kaliks[4]pirol, akım 40 Volt 0,1 Amper, 150 rpm, 100 dakika, 293 K*

Tablo 4.6'da verilen kinetik verilerden de anlaşılacağı üzere elektriksel potansiyelin uygulandığı elektromembran çalışmalarında daha yüksek kinetik verilere çok kısa sürede ulaşılmaktadır. Pasif transportta ise transport verimi EME proseslerine göre oldukça düşüktür. Bu durum uygulanan elektriksel kuvvetin önemini ortaya koymaktadır.

## 5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Su, bütün canlıların yaşamında önemli bir yere sahiptir. Başta insanlar olmak üzere hayvanlar ve bitkiler de hayatlarını suya bağlı bir şekilde sürdürür. Her canlı için hayati öneme sahip olan suyun, bir takım uygulamalar yüzünden kullanılmaz hale gelmesi ile su kirliliği meydana gelir. Dünya nüfusunun hızla artması, suya olan ihtiyacın giderek artmasına neden olmaktadır. Bununla birlikte bu ihtiyacın karşılandığı su kaynakları sınırlıdır. Buna ek olarak, artan endüstriyel ve ticari faaliyetler sonucu oluşan katı veya sıvı atıklar mevcut su kalitesinin bozulmasını hızlandırmaktadır. Dolayısıyla, mevcut suyun miktar ve kalite olarak korunması veya kontrol edilmesinin önemi her geçen gün daha da artmaktadır. Yapmış olduğumuz çalışmamızda yüksek toksik etkiye sahip olan Cr(VI) metal iyonunun uzaklaştırılması hedeflenmiştir. Yapmış olduğumuz çalışmamızın en önemli noktalarından biri ise elektromembran prosesini kullanmamız oldu. Bu sayede yüksek seçicilik, transport süresinin kısaltılması, uygulama açısından kolaylık, az enerji ile yüksek verim sağlayarak aynı zamanda endüstriyel alanlarda kullanımında yaygın olması açısından dikkat çekmektedir. Yapmış olduğumuz çalışmamızda farklı potansiyellerde ( 10 V, 20 V, 30 V, 40 V, 50 V) ve farklı akımlarda (0,1 A, 0,2 A, 0,3 A, 0,4 A), farklı taşıyıcılarda (mezo-oktametil kaliks[4]pirol ve oksim türevi), farklı proseslerde (pasif difüzyon, EME) uygun şartlarda transporta etkileri incelenmiştir. Yapmış olduğumuz çalışmalarda farklı zaman aralıklarında almış olduğumuz numunelerin konsantrasyon değerlerini UV cihazında okuyarak bu bilgiler doğrultusunda kinetik değerleri hesaplanmıştır. Bu değerler; hız sabiti (k), akış hızı (J), geçirgenlik katsayısı (P) ve geri kazanım faktörü (%RF) gibi kinetik değerleri ortaya koymuştur.

İlk olarak en yüksek verimin elde edildiği deneyler belirlenerek optimum şartlar belirlenmiştir. 0,1 M HCl'de  $2 \times 10^{-4}$  M  $K_2Cr_2O_7$  çözeltisinde donör faz, 0,01 M NaOH çözeltisinde hazırlanmış akseptör faz, PIM'de ligand olarak  $1 \times 10^{-2}$  M kullanılan mezo-oktametil kaliks[4]pirol, akım: 40 V- 0,1 A, 150 rpm karıştırma hızı, transport süresi 100 dakika, sıcaklık 293K uygulanarak en iyi verime ulaşıldığı gözlemlenmiştir. Çalışmada bir başka taşıyıcı olarak kullandığımız oksim türevi mezo-oktametil kaliks[4]pirol türevine göre daha düşük transport verimi göstermiştir ki bu da kinetik değerlerden anlaşılmaktadır. PIM'in yüksek seçiciliği ve uzun kullanım özelliği ile

EME çalışmalarında sistem kararsızlığını yok ederek tekrarlanabilir olduğunu ve kararlı bir yapı oluşturduğunu çalışmalarımız sonucunda ortaya konulmuştur.

## 6. KAYNAKLAR

Ahmad, A. L., Kusumastuti, A., Derek, C. J. C. Ve Ooi, B. S. “Emulsion liquid membrane for heavy metal removal: An overview on emulsion stabilization and destabilization”, *Chemical Engineering Journal*, 171(3), 870-882, (2011).

Aksoy, Ö., “Sulu Çözeltilerden Bazı Boya Maddelerin ve Bakır Metalinin Uzaklaştırılmasında Yeni Adsorblayıcı Olarak Nar Posasının Değerlendirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Diyarbakır, (2012).

Alpoğuz, H. K., “Sıvı Membranlarda Makrosiklik Bileşikler Kullanılarak Bazı Katyonların Transport Özelliklerinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 91s, (2002).

Appenroth, K. J., “Definition of “heavy metals” and their role in biological systems”, In *Soil Heavy Metals*, 19, 19-29, (2010).

Aslan, M., *Membran Teknolojileri*, T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, (2016).

Aydın, M., “CNT/TiO<sub>2</sub> ile Kompozit Membran Hazırlama ve Karakterizasyonu” Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, (2018).

Ayhan, N., “Destekli Sıvı Membranlarda Cr(VI) Metal Katyonunun Taşınım Kinetiğinin İncelenmesi” Yüksek Lisans Tezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Denizli, 34-54, (2015).

Baeyer, A., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 19, 2184, (1886).

Balchen, M., Gjelstad, A., Rasmussen, K.E. and Pedersen-Bjergaard, S. “Electrokinetic migration of acidic drugs across a supported liquid membrane”, *J. Chromatogr. A*, 1152(1-2), 220-225, (2007).

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

Çalık, G., “Polimerik Destekli Membranlar Kullanılarak Bazı Metal Katyonların Yük Taşıyıcılı Ekstraksiyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Ankara, (2020).

Danesi, P. R., Reichley-Yinger, L., Cianetti, C. ve Rickert, P. G. “Separation of Cobalt and Nickel by Liquid-Liquid Extraction and Supported Liquid Membranes with Di(2,4,4-Trimethylpentyl)Phosphinic Acid [Cyanex 272] ”, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2(6), 781–814, (1984).

Drouin, N., Kuban, P., Rudaz, S., Pedersen-Bjergaard, S. Ve Schappeler, J. "Electromembrane extraction: Overview of the last decade", *Trends in Analytical Chemistry*, 113- 357-363, (2019).

Duffus, J. H.. "Heavy metals" a meaningless term (IUPAC Technical Report) ", *Pure and Applied Chemistry*, 74(5), 793-807, (2002).

Eibak, L. E. E., Parmer, M.P., Rasmussen, K.E., Pedersen-Bjergaard, S. Ve Gjelstad, A., "Parallel electromembrane extraction in a multiwell plate", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 406(2), 431-440, (2014).

Ergönül, M. B. & Atasagun, S., Chapter 16 -The effects of chronic low level zinc (Zn) exposure on the hematological profile of tench, *Tinca tinca* L.1758. In: Trends in fisheries and aquatic animal health, editor: Berilis, P. Bentham Science Publishing, (2017).

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

Fernández, E., Vårdal, L., Vidal, L., Canals, A., Gjelstad, A. ve Pedersen-Bjergaard, S., "Complexation-mediated electromembrane extraction of highly polar basic drugs—a fundamental study with catecholamines in urine as model system", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 409(17), 4215–4223, (2017).

Fyles, T. M., ‘‘On the rate-limiting steps in the membrane transport of cations across liquid membranes by dibenzo-18-crown-6 and lipophilic crown ether carboxylic acids’’ *Journal of Membrane Science*, Volume 24, Issue 3, A, Pages 229-243, (1985).

Fyles, T. M., ‘‘On the Rate-Limiting Steps in the Membrane Transport of Cations across Liquid Membranes by Dibenzo-18-crown-6 and Lipophilic Crown Ether Carboxylic Acids’’, *J. Membrane Sci.*, 24, 229-243, (1985).

Gjelstad, A., Rasmussen, K. E. and Pedersen-Bjergaard, S., ‘‘Electrokinetic migration across artificial liquid membranes - Tuning the membrane chemistry to different types of drug substances’’*J. Chromatogr. A*,1124, 29- 34, (2006).

Gjelstad, A., Rasmussen, K.E. ve Pedersen-Bjergaard, S., ‘‘Simulation of flux during electro-membrane extraction based on the Nernst-Planck equation’’, *Journal of Chromatography A*, 1174(1-2), 104-111, (2007).

Gürel, L. ve Buyukgungor, H., ‘‘İleri arıtımda sıvı membranlar’’, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 2, 30 - 44, (2006).

Gürel Levent, B. H., ‘‘Liquid Membranes In Advanced Treatment’’, *Journal of Engineering and Natural Sciences Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, (2006/2), 30-44, (2006).

Hansen, F. A., Jensen, H. and Pedersen-Bjergaard, S., “Electromembrane extraction using sacrificial electrodes”, *Analytical Chemistry*, 92(7), 5595–5603, (2020).

Hembrom, S., Singh, B., Gupta, S.K., Nema, A. K., A Comprehensive Evaluation of Heavy Metal Contamination in Foodstuff and Associated Human Health Risk: A Global Perspective. *Contemporary Environmental Issues and Challenges in Era of Climate Change*

Ho, W.S.W., Sirka, K.K., Eds. *Membrane Handbook*. Chapman & Hall: New York, NY, (1992).

Ho, W.S.W. ve Poddar, T.K.(n.d.).New Membrane Technology for Removal and Recovery of Chromium from Waste Waters. *Environmental Progress*, (2011).

Ho, W.S.W., Sirka, K.K., Eds. *Membrane Handbook*. Chapman & Hall: New York, NY, (1992).

Huang, C., Seip, K.F., Gjelstad, A. and Pedersen-Bjergaard, S. “Electromembrane extraction for pharmaceutical and biomedical analysis- Quo vadis”, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 113,97-107,(2015).

Huang C. “Development of electromembrane extraction technologies for future bioanalysis of pharmaceuticals and peptides”, PhD Thesis, *Department of Pharmaceutical Chemistry, Oslo University*, (2015).

Huang, C.X., Jensen,H., Seip, K.F., Gjelstad, A. and Pedersen Bjergaard, S. “Mass transfer in electromembrane extraction-The link between theory and experiments”, *J. Sep. Sci.*,39, 188-197,(2016).

Huang, C., Chen, Z., Gjelstad, A., Pedersen-Bjergaard, S. Ve Shen, X., Electromembrane extraction. *Trends in Analytical Chemistry*, 95,47-56, (2017).

Huang, C., Gjelstad, ve A. Pedersen-Bjergaard, S., Exhaustive extraction of peptides by electromembrane extraction. *Analytica Chimica Acta*, 114-129, (2015).

Huang, C., Gjelstad, ve A. Pedersen-Bjergaard, S., Organic solvents in electromembrane extraction: Recent insights. *Reviews in Analytical Chemistry*, 35(4), 169-183, (2016).

Izatt, R. M., Clark, G. A., Bradshaw, J. S., Lamb, J. D. ve Christensen, J. J., Macrocyclic-facilitated transport of ions in liquid membrane systems. In *Separation & Purification Reviews*, Vol. 15, Issue 1, 45-56, (1986).

Järup, L., Hazards of metal contamination. *British Medical Bulletin*, 68, 167-182, (2003).

Kadous, A., Didi, M. A. ve Villemin, D., "Extraction of Uranium(VI) using D2EHPA/TOPO based supported liquid membrane", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 280(1), 157-165, (2009).

Kaya, A., Onac, C. ve Alpoguz, H. K., A novel electro-driven membrane for removal of chromium ions using polymer inclusion membrane under constant D.C. electric current. *Journal of Hazardous Materials*, 317, 1–7, (2016).

Kaya, A., "Polimer İçerikli Membranlarda Kompleksometrik Yöntem Kullanarak Cr(VI) Metal Katyonunun Taşınım Kinetiğinin İncelenmesi", Doktora Tezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Denizli, (2014).

Kislik, V.S. *Liquid Membranes: Principles & Applications in Chemical Separations & Wastewater Treatment* Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, (2010).

Kjelsen, I. J. Ø., Gjelstad, A., Rasmussen, K. E. ve Pedersen-Bjergaard, S., "Lowvoltage electromembrane extraction of basic drugs from biological samples", *Journal of Chromatography A*, 1180(1–2), 1–9, (2008).

Krishna Marothu, V., Gorrepati, M. ve Vusa, R., Electromembrane extraction-a novel extraction technique for pharmaceutical, chemical, clinical and environmental analysis. *Journal of Chromatographic Science*, 51(7), 619-631, (2013).

Kolev, S. D. *Liquid membranes*. In *Encyclopedia of Analytical Science*, P. Worsfold, A. Townshend, and C. Poole (eds.). Elsevier: Amsterdam, the Netherlands, p. 531, (2005).

Kuban, P., Slampova, A. and Bocek, P., "Electric field-enhanced transport across phase boundaries and membranes and its potential use in sample pretreatment for bioanalysis", *Electrophoresis*, 31(5), 768-785, (2010).

Kutlu, T., "Polimerik Membranlar Kullanılarak Bazı Metallerin Sulu Çözeltilerden Destekli Sıvı Membran Tekniği ile Ayrılması", Yüksek Lisans Tezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Denizli, (2012).

Koter, S., Warszawski, A., "Electromembrane Processes in Environment Protection, *Polish Journal of Environmental Studies* Vol. 9, No. 1, 45-56, (2000).

Lee, J., Khalilian, F., Bagheri, H. ve Lee, H.K., "Optimization of some experimental parameters in the electro membrane extraction of chlorophenols from seawater", *Journal of Chromatography A*, 1216(45), 7687-7693, (2009).

Li, N.N. "Separating hydrocarbons with liquid membranes", US Patent 3,410, 794, (1998).



Li, Zhengu., Liu, Yang., Wang, Baoying., Dili Qiaolin., ‘‘ Insights into the facilitated transport mechanisms of Cr(VI)’m ionic liquid-based polymer inclusion membrane-electrodialysis (PIM-ED) process ‘’ *Chemical Engineering Journal*, 397:125324, (2020).

Marothu, V.K., Gorrepati M. and Vusa, R., ‘‘Electromembrane extractionanovel extraction technique for pharmaceutical, chemical, clinical and environmental analysis’’, *J.Chromatographic Sci.*, 51, 619-631, (2013).

Middelthon-Bruer, T.M., Gjelstad, A., Rasmussen, K.E. and Pedersen-Bjergaard,S. ‘‘Parameters affecting electro membrane extraction of basic drugs’’, *J. Sep. Sci.*, 31,753-759, (2008).

Morales-Cid, G., Cardenas, S., Simonet, B.M and Valcarcel M. ‘ ‘*Sample treatments improved by electric fields*’ ’ , *TrAC-Trends Anal Chem.*, 29(2), 158-165, (2010).

Mulder, M., *Basic principles of membrane technology*, Kluwer, Netherlands, (1996).

Mulder, M., *Basic principles of membrane technology*, Kluwer Academic, Netherland, s1-363, (1990).

N. Othman, Masahiro Goto, H. M., ‘‘Liquid membrane Technology for precious metals recovery from industrial waste’’, *Regional Symposium on Membrane Science and Technology* , 2004, 21-25, (2004).

Nghiem, L. D., Mornane, P., Potter, I. D., Perera, J. M., Cattrall, R. W. ve Kolev, S. D., ‘‘Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs) ’’, *Journal of Membrane Science*, 281(1–2), 7–41, (2006).

Noble, R. D. and Stem, S. A., *Membrane Separation Technology*. Elsevier: New York, NY, (1995).

Onaç, C., ‘‘Polimer içerikli membranlar kullanılarak Cr(VI) metal katyonunun taşınımı’’ Yüksek Lisans Tezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Denizli, (2013).

Onac, C., ‘‘Polimer içerikli membranlar ile bazı metal katyonlarının yük taşıyıcılı ekstraksiyonu’’ Yüksek Lisans Tezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Denizli, (2017).

Onaç, C., Alpoguz, H. K., Akceylan, E., Yilmaz, M., ‘‘ Facilitated transport of Cr(VI) through polymer inclusion membrane system containing calix[4]arene derivative as carrier agent ‘’ (2013).

Onaç, C. ve Kaya, A., “The removal of Cr(VI) through graphane oxide based polymer inclusion membrane” *Pamukkale University Journal of Engineering Sciences*, 24(7), 1343–1347, (2018).

Özbolat, G., Tuli, A., “Ağır metal toksisitesinin insan sağlığına etkileri”, *Arşiv Kaynak Tarama Dergisi* 25(4), 502-521, (2016).

Pabby, A.K., Rizvi, S.S. H. and Sastre, A. M., “Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications” CRC Press Taylo &Francis Group, Boca Raton London, New York, (2015).

Pedersen-Bjergaard, S. and Rasmussen, K. E. “Electrokinetic migration across artificial liquid membranes: New concept for rapid sample preparation of biological fluids”, *Journal of Chromatography A*, 1109(2), 183-190, (2006).

Pedersen-Bjergaard, S. and Rasmussen, K. E. “Electrical potential can drive liquid-liquid extraction for sample preparation in chromatography”, *TrACTrends Anal Chem*, 27, 934-941, (2008).

Pedersen-Bjergaard, S. and Rasmussen, K. E., “Extraction across supported liquid membranes by use of electrical fields”, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 388(3), 521-523, (2007).

Petersen, N. J., Foss, S. T., Jensen, H., Honore, S., Skonberg, C., Snakenborg, D., Kutter, P., ve Pedersen-Bjergaard, S., “On-Chip Electro Membrane Extraction with Online”, *Ultraviolet and Mass Spectrometric Detection*, 83(1), 44–51, (2011).

Petersen, N. J., Rasmussen, K. E., Pedersen-Bjergaard, S. and Gjelstad, A., “Electromembrane extraction from biological fluids”, *Anal. Sci.*, 27(10), 965- 972, (2011).

Pflaum, R. T and Howick L. C., “The chromium diphenylcarbazine reaction”, *J Am Chem Soc* 78: 4842-4866, (1956).

Puvvada, G. V. K., “Liquid–liquid extraction of gallium from Bayer process liquor using Kelex 100 in the presence of surfactants”, *Hydrometallurgy*, Volume 52, Issue 1, Pages 9-19, (1999).

Roy, V. S. K., Srivastava The safety-quality dominant view of food chain integrity: implications for consumer-centric food chain governance *Int. J. Manag. Rev.* (2021).

Sastre, A. M., Kumar, A., Shukla, J. P. and Singh, R. K. “Improved techniques in liquid membrane separations : an overview”, *Sep. Purif. Meth.*, 27(2), 213-298, (1998).

See, H. H. and Hauser, P. C. ‘‘Electro-driven extraction of low levels of lipophilic organic anions and cations across plasticized cellulose triacetate membranes: Effect of the membrane composition ‘’, *J. Membr. Sci.*, 450, 147-152, (2014).

Seip, K. F., Stigsson, J., Gjelstad, A., Balchen, M. and Pedersen-Bjergaard, S. ‘‘Electromembrane extraction of peptides – Fundamental studies on the supported liquid membrane’’, *J.Sep. Sci.*, 34(23), 3410-3417, (2011).

Seip, K. F., Jensen, H., Sonstebj, M. H., Gjelstad, A. and Pedersen-Bjergaard, S. ‘‘Electromembrane extraction: Distribution or electrophoresis?’’, *Electrophoresis*, 34, 792-799, (2013).

Seyfinejad, B., Meshkini, A., Habibolahi, P., Özkan, S. A., Jouyban, A., ‘‘Elektromembran ekstraksiyonu ve ardından kılcal elektroforez kullanılarak solunan nefes kondensatında fenitoinin belirlenmesi’’, *Elektroforez*, 41 (9):666-677, (2020).

Scott, W. R., *Institutions and Organizations*. Thousand Oaks: Sage Publications, (1995).

Scindia, Y. M., Pandey A. K., Reddy A.V. R., and Manohar, S. B., ‘‘Chemically selective membrane optode for Cr(VI) determination in aqueous samples’’, *Anal Chim Acta* 515:311-321, (2004).

Usanmaz, A., ‘‘Farklı kompozisyonların epdm kauçuğun reolojik ve mekanik özelliklerine etkisi’’, Yüksek Lisans, S.Çavdar(Öğrenci), (2007).

Url-1 <https://www.vatekcevre.com/blog/endustride-suyun-yeri>

Url-2 <https://on5yirmi5.com/yasam/cevre/krom-nedir-krom-madeni-neden-onemlidir/>

Yazıcı, S., ‘‘Elektrodiyaliz Bipolar Membran Proseslerin Tıkanma Mekanizması ve Önleme Çalışmalarının Analizi: Sızıntı Suyu Örneği’’, Yüksek Lisans Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, 1-166, (2012).

Yuan, N., X. Gong, W. Sun, C. Yu., Advanced applications of Zr-based MOFs in the removal of water pollutants *Chemosphere*, 267 pp, 128863-128880, (2020).

Walkowiak, W. ve Kozłowski, C. A., ‘‘Macrocyclic carriers for separation of metal ions in liquid membrane processes-a review’’, *Desalination*, 240(1–3), 186–197, (2009).

Willems, G. J., Blaton, N. M., Peeters, O. M and Ranter, C. J., ‘‘The interaction of chromium (VI), chromium (III) and chromium (II) with diphenylcarbazide, diphenylcarbazone and diphenylcarbadiazone’’, *Anal Chim Acta* 88.345-352, (1977).