



Kromat Kaplama Banyo Suyundan Cr(VI)'nın Grafen Oksit Modifiye Edilmiş Polimer İçerikli Membran Yoluyla Uzaklaştırılması

Program Kodu: 3001

Proje No: 115Y109

**Proje Yürütücüsü:
Dr. Ahmet KAYA**

Araştırmacılar:

**Prof. Dr. H. Korkmaz ALPOĞUZ
Doç.Dr. Necip ATAR**

Bursiyer:

Canan ONAÇ

TEMMUZ 2017
DENİZLİ



ÖNSÖZ

Membranların nanomalzemeler ile modifiye edilmesi ve katkı maddelerinin nano ölçekte seçilmesi ile membran teknolojisine yeni bir boyut kazandırmıştır. Nanogüçlendirilmiş membranların üretiminde membran performansına etki eden en önemli katkı maddeleri arasında yeni nesil karbon nanomalzemeler gelmektedir. Bu projede; toksik bir metal olan Cr(VI)'nın kromat kaplama sularından mekanik özellikleri ve geçirgenliği grafen oksit modifiye edilerek artırılmış polimer içerikli membran (GO/PIM) kullanılarak uzaklaştırılması hedeflenmiştir.

Bu proje 115Y109 no'lu TÜBİTAK (3001) - Başlangıç Ar-Ge Projeleri Destekleme Programı ile desteklenmiştir.

Temmuz 2017

Dr.Ahmet KAYA

İÇİNDEKİLER

| | <u>Sayfa</u> |
|--|--------------|
| ÖZET | vi |
| ABSTRACT | vii |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 2. LİTERATÜR ÖZETİ | 4 |
| 2.1. Makrosiklik ve Makromoleküler Taşıyıcılar..... | 8 |
| 2.2. Literatürde Yer Alan Bazı Polimer İçerikli Membran Çalışmaları..... | 10 |
| 3. GEREÇ ve YÖNTEM | 14 |
| 3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler..... | 14 |
| 3.2. Kullanılan Cihazlar..... | 14 |
| 3.3. Deneysel Çalışmalarda Kullanılacak Olan Çözeltilerin Hazırlanması..... | 15 |
| 3.4. PIM'de ve GO/PIM Yapısında Taşıyıcı Olarak Kullanılan Maddenin Sentezi..... | 15 |
| 3.5. Polimer İçerikli Membranın Hazırlanması..... | 17 |
| 3.6. Grafen Oksitin Sentezi ve Hazırlanışı..... | 18 |
| 3.7. Polimer İçerikli Membranın GO ile Modifikasyonu (Sentezi)..... | 18 |
| 3.8. Kullanılan Deneysel Düzenek..... | 19 |
| 3.9. PIM ve GO/PIM Transport Deneyleri..... | 20 |
| 3.10. Alınan Numunelerin Analizi..... | 21 |
| 4. BULGULAR | 27 |
| 4.1. Polimerik Membran Kompozit Bileşenin Belirlenmesi..... | 28 |
| 4.2. Membran Yapısında Optimum Taşıyıcı Miktarının Belirlenmesi..... | 31 |
| 4.3. Polimerik Membran Yapısında Plastikleştirici Türü ve Transport Prosesine Olan Etkisi..... | 33 |
| 4.4. Transport Prosesine Akseptör Faz pH'sının Etkisi..... | 37 |
| 4.5. Donör Faz Asit Türünün ve Derişimin Transport Olayına Etkisi..... | 41 |
| 4.6. Polimerik Membranda Yapı ve Kararlılık..... | 45 |
| 4.7. Karıştırma Hızının Transporta Etkisi..... | 47 |
| 4.8. Transport Prosesine Sıcaklığın Etkisi..... | 48 |
| 4.9. Grafen Oksitin Karakterizasyonu..... | 51 |
| 4.10. Membran Bileşimine Eklenen Grafen Oksit Miktarının Optimizasyonu..... | 54 |
| 4.11. Modifiye GO/PIM'in Plastikleştirici Miktarı Üzerindeki Etkisi..... | 57 |
| 4.12. Modifiye GO/PIM'in Akseptör Faz pH'sına Etkisi..... | 59 |
| 4.13. Modifiye GO/PIM Transportuna Sıcaklığın Etkisi..... | 62 |
| 4.14. Modifiye GO/PIM'in Membran Ömrü ve Kararlılık Deneyleri..... | 64 |
| 4.15. Membran Yüzey Karakterizasyonu..... | 67 |
| 4.16. Kromat Kaplama Suyundan Cr(VI)'nın Uzaklaştırılması..... | 72 |
| 5. TARTIŞMA/SONUÇ | 75 |
| KAYNAKLAR | 78 |

TABLO LİSTESİ

| | <u>Sayfa</u> |
|--|---------------------|
| 1: PİM'de kullanılan makrosiklik ve makromoleküler taşıyıcılar, uygulanan kimyasal türler..... | 9 |
| 2: Farklı konsantrasyonlardaki potasyum dikromat çözeltilerinin absorban değerleri..... | 22 |
| 3: Farklı zamanlardaki donör ve akseptör fazdaki Cr(VI) konsantrasyonları..... | 23 |
| 4: In (C/Co) - t grafiği verileri..... | 25 |
| 5:Optimum şartlardan elde edilen kinetik veriler..... | 26 |
| 6: Farklı plastikleştirici (2-NPOE) miktarları için kinetik veriler..... | 30 |
| 7: Taşıyıcı maddenin farklı konsantrasyonlarının Cr(VI) transportuna etkisi..... | 32 |
| 8:Polimer içerikli membran transport çalışmalarında kullanılan plastikleştiricilerin fizikokimyasal özellikleri..... | 35 |
| 9: Cr(VI) transportuna plastikleştirici türünün etkisi..... | 36 |
| 10: Akseptör faz pH'sının Cr(VI) transportuna etkisi..... | 40 |
| 11: Donör fazda kullanılan farklı asit türünün transport verilerine etkisi..... | 41 |
| 12:Dikromat derişimin transporta etkisi..... | 44 |
| 13: Membran ömrünün Cr(VI) transportuna etkisi..... | 46 |
| 14: Farklı karıştırma hızlarının Cr(VI) transportuna etkisi..... | 48 |
| 15: Cr(VI) transport hızına sıcaklığın etkisi..... | 49 |
| 16: Polimerik membrana eklenen Grafen oksitin Cr(VI) transportuna etkisi..... | 56 |
| 17: GO/PİM'in plastikleştirici miktarına etkisi..... | 58 |
| 18: GO/PİM'in Akseptör faz pH'sına etkisi..... | 60 |
| 19: Modifiye GO/PİM transportuna sıcaklık etkisi..... | 62 |
| 20: GO ilavesinin membran kararlılığı üzerine etkisi..... | 66 |
| 21: Kromat kaplama suyundan Cr(VI)' nın seçimli olarak transportu..... | 73 |

ŞEKİL LİSTESİ

| | Sayfa |
|---|--------------|
| 1: BLM (a), ELM (b) ve SLM (c)'nin şematik görüntüleri..... | 4 |
| 2: 25,27-dihidroksi-26,28-di-(3-bromoetiloksi)kaliks[4]aren bileşiği..... | 16 |
| 3: 25,27-dihidroksi-26,28-bis-[2-(4'-aminobenzil) etiloksi] imino] kaliks[4]aren bileşiği..... | 17 |
| 4: PIM ve GO/PIM deneylerinde kullanılan difüzyon hücresi..... | 19 |
| 5: Transport prosesini hücrenel diyagramı..... | 20 |
| 6: Asidik ortamdaki Cr(VI) ile DPC arasındaki reaksiyon..... | 21 |
| 7: Farklı konsantrasyonlardaki K ₂ Cr ₂ O ₇ (0,1 M HCl'de) çözeltilisinin Absorbans-Derişim grafiği..... | 22 |
| 8: Optimum şartlarda ln (C/Co)-t grafiği..... | 25 |
| 9: 2-NPOE - k.10 ⁴ grafiği..... | 30 |
| 10: Farklı taşıyıcı derişimleri için ln C/Co-t grafiği..... | 32 |
| 11: Farklı taşıyıcı konsantrasyonları için %RF - t grafiği..... | 33 |
| 12: Transport çalışmalarında kullanılan plastikleştiricilerin açık yapıları..... | 35 |
| 13: Plastikleştirici türü - k (s ⁻¹), P (m/s), J (mol/m ² .s) grafiği..... | 36 |
| 14: Plastikleştirici türüne karşı % RF grafiği..... | 37 |
| 15: Cr(VI) türlerinin farklı pH'lardaki dağılımı..... | 38 |
| 16: Kaliks[4]aren taşıyıcısının kromat anyonu ile yaptığı kompleksin yapısı..... | 39 |
| 17: % RF - Akseptör faz pH grafiği..... | 40 |
| 18: Farklı asit türlerinin ln C/Co-t grafiği..... | 42 |
| 19: Donör faz asit türü-k, P, J grafiği..... | 43 |
| 20: Dikromat derişimi - k, P grafiği..... | 44 |
| 21: %RF - tekrar sayısı grafiği..... | 47 |
| 22: Arrhenius Grafiği..... | 50 |
| 23: (a) Grafen oksitin TEM görüntüsü, (b) SEM görüntüsü..... | 51 |
| 24: (a) Grafir ve (b) GO'in IR Spektrumları..... | 51 |
| 25: GO'in Raman Spektrumu..... | 52 |
| 26: Grafir ve GO'ya ait XRD Spektrumu..... | 53 |
| 27: GO'in C1s XPS Spektrumu..... | 53 |
| 28: Farklı kütlece yüzdelerde grafen oksit kullanılarak hazırlanan Modifiye GO/PIM görüntüleri..... | 55 |
| 29: Farklı GO yüzdelerinde Akseptör Faza geçen Cr(VI) yüzdesi..... | 56 |
| 30: Plastikleştirici miktarı - hız sabiti değişim grafiği..... | 58 |
| 31: Plastikleştirici miktarı - geçirgenlik katsayısı grafiği..... | 59 |
| 32: Akseptör faz pH'sı - geçirgenlik katsayısı grafiği..... | 60 |
| 33: PIM ve GO/PIM için k (hız sabiti), P (geçirgenlik) - pH grafiği..... | 61 |
| 34: GO/PIM için Arrhenius Grafiği..... | 63 |
| 35: PIM ve GO/PIM için k (hız sabiti)-sıcaklık grafiği..... | 64 |
| 36: GO/PIM için tekrar sayısına karşı %RF grafiği..... | 66 |
| 37: PIM ve GO/PIM için %RF-tekrar sayısı karşılaştırılması..... | 67 |
| 38: PIM'e ait SEM görüntüsü (2 µm)..... | 69 |
| 39: GO/PIM'e ait SEM görüntüsü (2 µm)..... | 69 |
| 40: PIM'e ait AFM görüntüsü (5µm)..... | 70 |



| | |
|---|----|
| 41: GO/PIM'e ait AFM görüntüsü (5 μ m)..... | 71 |
| 42: PIM'e ait AFM görüntüsü (10 μ m)..... | 71 |
| 43: GO/PIM'e ait AFM görüntüsü (10 μ m)..... | 72 |



ÖZET

Kromat Kaplama Banyo Suyundan Cr(VI)'nın Grafen Oksit Modifiye Edilmiş Polimer İçerikli Membran Yoluyla Uzaklaştırılması

Gerçekleştirdiğimiz proje ile; kaplama sanayinde kromatlama prosesinde kullanılan ve çevre için oldukça toksik bir özelliğe sahip olan Cr(VI), kromat kaplama suyundan mekanik özellikleri ve geçirgenliği grafen oksit modifiye edilerek arttırılmış polimer içerikli membran (GO/PIM) kullanılarak uzaklaştırılmıştır. Öncelikli olarak polimer içerikli membranın çalışma şartları optimize edilerek deneyler gerçekleştirilmiş daha sonrada grafen oksit ilave edilerek modifiye edilen membranla (GO/PIM) deneyler yapılarak her iki durum için kıyaslamalar ortaya konmuştur. Sentezlenen GO/PIM'in membran performansı ve yapısal kararlılığı incelenmiş ve kromat kaplama sularından Cr(VI) iyonlarının arıtımı için oldukça seçici ve % 96,83 gibi yüksek bir geri kazanım değeri elde edilmiştir.

Gerçekleştirdiğimiz araştırmada membran yapısına ilave edilen grafen oksit, mevcut reaksiyon hız sabiti, geçirgenlik, akı ve geri dönüşüm faktörü değerlerine etki ederek verilerde gözle görülür bir artışa neden olmuştur. Modifiye edilmemiş polimer içerikli membran deneylerinde pH değerlerinde yaşanabilecek değişiklikler akı ve geçirgenlik değerlerinde kayda değer düşüşler gösterirken GO/PIM bizlere daha geniş bir pH aralığında çalışma fırsatı sunmaktadır. Modifiye membranın yüksek sıcaklıklarda kullanım kolaylığı, uygulanabilirliği ve yüksek geçirgenlik ve akı değerleri önemli bir avantaj sağlamaktadır. Oda sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda GO/PIM membranının yüksek transport verimi sağlaması modifiye edilen membranın termal kararlılığının ne derecede iyileştirildiğine dair bir kanıttır. Projede modifiye edilen, GO/PIM'in mekanik kararlılığının ve membran ömrünün artması ile yeni nesil membranların yakın gelecekte ülkemizde üretilebilir hale gelmesine ve bu membranların endüstriyel uygulamalarda kullanılabilirliğine yönelik bir araştırma gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Polimer içerikli membran, kaliks[4]aren, Cr(VI), transport kinetikleri



ABSTRACT

Removal of Cr(VI) from Chromate Plating Bath Water by Using Graphane Oxide Modified with Polymer Inclusion Membrane

With the project we have implemented; Cr (VI), which is used in the chromating process in the plating industry and is highly toxic to the environment, has been removed from the chromate plating water by using an enhanced polymer inclusion membrane with modifying graphane oxide (GO/PIM) which is increased mechanical structure and permeability of PIM. First of all experiments were carried out by optimizing the operating conditions of the polymer inclusion membrane and secondly experiments were carried out with GO/PIM which is modified by adding graphane oxide and finally comparisons were made for both cases. It was investigated the membrane performance and structural stability of the synthesized GO/PIM and was obtained highly selective and a high recovery value of 96.83 % for the removal of Cr(VI) ions from the chromate plating water.

In our study, graphane oxide which was added to the membrane structure caused a visible increase in the kinetic results by affecting the rate constant, permeability, flux and recovery factor. GO/PIM offers us the opportunity to work in a wider range of pHs, as changes in the pH values in the membrane experiments with unmodified polymer inclusion membrane show significant decreases in flux and permeability values. The ease of use, applicability and high permeability and flux values of the modified membrane at high temperatures provide a significant advantage. The high transport efficiency of the GO/PIM membrane at temperatures above room temperature is an evidence of how far the thermal stability of the modified membrane has improved. This research contributes the production of new generates membranes in our country in the near future with increasing of the mechanical stability and the membrane lifetime of the GO/PIM and on the usability of these membranes in industrial applications.

Key Words: Polymer inclusion membrane; calix[4]arene; Cr(VI), transport kinetics.

1. GİRİŞ

Endüstride ve günlük yaşamdaki talebin hızla artmasıyla birlikte su, giderek değerli fakat insanoğlu için ise bulunması daha zor bir kaynak haline gelmiştir. Dünyada günlük su tüketimi sekiz kat artarken, dünya nüfusu sadece 1950'den bu yana üç kat büyümüştür. Bu hızlı nüfus artışı, sınırlı olan ham su kaynaklarının kullanımı, arıtma tesislerinin kapasitesi üzerinde daha büyük bir baskı oluşturmuştur. Evsel ve endüstriyel kullanıcılar bilinçsiz bir şekilde su kaynaklarını kullanmaya devam ederlerse arz ve tüketim arasında oluşabilecek potansiyel eksikliğin giderilmesi hayati bir önem arz etmektedir. Günümüzde, membran ayırma teknolojileri birçok su ve atık su arıtımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Membran prosesleri, yüzey suyu, yer altı suyu, tuzlu su veya deniz suyundan içilebilir su üretmek için veya endüstriyel atıksuların boşaltılmadan veya tekrar kullanılmadan önce iyileştirilmesi için kullanılmaktadır. Aynı zamanda, membran teknolojileri, ikincil veya üçüncül atık sular ve petrol sahasına ilişkin suyun arıtımı alanına da girmiş bulunmaktadır. Membran ayırma sistemleri, geleneksel su veya atık su arıtma proseslerine kıyasla birçok avantaja sahiptirler. Membran ayırma proseslerinde daha az kimyasal kullanılmakta, bu da toksik kimyasalların tüm proses üzerindeki olumsuz etkilerini en aza indirmeye yardımcı olmaktadır.

Membran teknolojisi gelişmekte olan bir teknoloji olup hayatımızda gittikçe önem kazanmaktadır. Sentetik membranların endüstriyel uygulamaları için önemli olan bu gelişme, 1960'lı yıllarda başlamış olsa da, ilk kaydedilen membran çalışmaları on sekizinci yüzyılın ortalarına kadar gitmektedir. Yaklaşık 50 yılı bulan bir hızlı gelişme ile günümüzde yer alan çeşitli membran prosesleri, su ve süt arıtma, deniz ve tuzlu suyun tuzdan arındırılması, atık su arıtımı, yiyecek ve içecek üretimi, gaz ve buhar ayrımı, enerji dönüşümü ve depolanması, hava kirliliği kontrolü ve tehlikeli endüstriyel atık arıtmaları, hemodiyaliz, proteinler ve mikroorganizmaların ayrılması gibi sayısız endüstriyel alanda birçok uygulamaları vardır. Membran teknolojisi, üretim süreçlerini yeniden yapılandırma, çevre ve halk sağlığını koruma ve sürdürülebilir büyüme için yeni teknolojiler sunmada yeteneklerimizi büyük ölçüde geliştirmiştir. Membran teknolojisi uygulamalarının kapsamı, daha az kimyasal kullanımı, yüksek termal ve mekanik özellikler, daha iyi geçirgenlik ve seçicilik özelliklerine sahip olan yeni membran materyalleri geliştirilmesi ve işletme maliyetlerinin azaltılmasıdır. Membran biliminin ve teknolojisinin laboratuvar çalışmalarında uzun bir gelişme dönemi yaşadığını görmekteyiz. 1960'lardan beri sayısız endüstriyel uygulamalara sahip olmakla birlikte, membran teknolojisi gelecekteki daha geniş uygulamaların karşılanması için halen geliştirilmesi gereken bir teknolojidir.



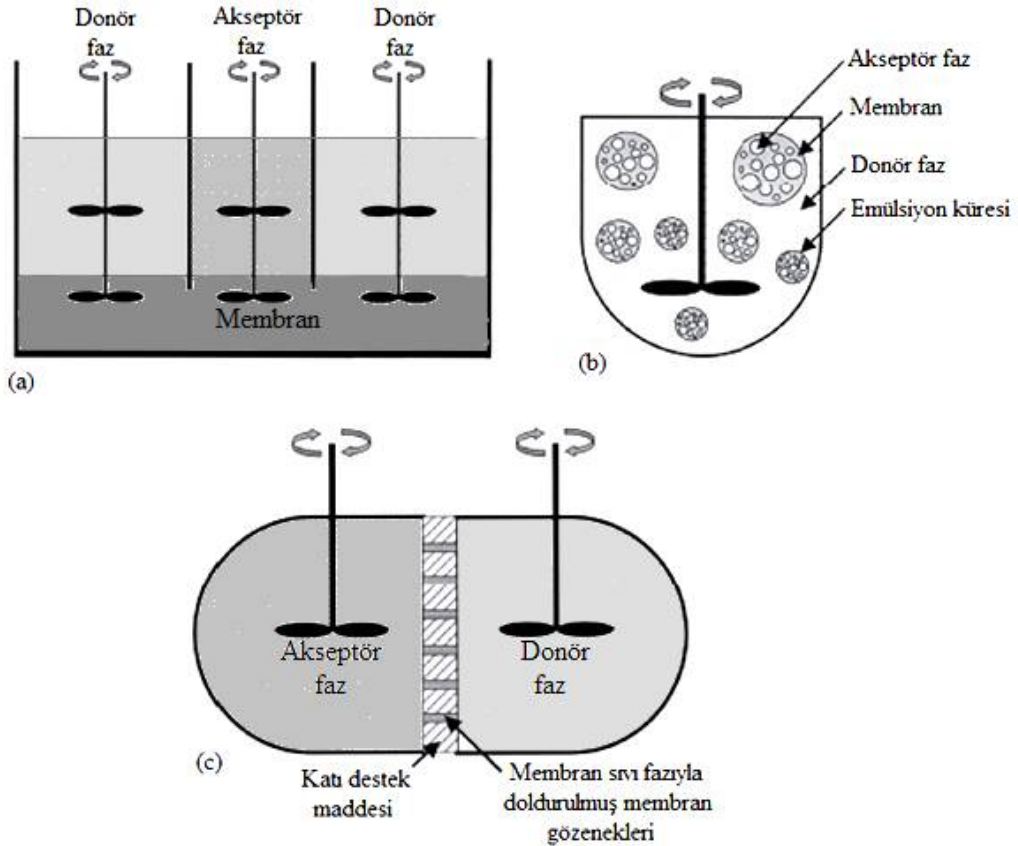
Krom bileşikleri öncelikli olarak metalürji, galvanik, deri tabaklama, pigmentler, paslanmaz çelik üretimi, fotoğraf ve tekstil gibi birçok sektörlerde kullanılmaktadır. Yerkabuğunun %0.037-0.040'ını krom tuzları oluşturmaktadır. Krom metali ısıya çok dayanıklıdır ve demirden daha güç olarak 1765°C'de ergir. Çok sert bir metal olup aşınmaz, havadan oksitlenmez ve parlaklığını korur. Krom metali, yüksek performans alaşımlarında, Al, Ti, Cu alaşımlarında, ısıya ve elektriğe dirençli alaşımlarda tüketilir. Kromun süper alaşımları yüksek ısıya dayanıklı randımanı yüksek, türbin motorlarının yapımında kullanılmaktadır. Sertlik derecesi yüksek olan ve paslanmaya karşı çok dayanıklı olan krom bu özelliği nedeniyle paslanmaz çelik sanayinden (mutfak eşyaları makine parçaları vb) iş makineleri sanayisine kaplamacılık ve çelik yapımına kadar birçok alanda kullanılır Metalik cevherler grubunda yer alan krom özellikle metalürji kimya refrakter ve döküm sanayinde kullanılır. Krom kaplama, bir metal ile bir kimyasal çözeltinin reaksiyonu sonucunda oluşur. Demir ve çelik malzemeler üzerine uygulanan işlem kromatlama olarak adlandırılır. Sarı, yeşil ve şeffaf renkte kromat kaplamak mümkündür. Sarı kromat Cr^{6+} , yeşil ve şeffaf kromat Cr^{3+} olarak kaplama yapar. Alüminyum üzerine uygulanan kromat kaplamanın amacı boyaya daha iyi tutuculuk sağlamak ve korozyon direncini arttırmaktır. Yaygın olarak sarı kromat kullanılmaktadır. Sarı kromat alüminyum yüzeyine Cr^{6+} halinde bir kaplama yapar. Kromat banyosu da Cr(VI)'dan oluşur. Yeşil ve şeffaf kromatlama işleminde banyo suyunda krom (VI) halde bulunmaktadır (Ilve 2014).Dünyada toplam kromit kaynakları 7,6 milyar ton düzeyindedir. Bunun 3.6 milyar tonu rezerv sınıfındadır. Yıllık dünya krom rezervi üretimi 13-15 milyon ton düzeyindedir. 2003 yılında 13.5 milyon ton, 2004 yılında da 14 milyon ton krom cevheri üretilmiştir. Güney Afrika 6,5 milyon ton ile 2004 yılı dünya toplam üretiminin %47'sini gerçekleştirmiştir. Kazakistan 2,4 milyon ton, Hindistan ise 1,9 milyon krom cevheri üretmişlerdir. Yıllık tüketim ortalama % 5 civarında artmaktadır. Bugüne kadar Türkiye'de 47milyon tonkadar krom cevheri ürettiği hesap edilmektedir. Dünyadaki sayılı krom üreticisi ülkeler arasında yer alan Türkiye ham cevher, ferrokrom ve krom kimyasalları ihracatından önemli gelir sağlamaktadır. Son yıllarda metalürji, kimya ve refrakter sanayiinin krom cevheri talebi 450 000 tona ulaşmıştır (Berk 2004). Krom talebine artan bu ihtiyaç ve özellikle Cr(VI)'nın bu yüksek toksisitesi ve kanserojenliği bu bileşiği önemli ölçüde ve acilen kontrol edilmesi gereken bileşiklerden biri yapmaktadır. Bu amaçla, endüstriyel özellikle de kaplama atık sularından bu toksik metalin ayrılması oldukça önemlidir.

Günde ortalama krom alımı (tüm değerliklerde) 30-200 μ g'dır. Bu oranda alınan kromun toksikolojik bir etkisi yoktur ve yetişkin bir insanda günlük krom ihtiyacını karşılar. Günde 250 μ g' a kadar alınan kromun vücut sağlığına zararı yoktur. Alınan Cr(III)'ün yaklaşık olarak %0.5-3'ü vücut tarafından adsorbe edilirken Cr(VI)'nın sindirim sistemindeki

adsorbsiyonu Cr(III)'ten 3-5 kat (yaklaşık %3-6 Cr(VI)) daha fazladır. Adsorbe olan krom genelde üre bileşiği olarak olarak atılır ve günlük atılan krom 0.5 - 1.5 µg olup bu da günlük alınan kroma yaklaşık olarak eşittir. Çözeltideki krom deri tarafından hemen adsorbe edilir ve kırmızı kan hücreleri vasıtasıyla böbreklere gider ve dışarı atılır (Kahvecioğlu vd. 2006). Laboratuvar denemelerinde Cr(VI)'nın kanserojen özelliği tespit edilmiş olup ve kanserojen etki özellikle bronş sisteminde etkindir. Kromla uzun süreli temas durumunda, örneğin kromatlama yapan veya krom üretiminde çalışan işçiler üzerinde yapılan araştırmalarda, cevherden dikromatların ($Cr_2O_7^{2-}$) üretilmesinde ve izolasyonunda çalışan işçilerde bronşit kanserinin arttığı tespit edilmiştir. Kanser oluşum mekanizması kesin olarak bilinmemekle beraber Cr(VI)'nın çift-iplikli deoksiribonükleik asite (DNA) bağlandığı kabul edilmektedir. Dolayısıyla, Cr(VI) gen kopyalanmasını, onarımını ve duplikasyonunu değiştirmektedir (Kaya 2014).

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Sıvı membran (LM) teknolojisi, çözücü ekstraksiyonu (SX) ve membrana dayalı teknolojileri bir araya getirerek ekstraktantların ve seyrelticilerin azaltılmış kullanımı ile hem ekstraksiyon hem de geri ekstraksiyon işlemlerini tek bir basamakta sağlamaktadır. Bu nedenlerden dolayı, LM'lere dayalı ayırma yöntemleri geleneksel SX yöntemleri için umut verici bir alternatif olarak görülmektedir. LM'de ayırma, bir membran faz ile ayrılmış iki çözelti (yani, besleme ve alıcı çözeltileri) arasında hedef analitin kütle transferini içermektedir. LM'ler, bulk sıvı membranlar (BLM), emülsiyon sıvı membranları (ELM), destekli sıvı membranlar (SLM) ve polimer içerikli membranlar (PIM) olmak üzere dört ana gruba ayrılmaktadır. Sıvı membran uygulamalarına ait şematik görüntüsü Şekil 1'de verilmiştir. BLM, sulu besleme faz ile alıcı faz arasında yerleştirilmiş organik bir sıvı fazı içermektedir ve kütle transferi bir veya her iki fazın mekanik karıştırılmasıyla artırılmaktadır (Şekil 1 (a)) (Kolev 2005).



Şekil 1: BLM (a), ELM (b) ve SLM (c)'nin şematik görüntüleri.

Sıvı membran teknolojisi, seyreltik sulu çözeltilerden metal iyonlarının konsantre edilmesi ve ayrılmasında solvent ekstraksiyona göre daha ileri bir teknik olarak kabul edilmiştir. Bu bakımdan sıvı membranlar özellikle çözünen madde konsantrasyonlarının nispeten düşük olduğu ve diğer tekniklerin verimli bir şekilde uygulanamadığı durumlarda büyük bir potansiyele sahiptir. Çünkü sıvı membran prosesinde ekstraksiyon ve sıyırma işlemleri tek bir kademede meydana gelmektedir. Farklı sıvı membran türleri arasında, SLM'ler toksik bileşenlerin ayrılmasında en yaygın olarak kullanılmaktadır. BLM'lerin endüstriyel uygulamalar için ölçeklendirilmesi (uygulanabilirliği) ekonomik değildir. Uygulaması daha pratik olan SLM'ler ise sulu faza çözücü bırakma eğilimi göstermektedir ve bu durum uygulamalarda SLM'nin kararlılığının düşük olmasına neden olmaktadır (Gardner vd. 2004). Tüm bu faktörler sıvı membranların büyük ölçekli uygulamalar için kullanımını sınırlandırmaktadır. Son yıllarda bilim insanları çalışmalarını daha çok sıvı membranların yeni bir türü olan polimer içerikli membran (PIM) olarak adlandırılan ayırma tekniğine odaklanmışlardır.

Polimer esaslı LM'ler 40 yıldan uzun süredir bilinmektedirler ve genellikle plastikleştirilmiş membranlar olarak anılan optiklerin ve iyon seçici elektrotların (ISEEs) algılama (sensing) membranları olarak kullanılmaktadırlar. Bununla birlikte, bu tür membranlara dayalı ayırma, çoğunlukla PIM olarak bilinen bu uygulamalar, konvansiyonel SX'ler için muhtemel bir alternatif olarak önerilmiştirler (Nghiem vd. 2006, Almeida vd. 2012). PIM odaklı araştırmalara olan ilgi son yıllarda katlanarak artmaktadır. Polimer içerikli membranlar (PIM'ler) SLM'lere bir alternatif olarak geliştirilmişlerdir. Son yıllarda, membran esaslı süreçler ayırma biliminde oldukça dikkat çekmektedir. Belli bir amaç için iyi hizmet veren membranları elde etmek zordur, bu nedenle, araştırmacılar gereksinimlerine göre spesifik kimyasal sensörler sentezlenmek zorundadırlar. Membranların hazırlanmasında gerekli olan iki şey, polimer matriksindeki bileşenlerin fiziksel ve kovalent immobilizasyonunu içermektedir. PIM'ler kimyasal sensörler olarak büyük ölçekte kullanılan sıvı membranların bir sınıfıdır. Bu membranların hazırlanması oldukça kolay olup yeterince iyi optik ve elektriksel özelliklere sahiptirler. Membranlar, bir reseptörün fiziksel immobilizasyonu ve plastikleşmiş polimer matriksinde indikatörün hazırlanmasıyla oluşturulmaktadır (Pabby vd. 2015).

Membran kararlılığı membranın hidrofobik özelliklerine bağlıdır. Membranların bileşimi için sentetik kimyaya gerek yoktur ve bu nedenle membranların sentezi gereksinimlere göre değişebilir. PIM'ler, selüloz triasetat (CTA) veya polivinil klorür (PVC) gibi temel bir polimer destek maddesi ve plastikleştirici içeren bir solüsyonun dökülmesiyle hazırlanan ve ince, esnek ve kararlı filmlerdir. Elde edilen kendinden destekli membran, SLM'lerle benzer bir şekilde hedef çözünen maddeleri seçici olarak ayırmak için kullanılabilir.

PIM'ler, iyi bir kararlılık ve çok yönlülük sergilerken, SLM'lerin avantajlarının çoğuna da sahiptirler. SLM'nin aksine, membran ekstraksiyon işlemi sırasında göz ardı edilebilir bir taşıyıcı kaybıyla PIM hazırlamak mümkündür. Taşıyıcı maddenin miktarı, izin verilen daha pahalı malzemelerin kullanımını büyük ölçüde azaltmaktadır. Temel polimer, membranlara mekaniksel dayanıklılık sağlamada önemli bir rol oynar ve membranın stabilitesini artırırken aynı zamanda membran içindeki metal iyonlarının ve küçük organik bileşiklerin taşınmasına minimum derecede engel oluşturmaktadır. Membranların temel yapısını oluşturan polimerler termoplastiktirler (Kolev vd. 2005, Nghiem vd. 2006, Almeida vd. 2012).

PIM'ler doğrusal polimer dizilerinden (zincirlerinden) oluşur ve bu zincirler arasında çapraz bağlar olmadığı için, polimer zincirinin ayrılabilirdiği uygun bir organik çözücü içerisinde kolaylıkla çözünülebilirler. PVC ve CTA, PIM preparatlarının çoğunda kullanılan temel polimerlerdir. Ayrıca, son zamanlarda, PIM'lerde temel polimerler olarak selüloz asetat propiyonat (CAP) ve selüloz tribütirat (CTB) gibi birkaç selüloz türevinin fizibiliteyi çalışılmıştır. PVC ve CTA, organik bir çözücü içerisinde çözünmesine dayanan oldukça basit bir prosedür ile ince bir film hazırlamak için kullanılırlar. CTA, çok yönlü hidrojen bağı oluşturabilen bir dizi hidroksil ve asetil grubuna sahip polar polimerdir. PVC, az bir derecede kristalliğe sahip amorf bir polimer iken, CTA ise çoğu kez çok kristal haldedir. CTA az da olsa hidrat olabilirken PVC değildir. CTA ve diğer selüloz türevlerinin hidratasyon özellikleri, asidik ortamdaki hidrolizi mümkün kılmaktadır. Temel polimerlerin bulk (yığın) özellikleri, membran boyunca gerçekleşen metal iyon transportunu yönetmektedir. Amorf bir polimerin cam geçiş sıcaklığı (T_g) ve kristalimsi polimerin erime noktası (T_m), yapısındaki polimer esnekliğini karakterize etmek için kullanılmaktadır ve polimerin mikro yapısal özellikleri incelenebilir. Amorf ve kristalin alanlar, herhangi bir termoplastik polimerde bulunabilir. Camsı geçiş sıcaklığının (T_g) altında olan polimer katı ve camsı bir yapıdadır ve polimer zincirlerindeki konformasyonlarını değiştiremezler (Nghiem vd. 2006, Cattrall 1997, Pereira vd. 2009, Nowak vd. 2010).

Bu durum, membranlardaki metal iyonun taşınması için elverişsiz olduğundan, polimerin T_g değerini düşürmek, daha esnek ve daha az kırılabilir membranlar oluşturmak üzere polimere genellikle plastikleştiriciler ilave edilmektedir. PIM'deki moleküler zincirler çeşitli çekici kuvvetlerin kombinasyonu ile bir arada tutulmaktadır. Bu kuvvetlerin arasında yer alan van der Waals kuvvetleri oldukça fazla fakat zayıf ve nonspesifikler, ancak moleküllerin kutup merkezlerinde oluşabilen kutupsal etkileşimler ise daha güçlüdürler. Polar etkileşimler, polimerik matrisi içinde 3-D yapıya sahip, katı ve esnek olmayan ince bir filmle sonuçlanmaktadır. Bu 3 boyutlu yapısal sertlik, polimer matrisi içerisindeki materyalin difüzyon akışı için olumsuzdur. Sonuç olarak plastikleştiriciler, membranın yumuşaklığını ve

esnekliğini olduğu kadar metal türlerinin de akışını arttırmak için kullanılmaktadır (Nghiem vd. 2006).

PIM'de plastikleştiricinin rolü, polimer molekülleri arasına nüfuz etmek ve polimerin kutup grubunu kendi kutup gruplarıyla nötralize etmektir veya sadece kutup molekülleri arasındaki mesafeyi arttırmak ve molekül içi kuvvetlerin mukavemetini azaltmaktır. PIM'lerde yaygın olarak kullanılan plastikleştiricilerden bazıları di-oktilftalat (DOP), 2-nitrofenil-oktil eter (2-NPOE), di-oktil tereftalat (DOT), di-oktil ftalat (DOP) ve tris- (2- Etilheksil) fosfattır (T2EHP). Plastikleştiriciler genel olarak, bir ya da daha çok çözücü polar gruba sahip, hidrofobik yapıda olan organik bileşiklerdir. İlk öncü gruplar, plastikleştiricinin membran ile olan uyumluluğunu yönetirken, ikinci gruplar temel polimerlerin kutup gruplarıyla etkileşim kurarlar ve onları nötralize ederler. İyi bir plastikleştiricinin sahip olması gereken özellikler temel polimer ile iyi uyumluluk, düşük uçuculuk, düşük viskozite, yüksek dielektrik sabiti, temel polimerden geçişe iyi bir direnç gösterme, düşük maliyet ve toksisitedir (Nghiem vd. 2006, Kaya vd. 2016, Onac vd. 2013).

PIM'de transport işlemi, aslında kompleks oluşturucu bir ajan veya bir iyon değiştirici bir taşıyıcı tarafından gerçekleştirilmektedir. Metal iyonu ve taşıyıcı arasında oluşan kompleks veya iyon çifti membranda stabilize edilir ve membran boyunca metal iyonunun taşınmasını kolaylaştırır. Membran fazda kullanılan taşıyıcının yüklü olmadığı bir durumda, taşınan iyonik madde sadece bir iyon çifti olarak ekstrakte edilebilir ki bu besleme fazına eklenen bir karşı iyon ya da şelat maddesi ile oluşturulmaktadır. Taşıyıcı böyle bir nötr iyon çifti ile reaksiyona girerek membran boyunca taşınacak olan kompleksi oluşturmaktadır. Bu şekilde gerçekleşen transportun yürütücü kuvveti, birlikte (eş zamanlı) transport edilen bileşiğin konsantrasyon gradientidir. İyonik maddeler ve bunların zıt iyonları aynı yönde taşınırlar ve akıları stokiyometrik olarak birbirlerine bağlıdır. Birçok yüklü bileşikler, özellikle de metal iyonları, iyonik taşıyıcılarla PIM membranlarından verimli bir şekilde taşınabilirler. Bu durumlarda, akseptör (alıcı) fazından besleme (kaynak) fazına kadar karşı iyonların gradienti, transport olayı için yürütücü bir kuvvet sağlamaktadır. Bu nedenle metal taşıyıcı kompleks, membran boyunca besleme fazından alıcı faza taşınır ve karşı iyonlar ise ters yönde taşınır. PIM'lerde çeşitli solvent ekstraksiyon maddeleri, yani asidik, bazik, şelatlayıcı, nötr veya solvatlayıcı, makrosiklik ve makromoleküler kullanılmaktadır (Pabby vd. 2015, Nghiem vd. 2006).

PIM çalışmalarında kullanılan bazı taşıyıcılara örnek olarak Aliquat 336 gibi kuarterner aminler, üçüncül (tert) aminler, piridin ve türevleri, hidroksioksimler, hidroksikuinolin, b-diketonlar, alkil fosforik asitler ve karboksilik asitler gibi asidik ve şelat maddeler

verilmektedir. Farklı türdeki taşıyıcılar, kompleksleşme mekanizmalarındaki farklılıklardan dolayı oldukça farklı transport verimleri sergilemektedirler. Taşıyıcının moleküler yapısı ve kimyası kompleks oluşum ve transport prosesinde yer alan, membran seçiciliğini yöneten en önemli faktörlerdendir. Taşıyıcının moleküler yapısının belirli bir seçicilik elde etmek üzere uyarlanabileceği gösterilmiştir. Membran, analit spesifik bileşenlerin, polimer matriksinin, ekstraktant maddenin ve plastikleştiricinin optimizasyonu ile istenilen yapı ve kalınlıkta hazırlanmaktadır. Daha sonra optimize edilen membran, deneysel olarak belirlenmiş bir sürede hedef analit solüsyonu ile dengelenir. Hazırlanan membran donör ve akseptör sulu fazlarını ayırmak için kullanılır, ancak iyonların veya moleküllerin PIM'ler vasıtasıyla taşınmasını kolaylaştırmak için organik bir solvent içermez. PIM'de ayırma prosesi, metal iyonlarının atık sulardan çok yüksek bir verimlilikle uzaklaştırılması için oldukça cazip bir alternatiftir. Bu membran sistemlerinde yürütücü kuvvet, membranların her iki arayüzünde aynı anda bulunan ekstraksiyon ve re-ekstraksiyon prosesleridir (Pabby vd. 2015).

PIM'ler yüksek seçicilik avantajlarını artan kararlılıkla birleştirmektedirler çünkü iyon taşıyıcı membran stabilitesinden sorumlu katı polimer matriksinde immobilize edilirken plastikleştiricinin ilavesi önemli ölçüde metal iyonlarının geçirgenliğini kolaylaştırmaktadır. Dahası, PIM'lerin mekanik özellikleri filtrasyon membranlarındaki mekanik özelliklere oldukça benzemektedir, böylece PIM temelli sistemler, kullanım kolaylığı, zararlı kimyasalların minimum kullanımı ve membran bileşiminde esneklik ve istenilen seçicilik ve ayırma verimini elde etme gibi pek çok avantaj sergilemektedir.

2.1 Makrosiklik ve Makromoleküler Taşıyıcılar

Taç eterler, iyonize olabilen kaliksarenler, kalikscrownlar ve siklodekstrinler gibi bileşikler makrosiklik ve makromoleküler taşıyıcılardır. Tablo 1' de, bu taşıyıcı maddelerin yanı sıra taşıdıkları hedef kimyasal türler de belirtilmektedir. Makrosiklik ve makromoleküler taşıyıcıları kullanarak önemli miktarda PIM çalışmaları gerçekleştirilmiştir (Nghiem vd. 2006, Almeida vd. 2012). Bu taşıyıcıları seçmenin başlıca nedeni, metal iyonlarına karşı yüksek kompleks seçiciliklerinin olmasıdır. Yapılarının hedef metal iyonuna uyarlanabilmesi ve sulu çözeltilerde düşük çözünürlük sergilemeleri nedeniyle, büyük ilgi görmektedirler, ancak birçoğu hala ticari olarak temin edilememektedir. Sentezleri genellikle pahalı olup, bu durum büyük ölçekli ayırma sistemlerindeki kullanımlarının ekonomik olarak uygulanabilirliğini etkileyebilmektedir. Ancak, membranın sentezlenmesi için geleneksel SX'de gerekli olan taşıyıcı miktarına kıyasla nispeten az miktarda bir taşıyıcı kullanılmaktadır

ve bu da muhtemel endüstriyel uygulamalar için bu taşıyıcıları daha da uygun hale getirmektedir. Ayrıca, PIM'i kullandıktan sonra yeniden çözmek ve daha sonraki kullanımlar için membranı reforme (yeniden kullanılabilir kılmak) ederek pahalı olan taşıyıcıyı geri dönüştürmek mümkündür (Lamb vd. 2010, Pabby vd. 2015).

Tablo 1: PIM'de kullanılan Makrosiklik ve Makromoleküler Taşıyıcılar, Uygulanan Kimyasal Türler.

| Taşıyıcı Türü | Taşıyıcılara Örnek | Hedef Türler |
|---------------------------------|--|--|
| Crown eterler | Disikloheksan-18-crown-6, di-tert-bütilsikloheksan-18-crown-6, dibenzo-18-crown-6, undesil-azo-18-crown-6, imidazol azotiocrown eterler, imidazol azocrown eterler | Alkali metaller, Cs ¹³⁷ , ağır metaller, pikratlar, ReO ⁴⁻ |
| İyonlaşan lariat eterler | PNP-lariat eterler | Ağır metaller |
| Kaliksarenler | p-tert-bütikaliks[4]arenler, kaliks[4]aren, kaliks[4]pirol, kaliks[4]rezorsinarenler, tiakaliks[4]arenler | Ağır metaller, Na ⁺ , O ₂ |
| Kriptantlar | 4, 7, 13, 18- Tetraoksa-1, 10-diazobisiklo | Ag(I), Cu(II) |
| Kaliks crownlar | Kaliks[4]-crown-6 | Ağır metaller |
| Siklodekstrinler | β-siklodekstrin | Ağır metaller |
| Diğerleri | Batafenantrolin, batasuproin, 1-alkilimidazol, 1-desilimidazol, 1-desil-2-metilimidazol, tiokaprolaktam, PVB, BPA, lipofilik polieterler | Anyonlar, Ba(II), ağır metaller, I ₂ , lantanitler |

Son yıllarda yaşanan teknolojik gelişmeler özellikle farklı yapıda nanomalzemelerin geliştirilmesine odaklanılmış ve nanomalzemelerin membran üretiminde kullanılması membran filtrasyonu alanında etkin, verimli ve sürdürülebilir bir teknoloji olarak önerilmektedir. Nanogüçlendirilmiş membranların şehir ve endüstriyel su arıtımı tesislerinde gerekli ihtiyaçları karşılamak amacıyla yeni nesil membranların üretimi ve geliştirilmesi saflaştırma teknolojisinin en önemli öncelikli konularından birisi olmuştur. Membran teknolojisinin en önemli sorunu membran seçicilik ve geçirgenlik arasındaki doğal dengenin sağlanmasıdır. Fonksiyonel nanomalzemelerin membran içerisinde dağıtılması, membran geçirgenliğini, kirlenme direncini, mekanik ve termal dayanıklılığını geliştirmenin yanında kirlenme maddelerin ve kendi kendine temizleme gibi yeni fonksiyonlar kazandırılabilmesiyle gerçekleştirilebilmektedir. Yeni nesil karbon nanomalzemelerden grafen oksit (GO) olağanüstü özellikleri nedeni ile membran filtrasyonu işleminde GO'nin katkı maddesi olarak kullanımı ve yeni uygulama alanları için yapılan araştırmalar sonucunda, bu teknolojinin ileri seviyede geliştirilmesi için oldukça büyük fırsatlar ve olasılıklar sunmaktadır. Özellikle GO'nin yeni nesil su arıtım teknolojileri için oldukça cazip ve uygun yaklaşımlar olarak yenilikçi yöntemlerin kullanımına ihtiyaç bulunmaktadır. Endüstriyel suyun arıtımı, atık suyun geri

dönüşümü ve tekrar kullanılabilmesi için oldukça farklı tip membranlar kullanılmaktadır. Su arıtımı uygulamalarında kullanılacak membran geçirgenliğinde önemli olan akışın artırılması ve membran yüzey kirliliğinin minimize edilmesidir. Membran proseslerinde bu sorunları gidermek amacı ile nanomalzemelerin membran üretiminde kullanımı ile membran karakteristik özelliğinin artırılması sağlanmaktadır. Bu nedenle, membran yüzeyinde kirliliğin önlenmesi, antimikrobiyal özelliklerinin sağlanması, membran seçiciliğinin ve akış özelliğinin artırılması için membran hazırlama işlemlerinde nanomalzemeler kullanılarak membran gözenek boyutunun kontrolü (pH ve sıcaklığın değişimi ile büzülme/büyüme gibi) sağlanmaktadır. Membranlarda nanomalzemelerin kullanımı sayesinde, membran mekanik kararlılığının artması, membran yüzey kirliliğinin azalması ile enerji maliyetlerinin düşürülmesi, membran temizleme ve rejenarasyon işlemlerinde sarf kimyasallarının kullanımının azalması vb etkiler ile işletim maliyeti azalmış olacaktır. Bu çalışmamızda kaplama sanayinde kromatlama prosesinde kullanılan ve çevre için oldukça toksik bir özelliğe sahip Cr(VI) bileşiklerinin sulu ortamlardan GO/PIM kullanarak seçimli ve verimli olarak uzaklaştırılması amaçlanmaktadır. Krom bileşiklerinin kaplama teknolojisinde oldukça yaygın olarak kullanılması bize Cr(VI) kaynağı olarak çıkış noktası teşkil etmektedir. Cr(VI)'nın sulu ortamlardan ayrılması için günümüze kadar çeşitli ayırma teknikleri uygulanmıştır. Membran teknolojilerinin seçimli ve verimli olarak ayırma sağlayabilmeleri diğer ayırma tekniklere göre avantaj sağlamaktadır. Bu membran teknolojilerine bakıldığında son yıllarda yoğun bir araştırma alanına sahip olan polimer içerikli membranlar (PIM) dikkat çekmektedir. Polimer içerikli membranlar (PIM) diğer membran ayırma türlerine göre daha karakteristik, yüksek seçicilik ve mekanik özelliklerinin geliştirilebilir olması sebebiyle oldukça dikkat çekmektedir. Ayrıca membranın hidrofobik özelliğinin artmasıyla membranın tekrar tekrar kullanılabilirliği, membran yapısının oldukça kararlı olması daha önce gerçekleştirdiğimiz PIM çalışmalarında yapılan TOC (Total Organic Carbon) testleriyle de membran yapısının bozulmadığının bir göstergesi olmaktadır.

2.2 Literatürde Yer Alan Bazı Polimer İçerikli Membran Çalışmaları

Kaya vd. (2016), gerçekleştirdikleri çalışmada kromat kaplama suyundan rGO içeren PIM ile Cr(VI)'nın uzaklaştırılmasını ve geri kazanımını sağlamışlardır. Hazırladıkları membranın mekanik özelliklerini ve geçirgenlik değerlerini artırmışlardır. Gerçekleştirdikleri çalışma sonucu Cr(VI) uzaklaştırılmasında yüksek geçirgenlik ve seçicilik değerleri elde etmişlerdir. Taşıyıcı konsantrasyonu, plastikleştirici türü ve sıcaklık gibi önemli parametreler üzerinde çalışarak ayrıca geliştirilen membranın kararlılığını test etmişlerdir. Geliştirdikleri

membranı Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM), X-foto elektron mikroskobu karakterize ederek membran yüzey morfolojisi hakkında detaylı bir bilgi elde etmişlerdir. Optimize koşullar altında Cr(VI)'yı kroma kaplama suyundan % 100 gibi yüksek bir verimle taşımışlardır.

Gonciaruk vd. (2015), mikro gözenekli polimerler olarak bilinen PIM'lere grafen ilavesiyle etkisini ve gaz adsorpsiyonundaki performansını anlamak için deneysel bir çalışma ve moleküler bir simülasyon sunmuşlardır. PIM'deki membranlara veya diğer uygun formlarına ve PIM'lerin kimyasal yapılarının özel uygulamaları için geliştirmişlerdir. Membran kompozit yapısına grafen eklendikten sonra membranın absorpsiyon kapasitesini düşürmeden membran yapısındaki renk değişikliğini SEM görüntülerinde göstermişlerdir.

Kaya vd. (2014), gerçekleştirmiş oldukları bir başka çalışmada p-tert-bütkaliks[4]aren türevi taşıyıcısı ile polimer içerikli membranla Cr(VI) metal katyonunun taşınımını çalışmışlardır. Polimerik destek maddesi olarak selüloz triasetat (CTA), plastikleştirici olarak 2-nitrofenil oktileter (2-NPOE) ve taşıyıcı olarak ise p-tert-bütkaliks[4]aren türevini kullanmışlardır. Optimum koşullar altında 10 saatte Cr(VI)'yı %95.07 verimle taşımışlardır. Plastikleştirici türü, akseptör faz pH'sı, karıştırma hızı ve taşıyıcı miktarı gibi çeşitli parametlerde Cr(VI)'nın transport verimliliğine etki eden faktörleri araştırmışlardır. Hazırladıkları polimer içerikli membran yapısının aydınlatılması için Infrared Spektrofotometrisi (FT-IR), Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ve temas açısı (contact angle) karakterizasyon yöntemlerini kullanmışlardır. Atık sulardan çevre ve insan sağlığı için toksik bir metal olan Cr(VI)'nın uzaklaştırılması için etkili bir metot ortaya koymuşlardır.

Ghesarim ve Bourceanu (2013), Cr(VI)'nın gerçek endüstriyel atık sulu ortamlardan plastikleştirici eklemeksizin hazırladıkları polimer içerikli membranlar ile uzaklaştırılmasını çalışmışlardır. Deneylerinde kullandıkları optimum membran bileşimini kütlece %40 anyon değiştirici özelliğe sahip organik taşıyıcı Aliquat 336 ve %60 polimer matriksi olarak ise Poli vinil klorür (PVC) olarak bulmuşlardır. Aliquat 336 miktarının etkisi, temas süresi, pH ve Cr(VI) derişimi gibi parametrelerde deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu hazırlanan membranın ayrıca kinetik, izoterm, desorpsiyon, yeniden kullanılabilirlik ve seçicilik çalışmalarını yapmışlardır. Sorpsiyon kinetiğini yalancı ikinci mertebeye tanımlayarak, Cr(VI)'nın plastikleştiricisiz hazırlanan membran ile sorpsiyon prosesinin kimyasal sorpsiyon olduğunu deneyler sonucunda ortaya koymuşlardır. Ayrıca adsorpsiyon eşitliğinin Sips eşitliğine uyduğunu ve %40 Aliquat 336 ve %60 PVC bileşimindeki membran için Cr(VI) sorpsiyon kapasitesini 0,978 mmol/g (50,85mg/g) olarak belirlemişlerdir. Sonuç olarak ise plastikleştiricisiz hazırlanan membranın Cr(VI) için potansiyel bir kullanım alanına sahip olmasıyla birlikte düşük maliyetine de vurgu yapmışlardır.

Kaya vd. (2013), sentezledikleri kaliks[4]aren türevi taşıyıcısı ile polimer içerikli membranla Cr(VI) metal katyonunun taşınımını çalışmışlardır. Membran yapısında polimer destek maddesi olarak selüloz triasetat (CTA), plastikleştirici olarak 2-nitrofenil oktileter (2-NPOE) ve taşıyıcı olarak ise sentezledikleri 5,17-di-tert-bütül-11-piperidinmetil-25,26,27,28-tetrahidrosikaliks[4]aren bileşiğini kullanmışlardır. Krom içeren çözeltinin bulunduğu ($K_2Cr_2O_7$) donör fazdan pH5 tampon çözeltisinin bulunduğu akseptör faza Cr(VI)'yı 6 saatte %99.38 verimle taşımışlardır. Cr(VI)'nın transport verimine etki parametreleri inceleyip (taşıyıcı konsantrasyonu, membran yapısındaki plastikleştirici miktarı, akseptör fazın pH'sı ve donör fazdaki $K_2Cr_2O_7$ çözeltisindeki asit türü) geçirgenlik (P), akı (J) ve difüzyon katsayısı (D) gibi kinetik verileri elde edip hesaplamışlardır. Elde ettikleri deneysel sonuçlar ışığında hazırladıkları membranların uzun ömürlü kullanıma sahip olduklarını, Cr(VI)'yı yüksek verimle ve seçimli bir şekilde taşıdıklarını ve gerçekleştirdikleri çalışmanın endüstriyel atık sulardan Cr(VI)'nın uzaklaştırılması için kullanılabileceklerini belirtmişlerdir.

Onaç vd. (2013), ortaya koydukları çalışmada kaliks[4]aren türevi taşıyıcısıyla polimer içerikli membran tekniğini kullanarak toksik bir metal olan Cr(VI) metal katyonunun taşınımını gerçekleştirmişlerdir. 10 saatte %98.61 verimle elde ettikleri optimum koşullar altında $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi içeren donör fazdan akseptör faza (pH6 sulu çözeltisi) Cr(VI)'nın etkili ve verimli bir şekilde taşınımını sağlamışlardır. Reaksiyon hız sabiti k, geçirgenlik (P), akı (J) ve difüzyon katsayısı (D) gibi kinetik verilerden elde ettikleri sonuçlarla Cr(VI)'nın transport verimliliğine etki eden parametreleri (taşıyıcı konsantrasyonu, plastikleştirici miktarı, akseptör faz pH'sı, membran kalınlığı) çalışmışlardır. Ayrıca membran morfolojisinin aydınlatılması için Infrared Spektrofotometrisi (FT-IR), Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ve temas açısı (contact angle) karakterizasyon yöntemlerini kullanmışlardır. Hazırladıkları membranın temas açısı değerini 96.35 olarak bulup membranın hidrofobik yani uzun süreli kullanıma sahip olduğunu aynı membran ile tekrarladıkları 10 deney sonucunda bile membran verimliliğini %80 olarak tayin etmişlerdir. Elde ettikleri deneysel sonuçlarla Cr(VI)'nın PIM yoluyla donör fazdan akseptör faza yüksek verimle taşınabileceğini göstermişlerdir.

Guo vd. (2011), polimerik destek maddesi olarak PVDF (polivinilden florit), plastikleştirici olarak tetra floroborat ve taşıyıcı olarak Cyphos IL 104 (bis 2,4,4-trimetilpentil fosfinat) ile polimer içerikli membran tekniğini kullanarak Cr(VI)'nın taşınmasını gerçekleştirmişlerdir. Cr(VI)'nın taşınımında membranın temas alanının etkisini, besleme fazındaki asit etkisini ve plastikleştirici etkisini inceleyip maksimum geçirgenlik değerini 19,64 $\mu\text{m/s}$ olarak hesaplamışlardır. Cr(VI)'nın transport akısının hem donör fazdaki HCl derişiminden hemde akseptör fazdaki NaOH derişiminden etkilendiğini ortaya koymuşlardır.

Cyphos IL 104 taşıyıcısı kullanılarak hazırlanan membranın geçirgenlik katsayısının Aliquat 336 ile çalışıldan 13 kat daha büyük olduğunu ortaya koymuşlardır.

Kebiche-Senhadji vd. (2010), Aliquat 336 spesifik taşıyıcısı içeren polimerik membran kullanarak Cr(VI)'nin ekstraksiyon ve transportunu çalışmışlardır. Polimer içerikli membran hazırlanırken ana polimer olarak selüloz tri asetat (CTA) ve üç farklı tip polivinil klorür (PVC) kullanmışlardır. Membranın fiziksel özellikleri ve ekstraksiyon yeteneğini maksimize etmek için Aliquat 336'nın farklı fraksiyonları, polimer matrisinin etkisi, plastikleştirici karakteristiği, taşıyıcı derişimi, besleme ve alıcı faz bileşimlerini değiştirmişlerdir. pH 1,2'de (H_2SO_4) besleme fazında $2 \cdot 10^{-4}$ M Cr(VI) derişiminin 8 saatlik transportu sonunda %80 verimle 0,1 M NaOH şartlarındaki alıcı faza taşınımını başarmışlardır. Bu şartlarda kaynak fazda Cr(VI) derişimi 10,2 mg/L'den 0,2 mg/L'ye düştüğünü belirtmişlerdir. Farklı metallerle yarışmalı transport gerçekleştirilerek, SO_4^- anyon türünün Cr(VI)'nin etkili ve verimli bir şekilde polimer içerikli membranlar ile taşınımında önemli bir parametre olduğunu vurgulamışlardır. Ni(II), Zn(II), Cd(II) ve Cu(II) metal iyonları için transport deneyleri gerçekleştirmişler fakat çok zayıf Zn(II) (%0,12)'den başka transport olmadığını söylemişlerdir. Ayrıca Cr(VI)'nin %92'lik geri kazanım faktörü ile elde edilmiş olmasını H_2SO_4 varlığından ötürü iyonik taşıyıcının en yüksek afinitesine bağlamışlardır.

Yılmaz vd. (2008), dikromat iyonlarının ($Cr_2O_7^{2-}$) *p-tert*-bütil kaliks[4]aren diokso oktil amit türevi taşıyıcısı kullanılarak yığın sıvı membranlar ile donör fazdan akseptör faza taşınımını çalışmışlardır. Donör ve akseptör faz pH'sı, kromat ve taşıyıcı ligand konsantrasyonları, karıştırma hızı ve çözücü türü gibi parametrelerin transport kinetiğine etkilerini incelemişlerdir. İki ard arda tersinmez birinci mertebeden ara yüzey reaksiyonları için kinetik parametreleri (k_1 , k_2 , R_m^{max} , t_{max} , J_a^{max} , J_d^{max}) hesaplamışlardır. Ayrıca aktivasyon enerjisi değerlerini, kompleksleşme reaksiyonu ve dekompleksleşme reaksiyonu için sırasıyla 16,89 ve 10,34 kJ/mol olarak bularak bu prosesin difüzyon kontrollü bir proses olduğunu belirtmişlerdir. Deneylerinde kullanılan *p-tert*-bütil kaliks[4]aren dioksa oktil amit türevinin Cr(VI) transportu için mükemmel bir taşıyıcı olduğunu vurgulamışlardır.

3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Polimer içerikli membran ve GO/PIM çalışmaları esnasında kullanılan tüm çözeltiler 18.2 $\mu\Omega$ cm dirençli ultra-saf su kullanılarak hazırlanmıştır. Tüm kimyasallar alındıkları şekilde kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan kimyasallar sırasıyla; H₂SO₄ (%98 saflıkta, Sigma-Aldrich, ABD), HCl (%37, Sigma-Aldrich, ABD), Etanol (Sigma-Aldrich, ABD), Potasyum dikromat (K₂Cr₂O₇) (Merck, Almanya), Diklormetan (CH₂Cl₂) (Merck, Almanya), Selüloz triasetat (M_A = 72.000–74.000), 2-Nitrofenil Oktil Eter (2-NPOE) (Fluka, İsviçre), 2-Nitrofenil Pentil Eter (2-NPPE) (Fluka, İsviçre), Bis (2-etil hekzil) Adipate (Merck, Almanya), Tris(2-etil hekzil) fosfat (Merck, Almanya), Tris(2-bütoksi etil) fosfat (Sigma-Aldrich, ABD), 1,5-difenilkarbazit (Sigma-Aldrich, ABD), Amonyum asetat (NH₄CH₃COO) (Merck, Almanya), Asetik asit (CH₃COOH) (Merck, Almanya), Hidroklorik asit (Merck, Almanya), Nitrik asit (Merck, Almanya), Grafit (Merck, Almanya), K₂S₂O₈ (Sigma-Aldrich, ABD), P₂O₅ (Sigma-Aldrich, ABD), KMnO₄ (Sigma-Aldrich, ABD) ve H₂O₂ (Sigma-Aldrich, ABD)'dan oluşmaktadır.

3.2 Kullanılan Cihazlar

Polimer içerikli membran ve GO/PIM çalışmaları esnasında kullanılan cihazlar Sirkülasyonlu Termostat (Polyscience 912) (Termal dengeyi sağlamada kullanılmıştır), Isıtıcıli manyetik karıştırıcı (J.P. Selecta 7001511) (Transport deneylerinde kullanılmıştır), Hassas Terazî (RADWAG AS 220/C/2), pH Metre (Hanna HI 221), Etüv (JSR JSOF-050), FT-IR (Perkin Elmer Spectrum BX FT-IR system), Raman (Perkin Elmer 400), XRD (Shimadzu 7000), XPS (Thermo Scientific), (Dijital Mikrometre (Comecta Digital Micrometer), UV-Visible Spektrofotometre (Shimadzu UV-1201 V), Atomik Kuvvet Microskobu (AFM) (Veeco di Caliber) (Selçuk Üniversitesi AR-GE Merkezi), Taramalı Elektron Microskobu (SEM) (Zeiss LS-10) (Selçuk Üniversitesi AR-GE Merkezi), Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS) (Perkin Elmer Model AAnalyst 200)'dir.

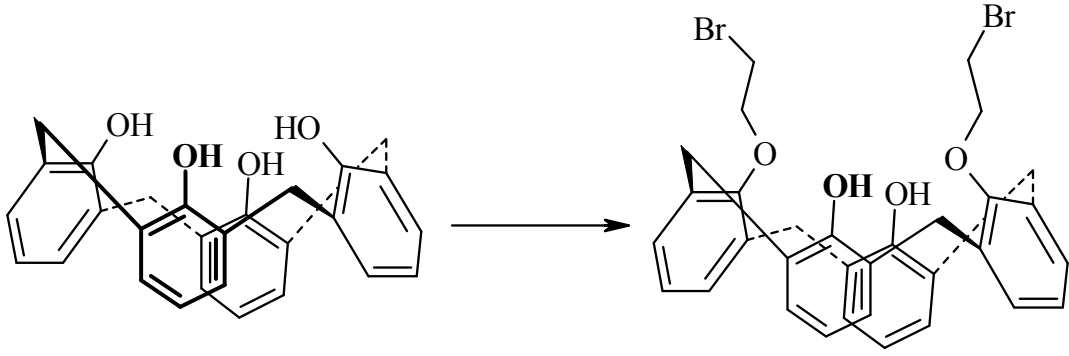
3.3 Deneysel Çalışmalarda Kullanılacak Olan Çözeltilerin Hazırlanması

GO/PIM çalışmalarında Cr(VI) metal katyonunun taşınması için gerçekleştirilen deneylerde 0,058836 g $K_2Cr_2O_7$ hassas terazide tartılarak 0,1 M'lık HCl çözeltisinde çözülerek 1L'ye tamamlanmış ve optimum şartlarda donör faz çözeltisi olarak kullanılmıştır. Cr(VI)'nın kantitatif olarak tayininde kullanılmak üzere 1,5 difenil karbazit çözeltisi hazırlanmıştır. Bu amaçla 0,25 g 1,5-difenil karbazit tartılarak hacimce 1:1 oranında 50 mL etil alkol-su karışımında çözülür ve koyu renkli cam tüplerde saklanarak kompleksometrik analiz için kullanılmıştır. Akseptör faz çözeltisi olarak kullanılmak için standart halde bulunan derişik CH_3COOH çözeltisinden 1 L'lik çözelti hazırlanması için gereken miktarla NH_4CH_3COO bileşiginden 1 L'lik çözelti hazırlanması için gerekli olan katı miktar hesaplanmıştır. Miktarları hesaplanan CH_3COOH ve NH_4CH_3COO aynı balon jojeye eklenerek 1 litreye tamamlanmıştır. Hazırlanan çözeltinin pH'ı 5'e ayarlanarak deneysel çalışmalarda kullanılmıştır.

3.4 PIM'de ve GO/PIM Yapısında Taşıyıcı Olarak Kullanılan Maddenin Sentezi

25,27-dihidroksi-26,28-di-(2-bromoetiloksi)kaliks[4]aren Sentezi;

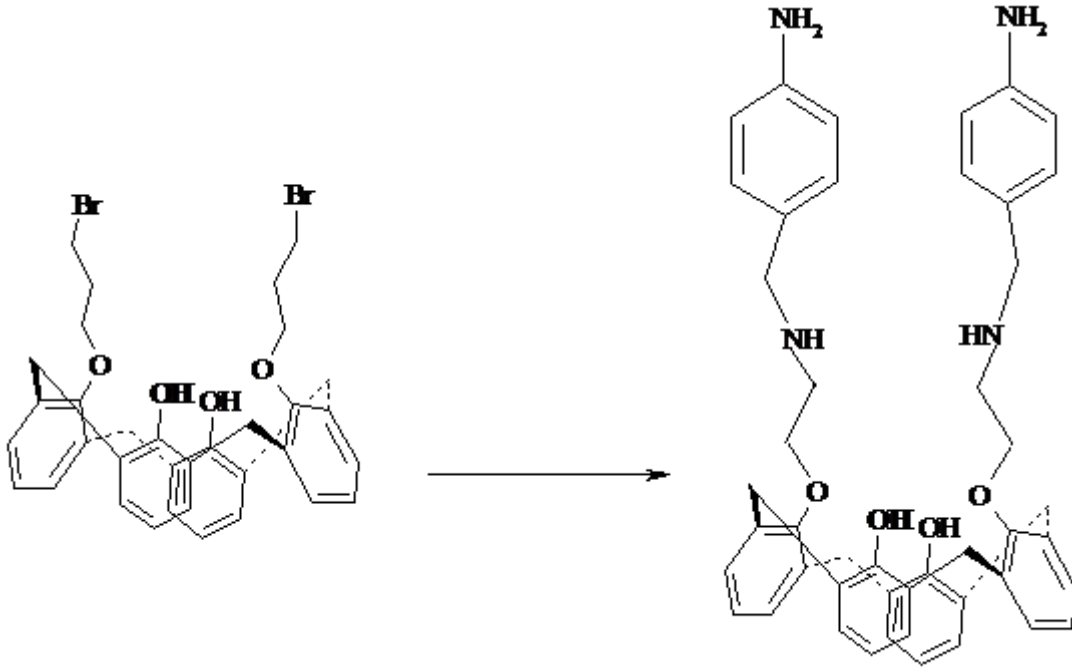
0,5 g (1,17 mmol) kaliks[4]aren, 6 mL (70 mmol) 1,2-dibromoetan ile 0,4 g (2,9 mmol) K_2CO_3 varlığında 100 mL asetonitril içinde geri soğutucu altında 48 saat süreyle kaynatıldı. Reaksiyon sonunda karışım süzöldü, evaporatör ile çözgeni uçuruldu. Elde edilen katı 10 mL kloroform ile çözüldü ve % 5'lik hazırlanan HCl çözeltisi (3x10 mL) ile ekstraksiyonu yapıldı. Daha sonra $MgSO_4$ ile kurutuldu ve süzöldü. Kloroform evaporatör ile uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen katı DMF/buzlu su ile çöktüröldü, süzöldü, kurutuldu ve kristallendirilerek beyaz renkli Şekil 2'de yer alan 25,27-dihidroksi-26,28-di-(3-bromoetiloksi)kaliks[4]aren bileşigisentezlendi. E.N: 269-271 °C.



Şekil 2:25,27-dihidroksi-26,28-di-(3-bromoetiloksi)kaliks[4]aren bileşiği.

25,27-dihidroksi-26,28-bis-[2-(4'-aminobenzil) etiloksi] imino] kaliks[4]aren Sentezi;

0,3 g (0,47 mmol) 25,27-dihidroksi-26,28-di-(2-bromoetiloksi)kaliks[4]aren bileşiği 20 mL DMF'de çözüldü. Üzerine 0,16 g (1,17 mmol) K_2CO_3 eklendi. Az miktardaki DMF'de çözülmüş 0,114 g (0,94 mmol) 4-aminobenzil amin N_2 gazı altında damla damlakarışımına ilave edildi ve reaksiyona oda sıcaklığında 48 saat devam edildi. Reaksiyon sonunda karışım süzüldü, su ile çöktürüldü, kurutuldu. Elde edilen katı 10 mL kloroform ile çözüldü ve % 5'lik hazırlanan HCl çözeltisi (3x10 mL) ile ekstraksiyonu yapıldı. Daha sonra $MgSO_4$ ile kurutuldu ve süzüldü. Kloroform evaporatör ile uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen katı DMF/su ile kristallendirilerek Şekil 3' de açık yapısı verilen 25,27-dihidroksi-26,28-bis-[2-(4'-aminobenzil) etiloksi]imino]kaliks[4]arenbileşiği sentezlendi. E.n.:184-186 °C.



Şekil 3: 25,27-dihidroksi-26,28-bis-[2-(4'-aminobenzil) etiloksi] imino] kaliks[4]aren bileşiği.

3.5 Polimer İçerikli Membranın Hazırlanması

PIM deneylerinde kullanılan polimerik membranın hazırlanması için, membran destek maddesi olarak selüloz tri asetat (CTA) 0,200 g tartılarak diklormetanda çözülür ve bu amaçla 6 saat süre ile manyetik karıştırıcıda karıştırılır. Aynı tarafta çözücü olarak kullanılan diklormetana kullanılacak olan taşıyıcının türüne göre belli miktarda plastikleştirici olarak 2-NPOE ilave edilerek optimum miktarda taşıyıcı ilave edilip 3 saat boyunca karıştırılır. Karıştırma sürelerinin sonunda ayrı ayrı hazırlanan her iki karışım birbirine eklenerek son olarak 3 saat daha karıştırma işlemine devam edilir. Belirtilen sürenin sonunda hazırlanan karışım düz bir zemin üzerinde bulunan 100 mm'lik petri kabına dikkatlice dökülür ve 1 gece boyunca bekletilip karışımdaki çözücünün buharlaşması sağlanır. Oluşan membran üzerine soğuk distile su ilave edilerek 1 saat beklenip membran petri kabından bir pens yardımı ile ayrılır.

3.6 Grafen Oksitin Sentezi ve Hazırlanışı

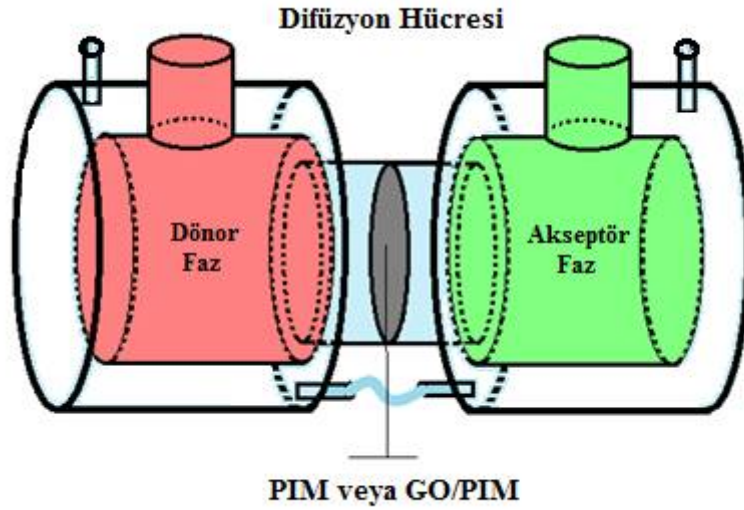
Grafen oksit (GO), Hummers yöntemine göre sentezlenmiştir. Sülfürik asit/permanganat, persülfat ve fosfor pentaoksit ortamında ağır oksidasyona maruz bırakılan 20 mikron altı grafit, peroksit ortamında grafen oksit nanoşeritlere dönüşmüştür. 2,5 g Grafit tozu, 12,5 mL derişik H_2SO_4 , 2,5 g $K_2S_2O_8$ ve 2,5 g P_2O_5 karışımı ile muamele edildi. Karışım 6 saat boyunca $80^\circ C$ 'de tutuldu. Karışım oda sıcaklığında soğutuldu ve 500 mL saf su ile seyreltilip ve 1 gece beklenildi. Karışım vakum ile süzülüp ve saf su ile kalıntı asidi uzaklaştırmak için yıkandı. Grafit, $0^\circ C$ 'de soğuk konsantre 125 mL H_2SO_4 içerisine eklendi. Sonra 15 g $KMnO_4$ karıştırılma esnasında çözeltiye azar azar ve yavaşça ilave edildi. Karışım soğutma yoluyla $20^\circ C$ 'nin altında tutulmasına dikkat edilmiştir. Daha sonra çözelti $50^\circ C$ 'de 4 saat boyunca karıştırılmaya bırakıldı. Daha sonra 250 mL saf su ile seyreltildi. Seyreltme işlemi, sıcaklığı $50^\circ C$ 'nin altında tutmak için, buz banyosu içerisinde gerçekleştirildi. Bu işlemlerden sonra çözelti 2 saat karıştırıldı ve daha sonra 750 mL saf su eklendi. Hemen ardından 20 mL %30 H_2O_2 karışıma yavaşça eklenip ve çözeltinin rengi parlak sarıya döndü ve köpürmeye başladı. Karışım santrifüj ile süzülüp ve metal iyonlarını uzaklaştırmak için 0,1M HCl ile yıkanmıştır. Ardından 500mL saf su eklenerek asit uzaklaştırılmıştır. Elde edilen grafen oksit hava ile kurutulmuştur.

3.7 Polimer İçerikli Membranın GO ile Modifikasyonu (Sentezi)

Modifiye GO/PIM sentezlenmesi için bir önceki bölümde elde edilen optimum koşullar korunarak, membranda polimer destek maddesi olarak kullanılan CTA 0,200 g tartılıp üzerine 15 mL diklormetan ilave edilerek, bu karışıma farklı miktarlarda grafen oksit eklenip 3 saat boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılır. Daha sonra bu çözelti grafen oksitin polimer zinciri içine girmesi için $25^\circ C$ 'de 1 saat boyunca ultrasonik banyoda homojenize hale getirilir. Diğer bir taraftan, 10 mL diklormetan üzerine 0,40 mL 2-NPOE ilave edilip bunların üzerine de optimum şartlarda kullanılacak olan kaliks[4]aren taşıyıcısı eklenerek 3 saat boyunca karıştırıcıda karıştırılmıştır. Belirtilen sürenin sonunda her iki karışım birbirine eklenerek 3 saat boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırma işlemine devam edilir. Karıştırma süresinin sonunda hazırlanan karışım düz bir zemin üzerinde bulunan 100 mm'lik petri kabına dikkatlice dökülerek 1 gece bekletilip çözücüsünün buharlaşması sağlanmıştır. Oluşan membran üzerine soğuk distile su ilave edilerek 1 saat beklenip membran petri kabından bir pens yardımı ile ayrılıp hazırlanan polimerik membran (PIM) transport deneylerinde kullanılmak üzere difüzyon hücrelerine yerleştirilmiştir.

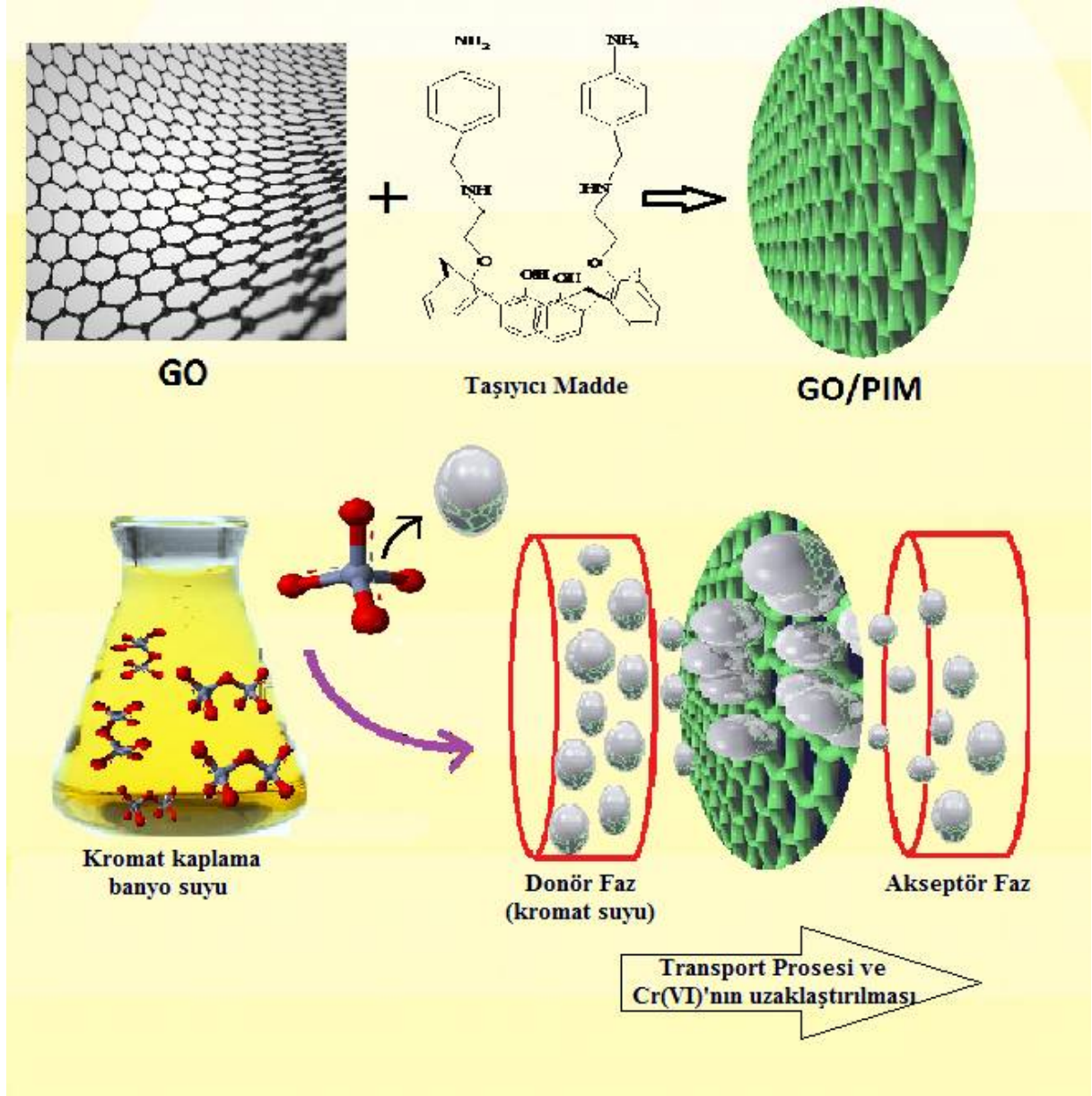
3.8 Kullanılan Deneysel Düzenek

PIM ve GO/PIM deneylerinde Şekil 4'te şematize edildiği gibi iki bölmeden oluşan teflondan yapılmış difüzyon hücreleri kullanılacaktır. Difüzyon hücrelerinin her birinin iç hacmi 45 mL'dir. Polimer içerikli membran, bu iki difüzyon bölgesi arasına yerleştirilmiştir. Hücrelerle polimerik membran arasındaki sızıntıyı önlemek amacıyla bölmeler arasında lastik yerleştirilmiş ve contalarla sıkıştırılmıştır. Difüzyon hücrelerinin çevresinde sıcaklık kontrolünü sağlamak amacıyla hücrelere mantolama yapılmıştır. Bu sayede transport çalışmalarında gerçekleşebilecek sıcaklık artışlarının önüne geçilmesi amaçlanmıştır.



Şekil 4: PIM ve GO/PIM deneylerinde kullanılan difüzyon hücresi

Bölmelerden (donör faz) birinde hedef analiti içeren ($K_2Cr_2O_7$, 1 M HCl'de) besleme çözeltisi bulunurken diğer bölmede ise hedef analitin taşınacağı sıyırılma çözeltisi (akseptör faz) bulunmaktadır. Sıyırılma (akseptör) fazında pH'ı optimum şartlara göre ayarlanmış NH_4CH_3COO/CH_3COOH çözeltisi yer almaktadır. Şekil 5'te ise ayrıca transport prosesinin şematize edilmiş hali yer almaktadır.



Şekil 5: Transport prosesinin hüresel diyagramı

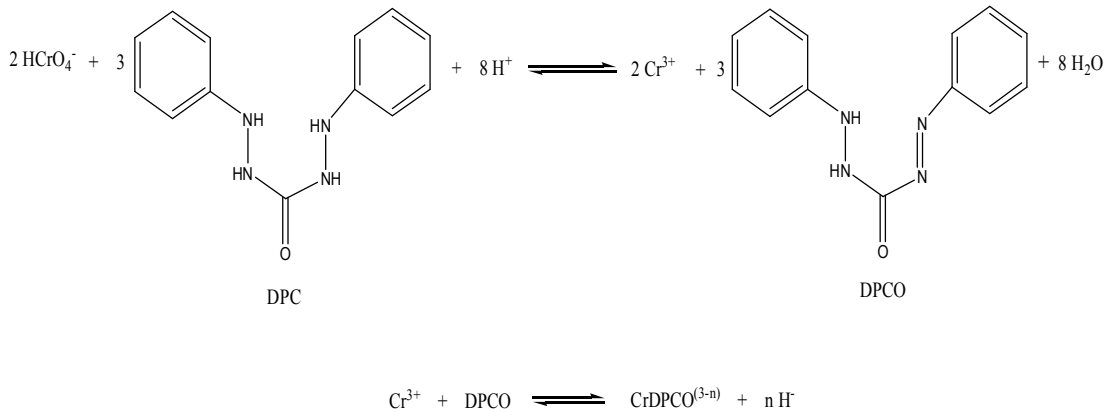
3.9 PIM ve GO/PIM Transport Deneylei

Difüzyon kontrollü PIM ve GO/PIM prosesi ile gerçekleştirilen Cr(VI) metal kationunun transportunda iki difüzyon hüresinin arasına sentezlenip hazırlanan polimer içerikli membran yerleştirilir ve membranın hem kaymasını hem de hücrelerde bulunan çözeltilerden oluşabilecek olan sızıntıları önlemek amacıyla membran difüzyon hüresinin arasına bir conta ile sabitlenmektedir. Donör faz olarak adlandırılan difüzyon hüresinin sol tarafına hedef analiti içeren yani 0,1 M HCl'de K₂Cr₂O₇ çözeltilisi konulur. Akseptör faz olan

sağ tarafa ise pH 5'e ayarlanmış asetik asit/amonyum asetat çözeltisi konulmaktadır. Her iki hücredeki çözeltiler difüzyon prosesi boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılmaktadır. Deneilerin sabit sıcaklıkta gerçekleşmesi için düzenekte termostatlı ve sirkülasyonlu bir su banyosu kullanılmıştır. Transport işlemi boyunca her iki fazdan belli zaman aralıklarında alınan numuneler Cr(VI)'nın spektroskopik tayini için cam tüplerde saklanmıştır.

3.10 Alınan Numunelerin Analizi

Hem PIM hem de GO/PIM deneylerinde Cr(VI)'nın donör ve akseptör fazlarda zamana bağlı olarak değişiklik gösteren miktarının tayini için spektrofotometrik olarak kompleksometrik yöntem kullanılmıştır. 1,5 difenil karbazit (DPC) ile Cr(VI)'nın asidik ortamda oluşturduğu renkli kompleksin 540 nm dalga boyunda yapmış olduğu absorpsiyona dayanarak UV-Vis. spektrofotometresi ile donör ve akseptör fazların derişimleri tayin edilmiştir (Kaya vd. 2016) (Şekil 6). Donör ve akseptör fazlarındaki Cr(VI)'nın derişimini tayin edebilmek amacıyla 1,5 DPC ile Cr(VI)'nın asidik ortamda 540 nm dalga boyunda yapmış olduğu renkli kompleksin absorbansları UV-Vis. spektrofotometresi ile ölçülmüştür. Bu amaçla hem PIM hem de EME/PIM transport deneyleri boyunca belli zaman aralıklarında donör ve akseptör fazlardan alınan numunelerin 0,5 mL'sine 4 mL H₂SO₄ ve 0,5 mL 1,5 difenil karbazit ilave edilerek 15 dk beklendikten sonra oluşan renkli kompleksin UV-Vis spektrofotometresinde absorbansları okunmuştur.



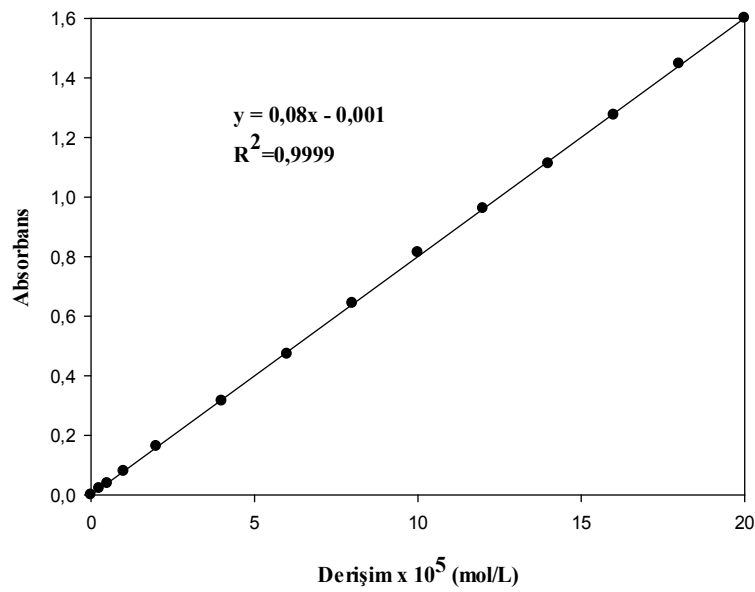
Şekil 6: Asidik ortamdaki Cr(VI) ile DPC arasındaki reaksiyon.

PIM ve GO/PIM transport prosesinde, donör ve akseptör faz numunelerinin asidik ortamda 1,5 difenil karbazitle yaptığı kompleksin absorbans değerlerine geçmeden önce bu renkli komplekse ait kalibrasyon grafiğini oluşturmak için asidik ortamda farklı dikromat

konsantrasyonlarında 1,5 difenil karbazit ile oluşturulan kompleksin maksimum dalga boyu olan 540 nm'de absorpsanları okunup hazırlanan farklı dikromat konsantrasyonları ile ölçülen absorpsan değerleri Tablo 2'de verilmektedir.

Tablo 2:Farklı konsantrasyonlardaki potasyum dikromat çözeltilerinin absorpsan değerleri.

| Konsantrasyon x10⁵ | Absorpsan |
|--------------------------------------|------------------|
| 0 | 0 |
| 0,25 | 0,021 |
| 0,5 | 0,038 |
| 1 | 0,079 |
| 2 | 0,163 |
| 4 | 0,315 |
| 6 | 0,472 |
| 8 | 0,643 |
| 10 | 0,814 |
| 12 | 0,961 |
| 14 | 1,112 |
| 16 | 1,275 |
| 18 | 1,447 |
| 20 | 1,600 |



Şekil 7: Farklı konsantrasyonlardaki K₂Cr₂O₇ (0,1 M HCl'de) çözeltilisinin Absorpsan-Derişim grafiği.

Şekil 7'de kompleksometrik yöntemle spektrofotometrik olarak Cr(VI) metal katyonunun tayinine ait kalibrasyon grafiği yer almaktadır. Dikromat iyonunun taşınımı için gerçekleştirilen PIM ve GO/PIM deneylerinde belirli zaman aralıklarında her iki fazdan alınan numunelerin absorbans değerleri, kalibrasyon grafiğinden bulunan $y = 0,08x - 0,001$ denkleminde y yerine yazılarak donör ve akseptör fazların çeşitli zaman aralıklarındaki konsantrasyon değerleri hesaplanmıştır. Taşıyıcı olarak kaliks[4]aren türevinin kullanıldığı optimum şartlarda PIM'de gerçekleştirilen difüzyon temelli deneylerde belirli zaman aralıklarında ölçülen donör ve akseptör fazlarının absorbans değerlerinden Cr(VI)'nın konsantrasyon değerleri hesaplanmıştır (Tablo 3).

Tablo 3:Farklı zamanlardaki donör ve akseptör fazdaki Cr(VI) konsantrasyonları.

| Zaman (dk) | A_d | A_a | $C_d \times 10^5$ | $C_a \times 10^5$ |
|------------|-------|-------|-------------------|-------------------|
| 0 | 1,600 | 0 | 19,99 | - |
| 60 | 1,106 | 0,325 | 13,81 | 4,05 |
| 120 | 0,683 | 0,540 | 8,53 | 6,74 |
| 180 | 0,432 | 0,769 | 5,39 | 9,60 |
| 240 | 0,261 | 0,953 | 3,25 | 11,90 |
| 300 | 0,163 | 1,163 | 2,03 | 14,53 |
| 360 | 0,094 | 1,240 | 1,16 | 15,49 |
| 420 | 0,048 | 1,251 | 0,59 | 15,63 |
| 480 | 0,027 | 1,257 | 0,33 | 15,70 |
| 540 | 0,017 | 1,301 | 0,20 | 16,30 |

PIM'de transport kinetiği, 1. mertebeden reaksiyon kinetiği ile tanımlanmaktadır (Onaç vd. 2013, Danesi 1984).

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -kt \quad (3.1)$$

C , t anında donör fazdaki Cr(VI) konsantrasyonu, C_0 donör fazdaki başlangıç derişimi, k hız sabiti (s^{-1}) ve t ise transport süresidir. $\ln(C/C_0)$ ye karşı t grafiğinin eğiminden k hız sabiti değerleri hesaplanır. Aşağıda optimum şartlarda gerçekleştirilen deneysel çalışmalardan elde edilen veriler için örnek bir hesaplama verilmektedir. $\ln(C/C_0)$ 'ye karşı t grafiğinin eğimi lineer olup bulunan hız sabiti değeri k ; aşağıdaki bağıntı uyarınca P geçirgenlik katsayısı değerinin bulunmasında kullanılmıştır.

$$P = -\frac{V}{A}k \quad (3.2)$$

Burada V donör fazın hacmi, A ise membranın yüzey alanıdır. Başlangıç akış hızı (*J*) aşağıdaki bağıntı kullanılarak bulunmuştur.

$$J = P.C \quad (3.3)$$

Yukarıdaki Eşitlikte geçirgenlik katsayısı (*P*) yerine Eşitlik 3.3 yazıldığında aşağıdaki Eşitlik elde edilmektedir.

$$J(\text{mol} / \text{cm}^2 \text{ s}) = \frac{V}{A} \times \frac{dC}{dt} \quad (3.4)$$

Donör fazdan taşınan Cr(VI) nın verimliliğini hesaplamak için geri dönüşüm faktörü olan (*RF*) Eşitlik (3.5)'den hesaplanır (Onac 2013, Danesi vd. 1984).

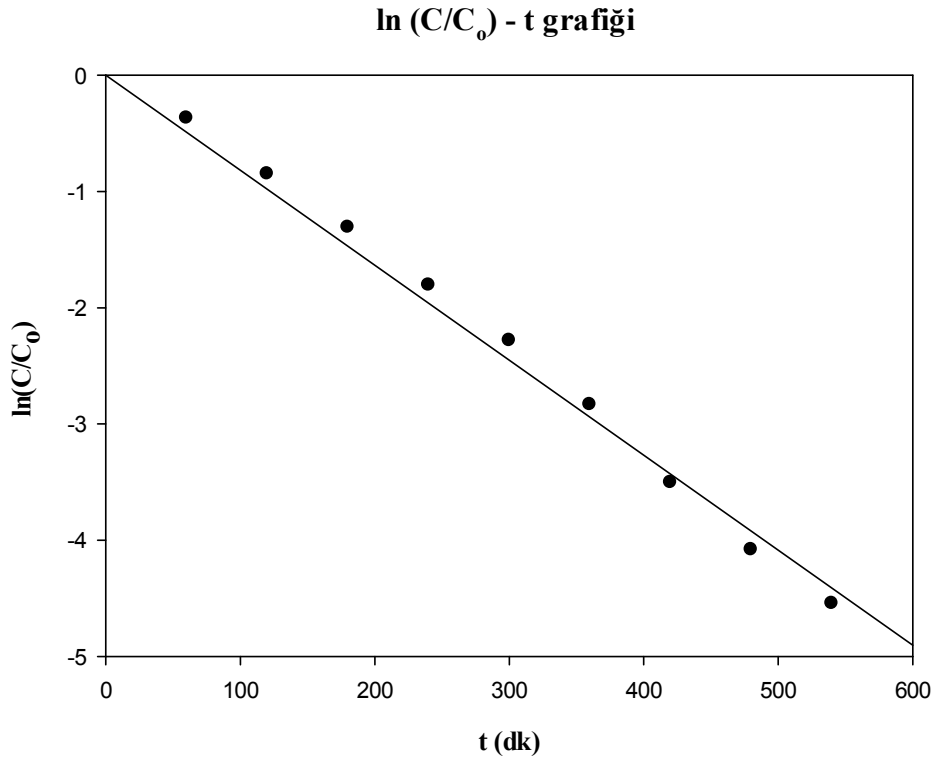
$$RF = \frac{C_i - C}{C_i} \cdot 100\% \quad (3.5)$$

Donör faz 0,1 M HCl'de hazırlanmış 2×10^{-4} M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, membran bileşimi 2 mL 2-NPOE/1 g CTA, 0.8 M taşıyıcı, akseptör faz: asetik asit/amonyum asetat pH 5,5 tamponu, karıştırma hızının 500 rpm olduğu optimum olarak belirlediğimiz şartlar için yaptığımız bir örnek hesaplama Tablo 4'de yer almaktadır. Bu hesaplamalar her bir deneysel parametre için tekrarlanmış olup elde edilen verilerin değerlendirilmesi için Sigma-Plot Software bilgisayar programı kullanılmıştır.

Tablo 4: $\ln(C/C_0) - t$ grafiği verileri.

| t (dk) | C / C ₀ | $\ln C / C_0$ |
|--------|--------------------|---------------|
| 0 | 0 | 0 |
| 60 | 0,691 | -0,369 |
| 120 | 0,426 | -0,851 |
| 180 | 0,270 | -1,309 |
| 240 | 0,163 | -1,813 |
| 300 | 0,101 | -2,284 |
| 360 | 0,058 | -2,834 |
| 420 | 0,029 | -3,507 |
| 480 | 0,016 | -4,082 |
| 540 | 0,010 | -4,545 |

Tablo 4'de verilen verilere bağlı olarak, yukarıda verilen Eşitlik (3.1) kullanılarak çizilen $\ln(C/C_0) - t$ grafiği Şekil 8'de yer almaktadır.



Şekil 8: Optimum şartlarda $\ln(C/C_0) - t$ grafiği

In (C/Co) - t grafiğinin eğiminden bulunan hız sabiti k ile geçirgenlik (P), akı (J) ve % geri kazanım (RF) kinetik parametreleri hesaplanmıştır. Optimum şartlardaki PIM deneylerinden kaliksere taşıyıcısı için aşağıda yer alan Tablo 5'te hesaplanan sonuçlar yer almaktadır.

Tablo 5:Optimum şartlardan elde edilen kinetik veriler.

| Taşıyıcı Derişimi (M) | $k \cdot 10^4$ (s^{-1}) | $P \cdot 10^6$ (m/s) | $J \cdot 10^6$ (mol/m ² .s) | % RF |
|-----------------------|--------------------------------|-------------------------|---|---------------|
| 0,8 | 1,362 | 6,751 | 1,350 | 98,938 |

Donor faz: 0,1 M HCl'de hazırlanmış 2×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$, membran bileşimi 2 mL 2-NPOE/1 g CTA, 0,8 M taşıyıcı, akseptör faz: pH 5,5 asetik asit/amonyum asetat tamponu, karıştırma hızı 500 rpm, Sıcaklık 298 °K

4. BULGULAR

Gerçekleştirdiğimiz proje çalışması dört aşamadan oluşmaktadır. Çalışmamızın ilk aşamasında PIM ve GO/PIM çalışmalarında taşıyıcı olarak kullandığımız kaliks[4]aren türevi olan taşıyıcı maddenin sentez çalışmaları yer almaktadır. İkinci aşamada sentezlenen taşıyıcı madde ile difüzyon kontrollü PIM çalışmaları gerçekleştirilmiş ve kaliks[4]aren taşıyıcısının etkili bir transport gerçekleştirdiği görülmüştür. Çalışmamızın üçüncü aşamasında ise grafen oksitin sentezi ve kaliks[4]aren taşıyıcısı ile grafen oksit ile modifiye edilmiş polimer içerikli membran GO/PIM deneyleri gerçekleştirilmiştir. Çalışmamızın son aşamasında PIM ve GO/PIM'den elde edilen kinetik verilerin kıyaslanması, endüstriyel alandan temin edilen gerçek numunedan Cr(VI)'nin uzaklaştırma deneyleri ve her iki yöntemde de kullanılan polimerik membrana ait yüzey karakterizasyon işlemleri yer almaktadır. PIM ve GO/PIM çalışmalarında Cr(VI) metal katyonunun taşınımı için aşağıda belirtilen deneysel parametrelerde çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

- *Membran Kompozit Bileşiminin Etkisi*
- *Taşıyıcı Derişiminin Etkisi*
- *Akseptör Faz pH'sının Etkisi*
- *Plastikleştirici Türü Etkisi*
- *Sıcaklık Etkisi*
- *Donör Faz Asit Türü Etkisi*
- *Karıştırma Hızı Etkisi*
- *Donör Faz Dikromat Derişiminin Etkisi*
- *Kararlılık*
- *Grafen Oksitin Sentezi*
- *Polimer İçerikli Membranın GO ile Modifiye Edilmesi*
- *Polimer İçerikli Membrana Eklenen GO Miktarının Optimizasyonu*
- *Modifiye GO/PIM'in Plastikleştirici Miktarı Üzerindeki Etkisi*
- *Modifiye GO/PIM'in Akseptör Faz pH'sına Etkisi*
- *Modifiye GO/PIM Transportuna Sıcaklığın Etkisi*
- *Modifiye GO/PIM'in Membran Kararlılık Deneyleri*
- *Yüzey Karakterizasyonu (Taramalı Elektron Mikroskopisi)*

PIM ve GO/PIM transport deneylerinden elde edilen veriler sonucunda her bir deneysel parametre için Fick'in 1.kanununa göre akış hızı (J) değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar birbiriyle kıyaslanmış ve Danesi kütle transfer modeline göre geçirgenlik katsayısı değerleri (P) ve % geri kazanım (%RF) değerleri hesaplanmıştır.

4.1 Polimerik Membran Kompozit Bileşenin Belirlenmesi

Polimerik membran kompozitinin en iyi şekilde ve uygun oranlarda hazırlanması optimum membran bileşimine dahası iyi bir transport verimine etki etmektedir. Membranın yapısında bulunan üç temel bileşenin; polimer destek maddesi, plastikleştirici ve taşıyıcının miktarları bağıl olarak değiştirilerek en verimli membran sentezi elde edilmeye çalışılmıştır. Polimer içerikli membranların üç temel bileşeninden biri olan temel polimer ya da polimer destek maddeleri membranların omurgasını oluşturmaktadır. Membranların ana bileşeni olan polimerik destek maddeleri membrana mekaniksel mukavemet sağlamaktadırlar. PVC ve CTA polimerleri PIM çalışmalarında oldukça yaygın olarak kullanılan destek maddeleridir. Oldukça yaygın bir kullanım alanı bulmalarındaki en büyük faktör membrana yüksek mekanik mukavemet sağlamaları ve birçok taşıyıcı, plastikleştirici ve modifiye edici malzemeler ile uyumlu olmasından kaynaklanmaktadır. Bu yaygın olarak kullanılan iki destek polimer maddesinden biri olan CTA, kendisine kristal yapıyı kazandıran yüksek hidrojen bağlarını oluşturabilme yeteneğine sahip, asetil grupları olan ve bir dizi hidroksil grubu içeren polar bir polimerdir. CTA'nın polaritesi ve kristal yapısı, onu özellikle polar taşıyıcı moleküllerle kullanıldığında oldukça uyumlu hale getirmektedir. PVC'nin yapısında bulunan C-Cl fonksiyonel grupları yapıyı polar yapmakta ve spesifik olmayan molekül içi dağılıma kuvvetleri etkileşimlerinde ise baskın bir yapı ortaya çıkmaktadır. Bunların sonucunda da PVC az miktarda kristallik gösteren amorf bir yapıya sahip olur. CTA'nın yüksek hidrojen bağı oluşturabilme yeteneği yapısındaki asetil grupları ve hidroksil grupları olması bu destek maddesini çalışmamızda temel polimer maddesi olarak tercih etmemizin sebebidir.

Membran yapısının bir diğer bileşeni olan taşıyıcı, transport prosesinde hedef analitlerin ekstraksiyonundan sorumlu olup kompleks yapıcı veya iyon değiştirici maddelerdir. Membran boyunca gerçekleşen transport olayında taşınım, donör fazdan ekstrakte olan türler ile taşıyıcı madde arasındaki kompleksin veya iyon çiftinin konsantrasyon gradienti tarafından gerçekleşmektedir. Bu noktada hedef analitle uygun kompleksi veya iyon çiftini oluşturabilecek taşıyıcı seçiminin gerçekleştirilmesi oldukça önemlidir. Şimdiye kadar bazik, asidik ve şelatlayıcı, nötr veya çözücü ve makrosiklik ve makromoleküler gibi taşıyıcılar birçok PIM çalışmalarında başarıyla kullanılmışlardır. Makrosiklik ve makromoleküler taşıyıcıların kullanımıyla oldukça fazla PIM çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu taşıyıcılarla çalışmanın temel nedeni, metal iyonlarına karşı yüksek kompleks seçiciliklerinin olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca sentez işlemlerinin araştırmacılar tarafından gerçekleştirilmesi yani ticari olarak temin edilmemeleri nedeniyle yapıları istenildiği şekilde hedef metal iyonuna uyarlanabilmektedir ve sulu çözeltilerde düşük çözünürlük sergilemektedirler. Bu da

membran fazdaki taşıyıcının donör ve akseptör fazlara doğru olabilecek sızıntı problemlerinin önüne geçmektedir. Ayrıca, polimerik membranın sentezlenmesinde diğer taşıyıcılara kıyasla daha az miktarda taşıyıcı kullanıldığı için bu durum makrosiklik ve makromoleküler taşıyıcıları endüstriyel uygulamalar için daha uygun ve cazip bir hale getirmesinden dolayı yoğun ilgi görmesine neden olmaktadır. Tüm bu değerlendirmeler göz önünde bulundurulduğunda, gerçekleştirdiğimiz çalışmada taşıyıcı madde olarak kaliks[4]arene türevi taşıyıcısı kullanılmıştır.

Aşağıda sunulan Tablo 6'da taşıyıcı olarak kullanılan kaliks[4]arene türevi için plastikleştirici (2-NPOE) miktarına karşılık elde edilen kinetik veriler yer almaktadır. Tablo 6'da yer alan kinetik veriler doğrultusunda en uygun membran bileşen oranınının 2 mL 2-NPOE/1 g CTA kullanıldığında elde edildiği deney sonuçlarının maksimum olduğu açıkça ortadadır.

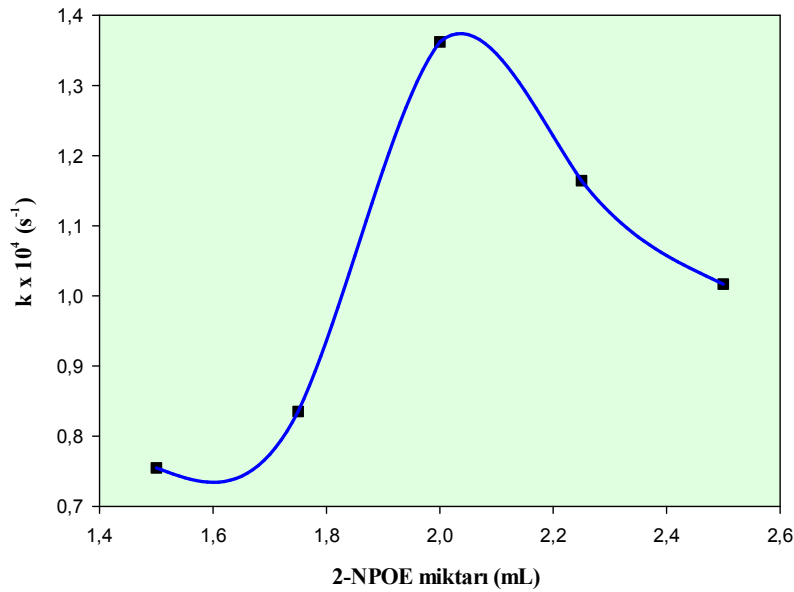
Polimerik membran bileşimini belirlemede özellikle kullanılan plastikleştirici miktarı üzerinde bu kadar önemle durulmasındaki sebep plastikleştirici içermeyen membran yapısının normalde sert ve kırılğan olmasından kaynaklanmaktadır (bazı özel taşıyıcılar hariç). Esasen çok düşük konsantrasyonlarda plastikleştirici kullanıldığında bile kırılğan membranlar elde edildiğinden plastikleştiricinin konsantrasyonu oldukça önemlidir. Bu duruma antiplastikleştirme etkisi denmekte ve gerekli minimum plastikleştirici konsantrasyonu, kullanılan plastikleştirici türüne ve temel destek polimerine bağlıdır. Fakat plastikleştiricinin yüksek konsantrasyonu ise istenmeyen bir durumdur. Plastikleştirici konsantrasyonu çok yüksekse, aşırı plastikleştirici PIM yüzeyine akabilir ve oluşan ince film membran boyunca taşınmayı engelleyebilmektedir. Ayrıca, bu PIM'ler normalde mekanik olarak zayıf olup ve kullanımları da güçtür. Bu amaçla gerçekleştirdiğimiz deneylerde kullandığımız plastikleştiricinin uygun konsantrasyonun tayin edilmesine membranın mekaniksel kararlılığı için özellikle ele alınıp incelenen bir durumdur.

Tablo 6:Farklı plastikleştirici (2-NPOE) miktarları için kinetik veriler.

| 2-NPOE miktarı (2-NPOE/1 g CTA)(mL) | $k \times 10^4$ (s^{-1}) | $P \times 10^6$ (m/s) | $J \times 10^6$ (mol/m ² .s) | RF(%) |
|--|---------------------------------|--------------------------|--|--------|
| 1.50 | 0,755 | 3,741 | 0,748 | 91,438 |
| 1.75 | 0,835 | 4,140 | 0,828 | 93,875 |
| 2.00 | 1,362 | 6,751 | 1,350 | 98,938 |
| 2.25 | 1,164 | 5,771 | 1,154 | 97,875 |
| 2.50 | 1,017 | 5,040 | 1,008 | 92,248 |

Donor faz: 2×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$, 1 M HCl'de, membran bileşimi: 1.50-2.50 mL 2-NPOE/1 g CTA, 0.8 M taşıyıcı, Akseptör faz: pH 5,5 Asetik asit/Amonyum asetat tamponu, Karıştırma Hızı: 500 rpm, Sıcaklık 298K, transport süresi 540 dk.

Yukarıdaki tabloda yer alan kinetik veriler kullanılarak çizilen grafik (Şekil 9)'de, en verimli kompozit bileşen oranının 2 mL 2-NPOE/1 g CTA kullanıldığında elde edildiği deney sonuçlarının maksimum olduğundan anlaşılmaktadır. Deneyler esnasında şartlarımız donör faz: 0,1 M HCl de hazırlanmış 2×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$, membran bileşimi 1.50-2.50 mL 2-NPOE/1 g CTA, 0.8 M taşıyıcı, akseptör faz: asetik asit/amonyum asetat pH 5,5 tamponu, 500 rpm karıştırma hızıdır. Bu yapılan deneyler sonucunda akış hızı, geçirgenlik ve difüzyon katsayısı değerlerinin en yüksek olduğu yani transport olayının en iyi gerçekleştirildiği kompozit bileşeni 2 mL 2-NPOE/1 g CTA olarak tespit edilmiştir. Bu noktadan sonra gerçekleştirilecek olan çalışmalarımızda maksimum transport elde ettiğimiz bu oran (2 mL 2-NPOE/1 g CTA) sabit alınmıştır.



Şekil 9: 2-NPOE - $k \cdot 10^4$ grafiği

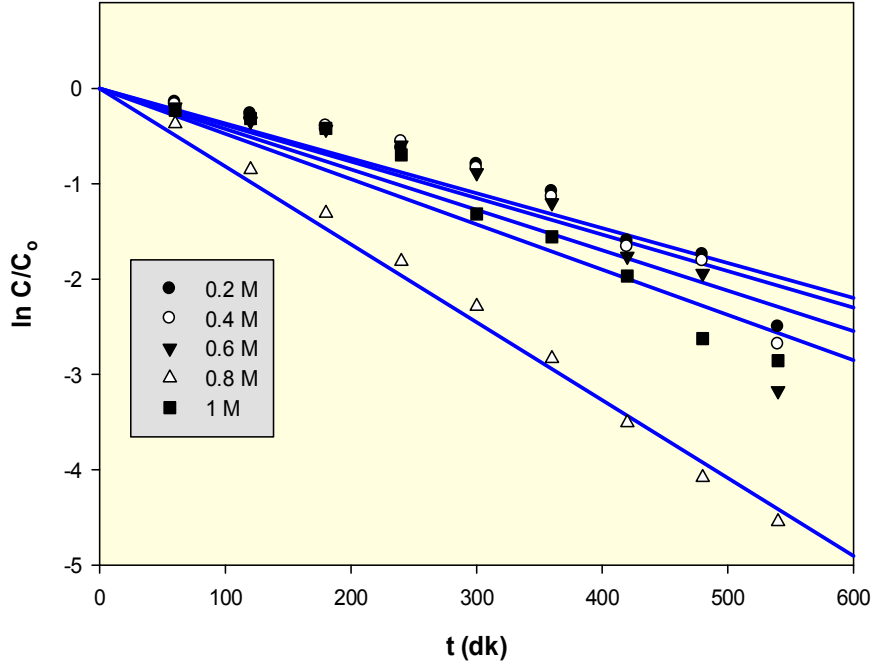
4.2 Membran Yapısında Optimum Taşıyıcı Miktarının Belirlenmesi

Polimerik membranda; membran bileşiminde transport olayından sorumlu olan taşıyıcıdan bahsederken membranın morfolojik yapısıyla ilişkilendirilmesi gerektiği dikkate alınmalıdır. PIM'de taşımanın çok daha ince membranlar hazırlanmasıyla daha da geliştirilebileceği gerçeğinden yola çıkarak, PIM'lerin daha fazla rekabetçi transport oranları sunma potansiyelleri vardır ve bu sebeple PIM'de taşıma, membran morfolojisinden büyük ölçüde etkilenmektedir. PIM'de maksimum transport hızına ulaşabilecek optimum plastikleştirici konsantrasyonu mevcut olduğu gibi muhtelif makrosiklik taşıyıcılar yani taşıyıcı konsantrasyonu için de maksimum bir miktar olduğuna dair gözlemler bildirilmektedir (Gherrou vd. 2005, Gherrou vd. 2004, Arous vd. 2004, Lee vd. 2001). Ve bu durum taşıyıcının, muhtemelen yüksek hidrofobiklik ve kristalleştirme kapasitesine bağlıdır. PIM'le ilgili gerçekleştirilen çalışmalarda yüzey topografik görüntülerde polimerik membrana makrosiklik taşıyıcıların ilavesi, PIM'in homojen olan yapısını birbirinden ayıran ayrı katmanlara (distinctive separate layers) sahip ince bir filmle sonuçlanmaktadır. Taç eterinyüksek konsantrasyonlarında çok katmanlı tabakaların oluşumunun, düşük metal iyonu transportunu gözlemleyen araştırmacılar tarafından da membran morfolojisi ile ilişkili olduğu belirtilmektedir (Gherrou vd. 2005, Gherrou vd. 2004, Arous vd. 2004). Yüksek taç eter taşıyıcısı konsantrasyonu, belirgin bir şekilde ayrı tabakalarla kristalize olmuş ince bir film karakterizasyonu ile sonuçlanmakta ve bu morfolojik yapı da PIM'lerde transport için olumsuz bir durum oluşturmaktadır. Bu olumsuz etki, membran polimer matriksi içindeki taşıyıcıların düzgün olmayan (farklı) dağılımlarına dayandırılmaktadır. PIM'de membranın tamamı yani tüm yüzeyi transport prosesinden sorumludur. Membran matriksi içerisindeki düzgün olmayan taşıyıcı dağılımı ve taç eterlerin yüksek derecede olan kristalleşmeleri verimli bir transporta engel olmakta ve elde edilen kinetik veriler de bu durumun doğruluğunu ortaya koymaktadır.

Proje çalışmamızda optimum taşıyıcı konsantrasyonunu belirlemek amacıyla kaliks[4]aren taşıyıcısı için 0.20 M, 0.40 M, 0.60 M, 0.80 M ve 1 M'lık konsantrasyonlarda deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneysel şartlarımız donör faz; 0,1 M HCl'de hazırlanmış 2×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$, membran bileşimi 2 mL 2-NPOE/1 g CTA, 0.20 -1 M taşıyıcı, akseptör faz asetik asit/amonyum asetat pH 5,5 tamponu, 500 rpm karıştırma hızıdır.

Gerçekleştirilen deneyler sonucunda akış hızı, geçirgenlik ve difüzyon katsayısı değerlerinin en yüksek olduğu deneysel sonuçların 0.8 M taşıyıcı kullanıldığında gözlemlendiği tespit edilmiştir. Çalışmalarımızın devamında maksimum verim elde ettiğimiz 0.8 M taşıyıcı

derişimi optimum olarak kullanılmıştır. Aşağıda verilen Tablo 7'den de optimum durum net bir şekilde görülmektedir. Şekil 10'da çizilen grafik ile farklı taşıyıcı derişimleri için transport olayına ait hız sabitleri hesaplanmıştır. Ayrıca bir sonraki Şekil 11'de ise geri kazanım faktörlerine göre çizilen grafikten taşıyıcının 0.8 M kullanıldığı deneysel çalışmada maksimum verim elde edildiği net bir şekilde görülmektedir.

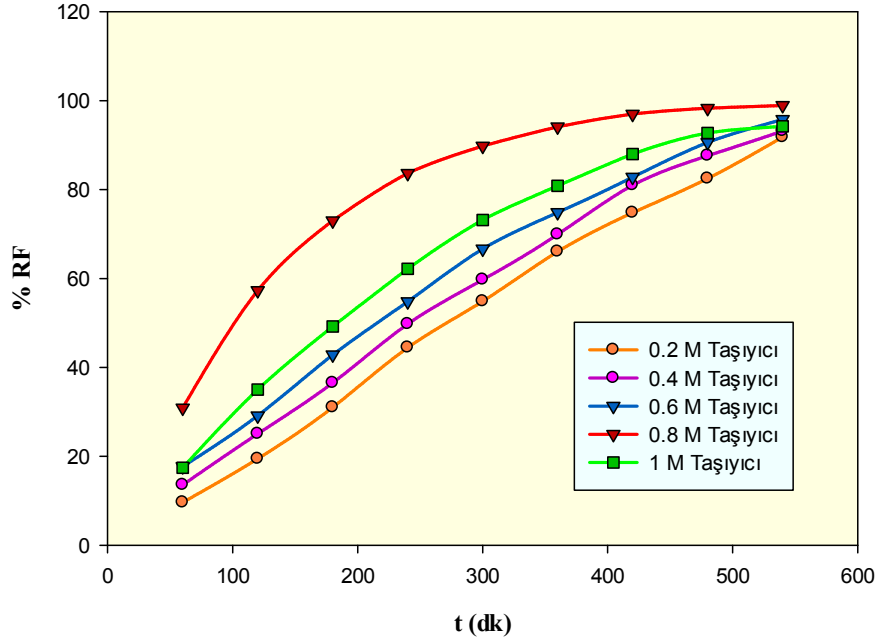


Şekil 10: Farklı taşıyıcı derişimleri için ln C/Co-t grafiği

Tablo 7: Taşıyıcı maddenin farklı konsantrasyonlarının Cr(VI) transportuna etkisi.

| Taşıyıcı Derişimi (M) | $k \times 10^4$ (s^{-1}) | $P \times 10^6$ (m/s) | $J \times 10^6$ ($mol/m^2 \cdot s$) | RF(%) |
|-----------------------|------------------------------|-----------------------|---------------------------------------|--------|
| 0.20 | 0,610 | 3,024 | 0,605 | 91,813 |
| 0.40 | 0,638 | 3,164 | 0,633 | 93,188 |
| 0.60 | 0,707 | 3,505 | 0,701 | 95,813 |
| 0.80 | 1,362 | 6,751 | 1,350 | 98,938 |
| 1 | 0,792 | 3,926 | 0,785 | 94,250 |

Donor faz: 2×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$ 0,1 M HCl'de, membran bileşimi: 2 mL 2-NPOE/1 g CTA, 0.2 - 1 M taşıyıcı, Akseptör faz: pH 5,5 Asetik asit/Amonyum asetat tamponu, Karıştırma Hızı: 500 rpm, Sıcaklık 298K, transport süresi 540 dk

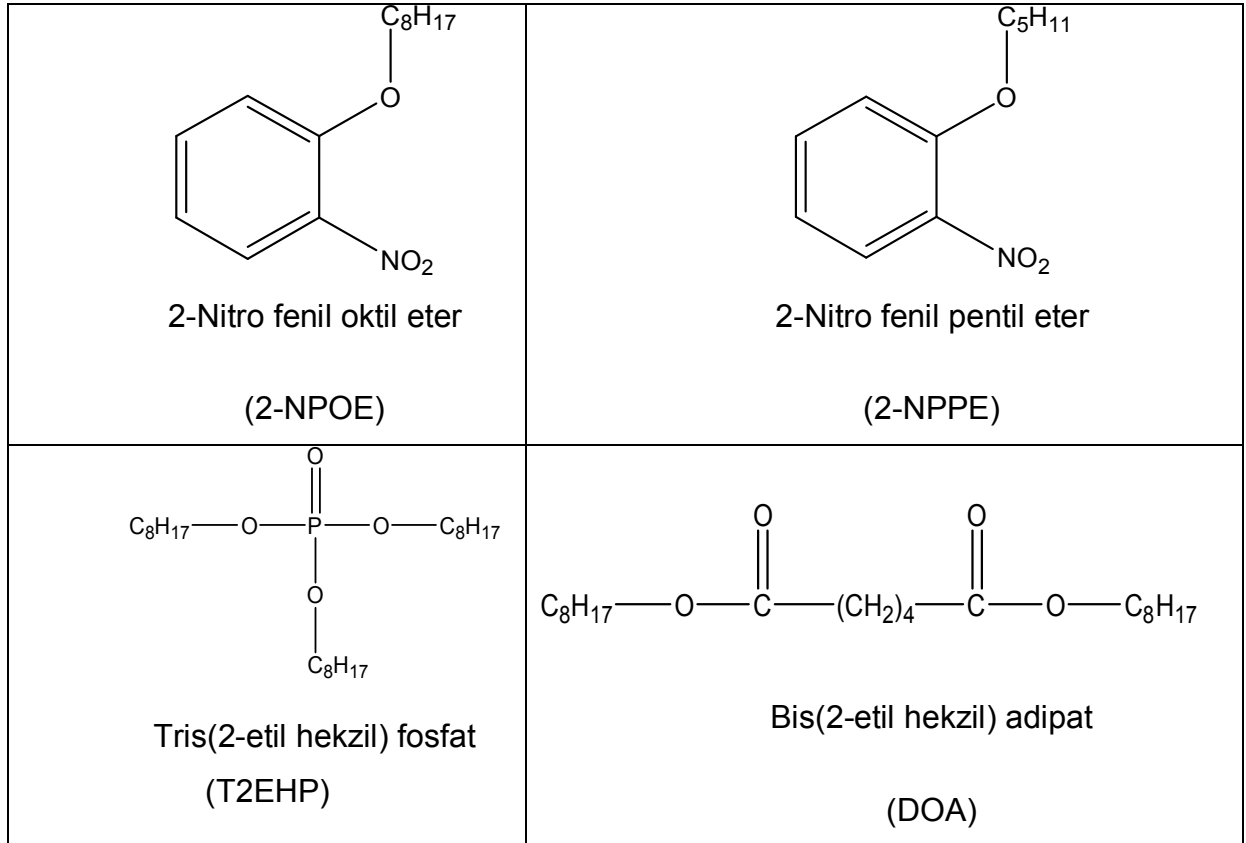


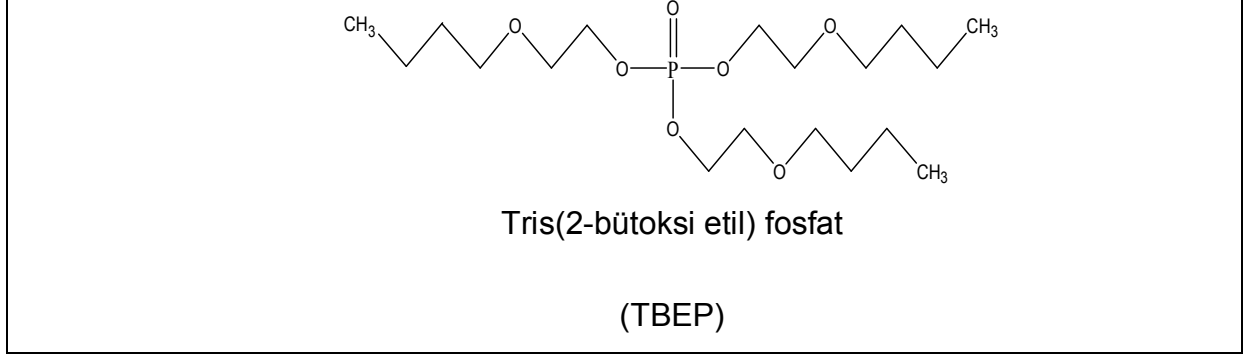
Şekil 11: Farklı taşıyıcı konsantrasyonları için %RF - t grafiği.

4.3 Polimerik Membran Yapısında Plastikleştirici Türü ve Transport Prosesine Olan Etkisi

Polimerik membran yapısının bir diğer ana bileşeni olan plastikleştiricinin fizikokimyasal özellikleri, membran yapısındaki diğer bileşenlerle uyumluluğu ve membran boyunca akı değerlerine olan etkisi transport prosesi üzerinde önemli rol oynamaktadır. Polimer destek maddesindeki polimer zincirleri, zayıf ve belirsiz olan van der Waals kuvvetleri ve bunlardan daha kuvvetli olan polar etkileşimlerin etkisi altındadır ve üç boyutlu (3D) katı bir membran yapısının oluşmasına neden olmaktadır. Böyle bir yapı, polimere giren türler için çok zayıf difüzyon akıları oluşturmaktadır. Sonuç olarak, polimer zincirleri arasına nüfuz etmek ve molekül içi kuvvetleri azaltmak için PIM bileşimine bir plastikleştiricinin ilave edilmesi gerekmektedir. Camı geçiş sıcaklığının (T_g) altında olan polimer katı ve camı bir yapıdadır ve polimer zincirleri kendi konformasyonlarını değiştiremezler. Bu durum, membranlardaki metal iyonun taşınması için oldukça elverişsizdir. Plastikleştiricinin ilavesiyle polimer destek maddesindeki camı geçiş sıcaklığında (T_g) azalma ve bunun sonucu olarakta membran esnekliğinde bir artış olmaktadır. PIM çalışmalarında en yaygın kullanılan plastikleştiriciler 2-nitrofeniloktil eter (2-NPOE) ve 2-nitrofenilpentil eter (2-NPPE)'dir. Deneysel çalışmalarda polimer destek maddesi olarak kullandığımız CTA, yüksek hidrojen

bağlarını oluşturabilme yeteneğine sahip, asetil grupları olan ve bir dizi hidroksil grubu içeren polar bir polimerdir. Kullanılacak olan plastikleştiricinin bir veya daha fazla polar grup içermesi polimer destek maddesinin polar gruplarını nötürleştirecek ve destek maddesi ile plastikleştiriciyi oldukça uyumlu hale getirecektir. Çalışmamızda CTA dışında daha uzun bir alkil zincirli polimer destek maddesi kullanıldığında durum plastikleştiricinin daha yüksek hidrofobikliği ve viskozitesi ile sonuçlanacaktır. Bu nedenle, ilk olarak PIM'deki akı değerlerini ilişkilendirilmeye çalışılırken kullanılan plastikleştiricinin dielektrik sabiti ve viskozitesi dikkate alınmalıdır. İyi bir plastikleştiricinin sahip olması gereken özellikler polimer destek maddesi ile iyi uyumluluk, düşük uçuculuk, düşük viskozite, yüksek dielektrik sabiti düşük maliyet ve düşük toksitedir. Seçilecek olan plastikleştiricide polar grup sayısının fazla olmasına dikkat edilmelidir. Çünkü polar grup sayısındaki artış genellikle viskoziteyi düşürürken hidrofiliği arttırmaktadır, böylece plastikleştiricinin sulu faza geçerek kaybına yol açmaktadır ki bu da transport prosesinde istenmeyen bir durumdur. Şekil 12'de PIM ve GO/PIM çalışmalarında kullanılan plastikleştiricilerin açık yapıları ve Tablo 8'de ise onlara ait fiziksel özellikleri verilmektedir.





Şekil 12:Transport çalışmalarında kullanılan plastikleştiricilerin açık yapıları.

Tablo 8:Polimer içerikli membran transport çalışmalarında kullanılan plastikleştiricilerin fizikokimyasal özellikleri.

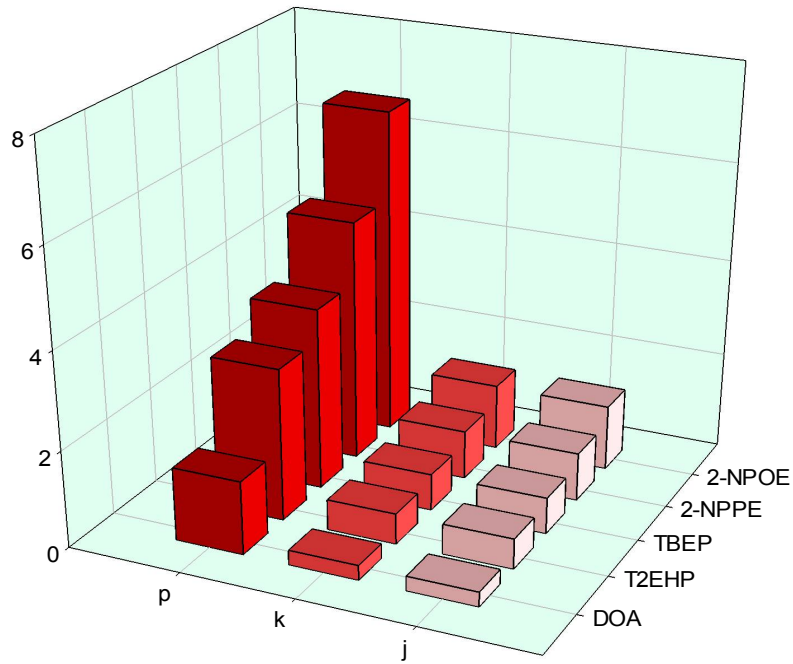
| Plastikleştirici Türü | ϵ_r | η (cP) |
|--|--------------|-------------|
| 2-Nitro fenil pentil eter (2-NPPE) | 24 | 7,58 |
| 2-Nitro fenil oktil eter (2-NPOE) | 24 | 12,35 |
| Tris (2-etil hekzil) fosfat (T2EHP) | 4,8 | 13,1 |
| Tris (2-bütoksi etil) fosfat (TBEP) | 4,2 | 13,8 |
| Bis (2-etil hekzil) adipat (DOA) | 4,13 | 13,7 |

Daha önceki çalışmalardan da elde ettiğimiz veriler doğrultusunda Tablo 8 'de fizikokimyasal özelliklerinin belirtildiği, ekstrakte olan türler için daha yüksek başlangıç akı değerleri genellikle PIM'ler NPOE ve NPPE gibi yüksek polarite ve düşük viskoziteli plastikleştiriciler içerdiğinde elde edilmektedir ve bu da bizi yine başlangıç akı değerlerinin, plastikleştiricinin artan dielektrik sabiti ve azalan viskozitesi ile arttığı sonucuna götürmektedir. Çalışmamızda diğer deneysel bileşenler sabit tutularak 5 farklı plastikleştirici türü ile deneyler gerçekleştirilmiştir. Tablo 9'da yer alan kinetik veriler doğrultusunda kaliks[4]aren taşıyıcısı için en yüksek transport değerlerine dielektrik sabiti en yüksek ve vizkozitesi en düşük olan 2-NPPE ve 2-NPOE kullanıldığında elde edilmiştir. Deneysel sürecimizde optimum şartlarda 2-NPOE'nin tercih edilmesinin sebebi maliyetinin oldukça düşük olmasıdır. Ayrıca membran sıvı fazının dielektrik sabitinin, taşıyıcının ve polimerik destek maddesinin dielektrik sabitlerine bağlı olduğu da unutulmamalıdır. Elde edilen kinetik datalar Şekil 13 ile uyum içerisindedir. Bununla birlikte Şekil 14'de ise geri kazanım yüzdesine karşı farklı plastikleştirici türlerine ait grafik çizilmiştir.

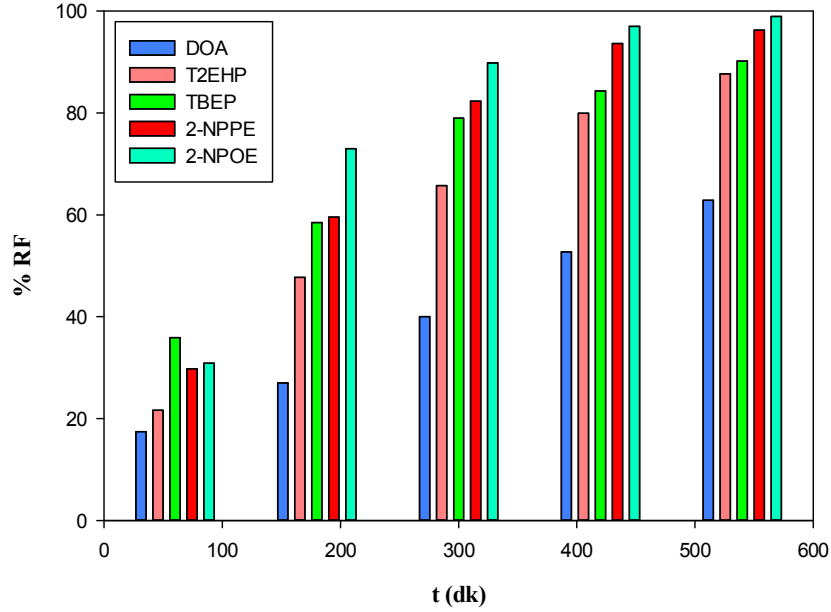
Tablo 9: Cr(VI) transportuna plastikleştirici türünün etkisi.

| Plastikleştirici Türü | $k \times 10^4$ (s^{-1}) | $P \times 10^6$ (m/s) | $J \times 10^6$ (mol/m ² .s) | RF (%) |
|-------------------------------|---------------------------------|--------------------------|--|--------|
| Bis 2-etilhekziladipat | 0,306 | 1,515 | 0,303 | 62,875 |
| 2-etilhekzil fosfat | 0,634 | 3,141 | 0,628 | 87,688 |
| 2-bütoksietil fosfat | 0,758 | 3,759 | 0,752 | 90,188 |
| 2-NPPE | 1,007 | 4,989 | 0,998 | 96,250 |
| 2-NPOE | 1,362 | 6,751 | 1,350 | 98,938 |

Donor faz: 2×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$, 0,1M HCl'de, membran bileşimi: 2 mL 5 farklı plastikleştirici /1 g CTA, 0,8M taşıyıcı, Akseptör faz: pH 5,5 Asetik asit/Amonyum asetat tamponu, Karıştırma Hızı: 500 rpm, Sıcaklık 298K, transport süresi 540 dk.



Şekil 13: Plastikleştirici türü - k (s⁻¹), P (m/s), J (mol/m².s) grafiği.

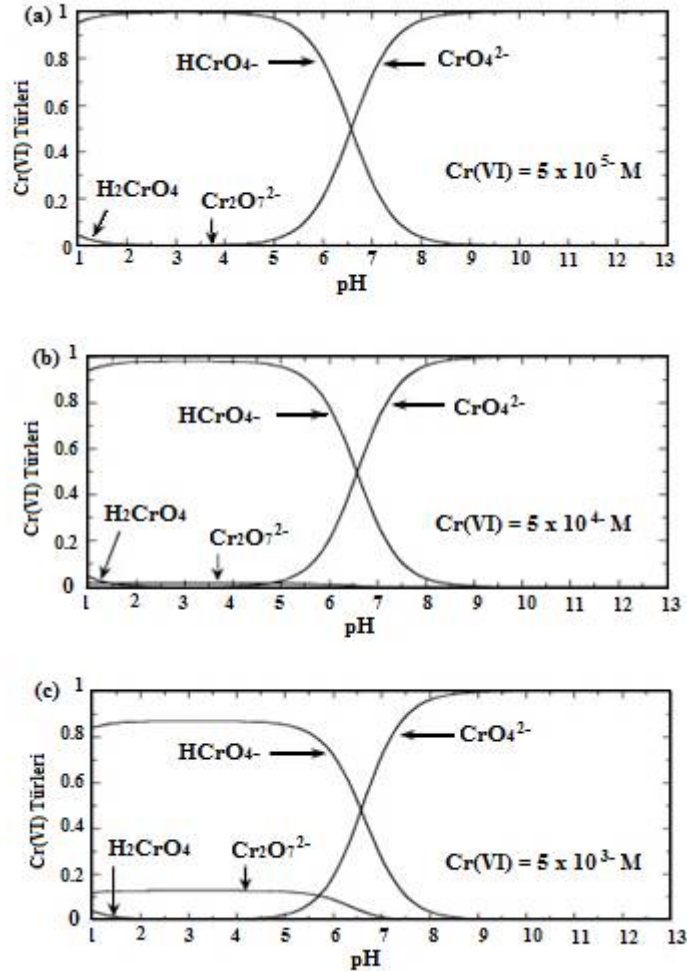


Şekil 14: Plastikleştirici türüne karşı % RF grafiği.

4.4 Transport Prosesine Akseptör Faz pH'sının Etkisi

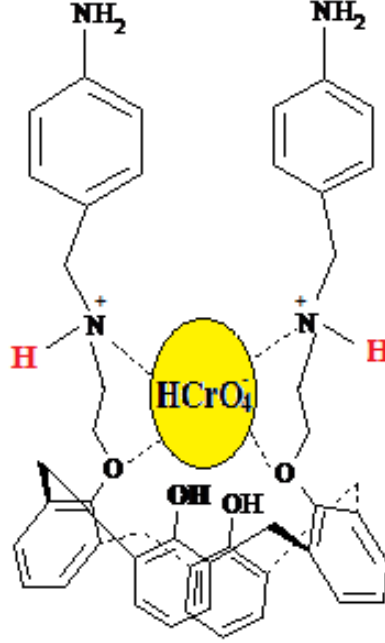
Polimer içerikli membranda transport prosesindeki yürütücü kuvvet bilindiği üzere ya metalik türlerin ya da coupled transport iyonu olarak bilinen başka bir türün membran boyunca konsantrasyon gradientidir. Yani hedef analit iyonlarının transportunun yönetilmesinde hem donör hem de akseptör faz çözeltilerinin iyonik bileşenleri hayati rol oynamaktadır. Bu noktada her iki fazdaki iyonik bileşenlerin incelenmesinde bize önceki çalışmalar önemli bir yol gösterici olmaktadır. Gerçekleştirilen bir PIM çalışmasında araştırmacılar, bileşiminde TOA, 2-NPPE ve CTA bulunan membranla Cr(VI)'nın transportunda pH etkisini incelemişler ve donör faz çözeltisindeki pH'ın azaltılmasıyla Cr(VI) geçirgenlik akısının arttığını gözlemlemişlerdir (Kozlowski ve Walkowiak 2005). Böyle bir çalışma pH etkisinin detaylı bir şekilde ele alınıp incelenme gerekliliğini ortaya çıkarmıştır. Hedef analitin geçirgenlik akısındaki bu azalma pH etkisi ile açıklanabilmektedir. Donör ve akseptör çözeltileri arasındaki pH farkı membran boyunca proton konsantrasyonu gradientini oluşturmakta ve dolayısıyla membrandan protonların taşınması, her iki sıvı fazda da elektronötraleteyi korumak için HCrO_4^- 'ün derişik fazdan seyreltik faza taşınmasına neden olmaktadır.

pH etkisini araştırmak için gerçekleştirdiğimiz bu parametrede özellikle Cr(VI)'nın farklı pH aralıklarında farklı formlarda (HCrO_4^- , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) bulunmasından dolayı öncelikli olarak ele alınan bir parametre olmuştur. Suda çözünebilen Cr(VI) pH 1-6 aralığında $\text{HCrO}_4^- / \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ türünde ve $\text{pH} \geq 6$ 'da CrO_4^{2-} türündedir. Krom türleri ortamın redoks potansiyeline ve pH'sına bağlıdır. pH 7'den büyük değerlerde Cr(III) türleri, pH 6'dan küçük değerlerde Cr(VI) türleri baskındır. Cr(VI) pH 1-6 aralığında $\text{HCrO}_4^- / \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ türünde bulunabilmekle birlikte düşük derişimli çözeltilerinde yoğunluklu olarak HCrO_4^- formunda bulunmaktadır. Yine aynı pH aralığında Cr(VI) derişiminin artışıyla birlikte $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ varlığında bir artış görülse de baskın tür yine de HCrO_4^- olarak karşımıza çıkmaktadır. pH 7'lerden sonra bazik bölgeye geçildiğinde ise tamamen CrO_4^{2-} formunun etkin olduğu görülmektedir (Şekil 15).



Şekil 15: Cr(VI) türlerinin farklı pH'lardaki dağılımı (Weng vd. 2007)

Cr(VI)'nın farklı formlarda bulunmasının yanı sıra metal iyonun transportunun donör ve akseptör fazlarda bulunan diğer iyonlarla olan rekabetinden de etkilenebildiği unutulmamalıdır. Şekil 16'da kaliks[4]aren taşıyıcısının membran sulu faz ara yüzeyinde kromat anyonu ile yaptığı geçici komplekse ait yapı yer almaktadır.



Şekil 16: Kaliks[4]aren taşıyıcısının kromat anyonu ile yaptığı kompleksin yapısı.

Transport işleminde membran/akseptör faz çözeltisi arayüzeyinde, ekstrakte olan türler akseptör çözeltisine difüze olmaktadır. Akseptör faza ekstrakte olan türlerin kolay difüze olması için bu fazda kullanılacak olan çözeltinin doğru seçimi ile işlem kolaylaştırılabilir. İşlem boyunca serbest kalan taşıyıcı türler ise membran/donör faz çözeltisi arayüzeyine geri difüzenmektedir. Bilindiği üzere, donör ve akseptör faz çözeltileri arasındaki bir uçtan bir ucaki (bir fazdan bir diğer faza) transportun seyreltik ortamdan derişik ortama doğru gerçekleşme karakterine rağmen, ekstrakte olan türlerin komplekslerinin veya iyon çiftlerinin membran fazdaki transportunun daima derişikten seyreltik faza doğru olduğuna dikkat edilmelidir, yani transport prosesi konsantrasyon gradienti boyunca gerçekleşmektedir. Gerçekleştirdiğimiz deneylerde membran boyunca taşıyıcı madde ile kompleks oluşturan HCrO_4^- 'ün akseptör faza geçtikten sonra da yine aynı formda kalıp başka bir forma dönüşmemesi için hem konsantrasyon gradientinin hem de akseptör faz pH'sının korunması gereklidir. Akseptör fazın ayrıca ekstrakte olan HCrO_4^- ile suda çözünür bir kompleks oluşturmasını sağlaması gereklidir. Aslında genel anlamda, ekstrakte olan türler, farklı bir kimyasal tür olarak sıyırma kompleks reaksiyonundan dolayı akseptör faz

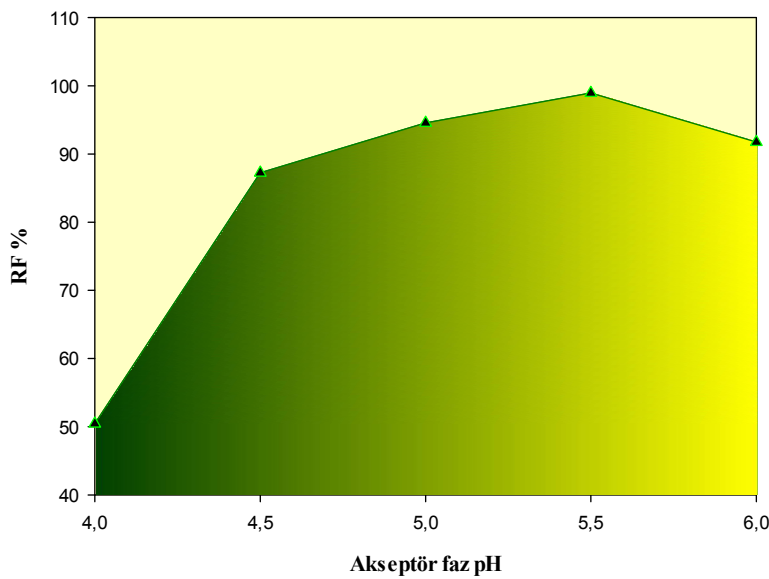
çözeltisinde bulunmaktadır. İşte bu yüzden, akseptör faz pH'si, verimli ve etkili bir transport için hayati olup, analitlerin en verimli şekilde iyonlaşmasını sağlamalıdır.

Tablo 10: Akseptör faz pH'sinin Cr(VI) transportuna etkisi

| Akseptör Faz pH'sı | $k \times 10^4$ (s^{-1}) | $P \times 10^6$ (m/s) | $J \times 10^6$ (mol/m ² .s) | RF (%) |
|-----------------------|---------------------------------|--------------------------|--|--------|
| 4 | 0,201 | 0,994 | 0,199 | 50,438 |
| 4,5 | 0,568 | 2,816 | 0,563 | 87,250 |
| 5 | 0,861 | 4,270 | 0,854 | 94,563 |
| 5,5 | 1,362 | 6,751 | 1,350 | 98,938 |
| 6 | 0,832 | 4,123 | 0,825 | 93,261 |

Donor faz: 2×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$, 1 M HCl'de, membran bileşimi: 2 mL 2-NPOE/1 g CTA, 0,8 M taşıyıcı, Akseptör faz pH 4-6 Asetik asit/Amonyum asetat tamponu, Karıştırma hızı: 500 rpm, Sıcaklık 298K, transport süresi 540 dk.

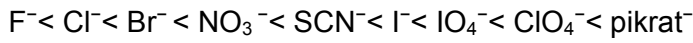
Tablo 10'da kaliks[4]aren taşıyıcısı için farklı akseptör faz pH'larında gerçekleştirilen transport deneylerinde elde edilen kinetik veriler yer almaktadır. Transport mekanizmasında kompleksleşme asidik şartlarda gerçekleşirken dekompleksleşme veya bozunma nötrale yakın ortamda gerçekleşmektedir. Bu nedenle, donör ve akseptör fazın pH değerlerinin sabit tutulması ve transport süresince akseptör fazda meydana gelebilecek pH değişimlerini en aza indirebilmek için CH_3COOH/NH_4CH_3COO tampon çözeltisi kullanılmıştır. Şekil 17' de çizilen geri kazanım faktörü (% RF)'ne karşı akseptör faz pH grafiğinde en iyi geri kazanım değerine pH değerinin pH 5,5 olduğu anda ulaşıldığı görülmektedir.



Şekil 17: % RF - Akseptör faz pH grafiği

4.5 Donör Faz Asit Türünün ve Derişimin Transport Olayına Etkisi

Polimer içerikli membranlarda hem donör hem de akseptör faz çözeltilerinin iyonik bileşimleri, metal iyon transportunun yönetilmesinde hayati bir rol oynamaktadırlar. PIM sisteminde yürütücü kuvvet, esas itibariyle ya metalik türlerin ya da coupled transport iyonu olarak bilinen başka bir türün membran boyunca konsantrasyon gradienti olmasına rağmen, membran organik faz içerisindeki coupled-transport iyonun hareketliliğinden de etkilenmektedir. Bilindiği üzere genelde coupled-transport iyonların etkinliği, hidrat yarıçaplarının tersine aşağıda sıralandığı gibi artmaktadır:



Bu durumda deneysel süreçte coupled-transport iyon etkinliği düşük olan bir çözeltinin seçimiyle metal türlerin geçirgenlik akı değerlerinde bir artış sağlanacaktır. Gerçekleştirdiğimiz çalışmada donör faz çözeltisi olarak HCl'in kullanılmasındaki en büyük etkenlerden biri de budur. Bazı çalışmalarda transport deneyleri, benzer bir konsantrasyon gradienti altında farklı coupled transport iyonları ile gerçekleştirilmiştir. Düşük hidrat enerjili iyonlar yürütücü iyon olarak kullanıldığında, hedef metal iyonunun daha iyi transport edildiği bildirilmiştir. Çünkü iyonlar sulu çözeltilerde hidrattırlar ve membran faz hidrofobik özellikte olduğundan, hidratasyon enerjisine veya bağlı su moleküllerinin sayısı ile ilişkili olduğundan, hidratlanmış iyonların transportu kısıtlanmaktadır. Bu amaçla transport prosesi boyunca düşük hidrat enerjili iyonların kullanımının altı dikkatle çözümlenmelidir. Aynı zamanda coupled transport iyonlarının çoğunun kompleks yapıcı ajanlar olarak işlev görebileceği belirtilmelidir. Tüm bu detaylandırmaya çalıştığımız bilgiler doğrultusunda en iyi transport kinetik verilerinin donör fazda HCl çözeltisi kullanıldığında elde edilmesi beklenen bir durumdur (Tablo 11).

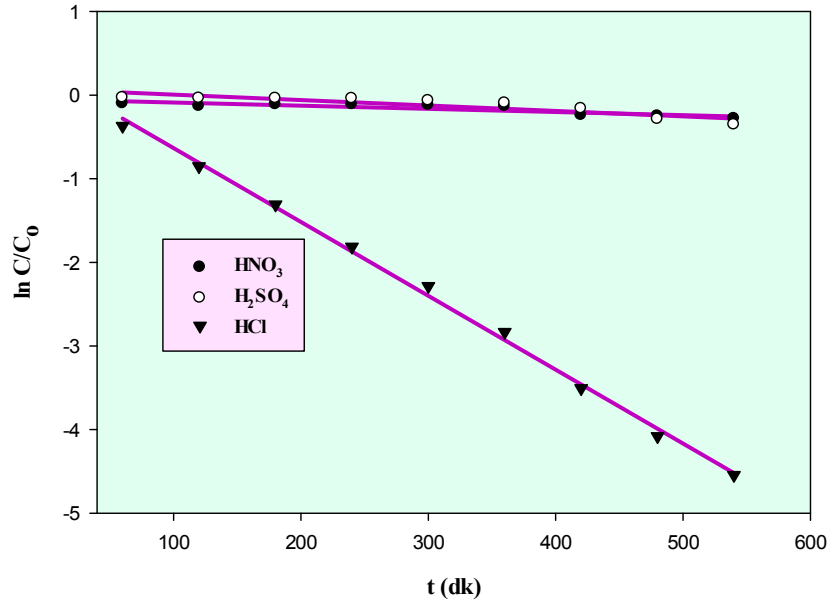
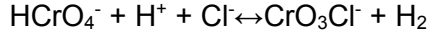
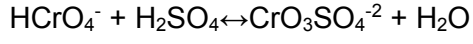
Tablo 11: Donör fazda kullanılan farklı asit türünün transport verilerine etkisi

| Donör Faz Asit Türü | $k \times 10^4$ (s^{-1}) | $P \times 10^6$ (m/s) | $J \times 10^6$ ($mol/m^2 \cdot s$) | RF (%) |
|--------------------------------|------------------------------|-----------------------|---------------------------------------|--------|
| HNO ₃ | 0,077 | 0,382 | 0,076 | 29,813 |
| H ₂ SO ₄ | 0,085 | 0,422 | 0,084 | 24,563 |
| HCl | 1,362 | 6,751 | 1,350 | 98,938 |

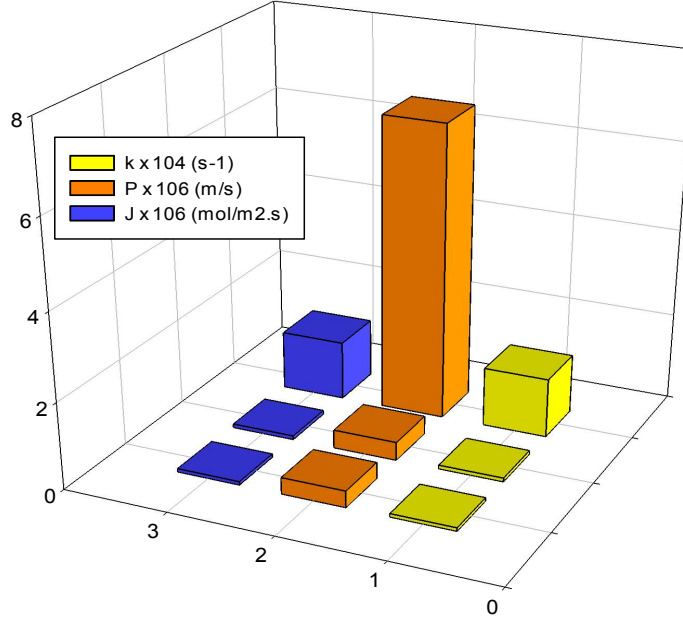
Donor faz: $2 \times 10^{-4} M K_2Cr_2O_7$, $0,1 M HNO_3$, H_2SO_4 ve HCl 'de, membran bileşimi: $2 mL$ 2-NPOE/ $1 g$ CTA, $0,8 M$ taşıyıcı, Akseptör faz: pH 5,5 Asetik asit/Amonyum asetat tamponu, Karıştırma hızı: $500 rpm$, Sıcaklık $298K$, transport süresi $540 dk$.

Burada ayrıca donör fazdaki kromatin HCl ve H₂SO₄ ile aşağıdaki reaksiyonlar uyarınca kompleks oluştururken HNO₃ ile bir kompleks oluşturamamasıdır (Konczyk vd.

2010). Kompleks oluşmamasına uygun olarak nitrik asit kullanılan deneylerde transport kinetik verileri oldukça düşüktür (Şekil 18-19).



Şekil 18: Farklı asit türlerinin $\ln C/C_0$ -t grafiği



Şekil 19:Donör faz asit türü-k, P, J grafiği

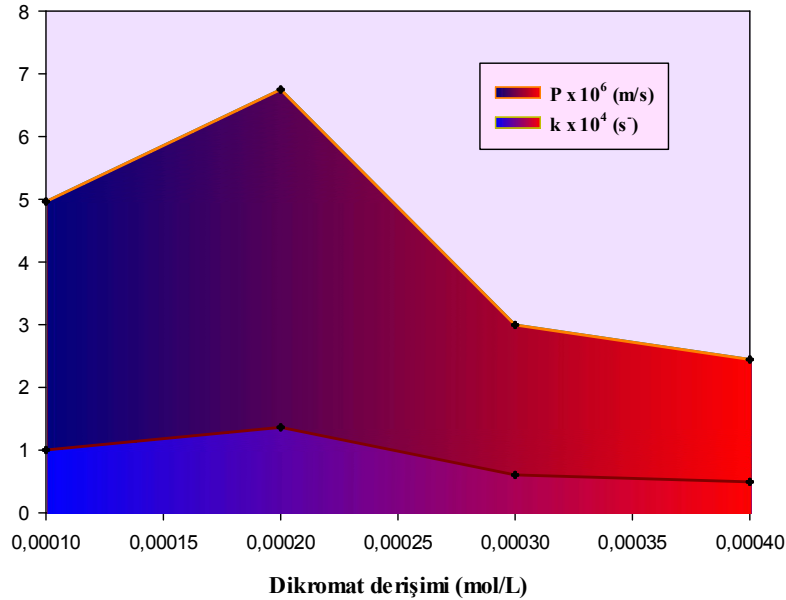
Buna ek olarak, hedef metal iyonunun akseptör faza olan transportu sulu fazda bulunan diğer iyonlarla olan rekabetinden de etkilenebilmektedir. Gerçekleştirilen bir çalışmada bazik bir taşıyıcı ve plastikleştirici olarak 2-NPOE içeren CTA'lı membran boyunca Cr(VI) transportunun donör faz çözeltisinde bulunan H₂SO₄ konsantrasyonu ile dışbükey bir parabolik ilişki ile tanımlanabileceği belirtilmiştir (Wionczyk vd. 2001). Aslında bu tespit transport prosesindeki yürütücü kuvvetin aynı zamanda proton konsantrasyon gradientinin olması ile çelişkili gibi gözükse de donör faz ortamındaki rekabetçi iyonların geçirgenlik akı değerlerine büyük bir etki yapmaktadır. Sülfat iyonu, akseptör faza doğru olan transportu için kromat iyonu ile yarışacak ve sonuç olarak Cr(VI)'nın transportu yeterince yüksek sülfat iyonu konsantrasyonu ile azalmaya başlayacaktır. Belirtilen tespit doğruluğunun araştırılması ve öne sürülen bulguların gerekliliğini incelemek amacı ile donör fazda bulunan dikromat iyonlarının farklı konsantrasyonları ile transport geçirgenlik değerlerindeki fark ortaya konulmuştur.

Tablo 12: Dikromat derişimin transporta etkisi

| Dikromat Derişimi (10 ⁴ mol/L) | kx10 ⁴ (s ⁻¹) | Px10 ⁶ (m/s) | Jx10 ⁶ (mol/m ² .s) | RF (%) |
|---|--------------------------------------|-------------------------|---|--------|
| 1 | 1,002 | 4,965 | 0,993 | 97,500 |
| 2 | 1,362 | 6,751 | 1,350 | 98,938 |
| 3 | 0,604 | 2,994 | 0,599 | 87,917 |
| 4 | 0,493 | 2,444 | 0,489 | 85,719 |

Donor faz: 1x10⁻⁴ - 4x10⁻⁴ M K₂Cr₂O₇, 1 M HCl'de, membran bileşimi: 2 mL 2-NPOE/1 g CTA, 0.8 M taşıyıcı, Akseptör faz: pH 5,5 Asetik asit/Amonyum asetat tamponu, Karıştırma hızı: 500 rpm, Sıcaklık 298K, transport süresi 540 dk.

2.10⁻⁴ M derişimin üzerine çıkıldığında dikromat konsantrasyonunun artmasıyla geçirgenlik akı ve diğer kinetik verilerde bir azalma olduğu görülmektedir (Tablo 12). Belirli bir konsantrasyon değerinin üzerine çıkıldığında donör fazdaki iyon bileşenlerinin (HCl) sabit kalmasıyla daha fazla coupled-transport iyonları oluşamamakta ve transportta belirgin bir azalma görülmektedir. Ayrıca donör fazda artan kromat iyon miktarı, coupled-transport iyonları ile bir rekabete girmekte ve bu iyonların akseptör faza olan geçişini engellemektedir. Transport değerlerindeki durum Şekil 20'de sunulan grafikte de belirtilmeye çalışılmıştır.



Şekil 20: Dikromat derişimi - k, P grafiği

Optimum donör faz dikromat konsantrasyonu 2.10⁻⁴ M kabul edilerek difüzyon temelli transport deneylerinde belirtilenkonsantrasyon değeri esas alınmıştır.

4.6 Polimerik Membranda Yapı ve Kararlılık

Gerçekte transport mekanizmaları oldukça farklı olmalarına rağmen, hem PIM'lerde hem de SLM'lerde transport; membran morfolojisi, membran bileşimi, sıcaklığın yanı sıra donör ve akseptör faz çözeltilerinin kimyası gibi bir dizi faktöre bağlıdır. Büyük ölçekli endüstriyel ve ticari uygulamalarda SLM'lerin sınırlı kullanıma sahip olmasındaki en önemli neden, SLM'nin düşük olan membran kararlılığı ve kısa ömrüdür ve bu durum PIM'lerin gelişimi için oldukça büyük bir motivasyon kaynağı olmuştur. PIM'de membran bileşiminde yer alan taşıyıcı, plastikleştirici ve polimer destek maddesi, muhtemelen zayıf ve spesifik olmayan van der Waals kuvvetleri ve hidrojen bağları gibi daha güçlü polar etkileşimler içeren ve büyük olasılıkla sekonder bağlar şeklinde birbirine bağlıdırlar. Bu etkileşimler, arayüzey gerilimi veya kapiler kuvvetlerden daha güçlüdürler ve bunun PIM'lere SLM'lerden çok daha fazla kararlılık sağladığı düşünülmektedir. Şimdiye kadar birçok araştırmacı, aynı membran ile tekrarlanan transport deneyleri ile PIM'lerin kararlılıklarını ve tekrar kullanılabilirliklerini incelemişlerdir ve her iki fazdaki donör ve akseptör çözeltilerini her deneyde yenilemişlerdir. Elde edilen verilere dayanarak genel anlamda, PIM'lerin kararlılıklarının, ilk birkaç denemede çok az miktarda azalan akı veya geçirgenlik değerleri ile polimerik membranın yapısal olarak herhangi bir zayıflama (bozulma) belirtileri göstermediğini oldukça kararlı oldukları kanıtlanmıştır. Gerçekleştirdiğimiz deneylerde optimum koşullarda hazırladığımız ve en iyi kinetik verileri elde ettiğimiz membran bileşimi ile kararlılık deneylerini gerçekleştirdik. Fakat optimum membran bileşimi için gerekli olan parametreler tek tek ele alınırken kararlılık parametresi için daha önceki parametrelerde elde edilen tüm detaylar bir bütünlük içerisinde değerlendirilmiştir. Şimdiye kadar gerçekleştirilen verilerin ışığında, PIM'lerin bazı durumlarda, özellikle düşük iyonik dayanımlı sulu fazlar kullanıldığında, membran fazdan sulu faza (donör ve akseptör fazlar) doğru önemli miktarda sızıntı olabilmektedir. Fakat gerçekleştirilen son çalışmalar, membran fazla sulu faz arasında nihai bir denge durumuna ulaşıldığını ve bu sızıntıların ihmal edilebilir sızıntılar olduğunu göstermiştir (Zhang vd. 2011). Aslında genel olarak, PIM'ler taşıyıcı ve plastikleştirici sızıntılarına karşı oldukça dayanıklıdırlar. Çeşitli selüloz polimer türevlerinden hazırlanan PIM'lerin kararlılıkları incelendiğinde temel polimerin dayanıklılığı, selüloz glukosid ana zincirine uzun alkil zincirlerinin eklenmesiyle artmaktadır. Fakat artan alkil zincir uzunluğu ile birlikte, membran geçirgenliği ise orantılı olarak azalmaktadır. Ayrıca, membranlar oldukça bazik koşullar altında (3M KOH) hızlıca parçalanmakta, asidik koşullar altında ise (3M HNO₃) çok daha uzun ömürlüdür. Deneysel süreçte membran yapısı için temel polimer bileşeninin seçiminde bir önceki parametrelerde bahsettiğimiz CTA'nın polaritesi ve kristal yapısı, yüksek hidrojen bağı oluşturabilme yeteneği, yapısında asetil grupları ve hidroksil gruplarına sahip

olması özelliği dışında bu membranın transport süresince maruz kalacağı donör ve akseptör faz çözeltilerinin iyonik kuvvetleri membran kararlılığı açısından oldukça önemlidir. Çünkü bir başka çalışmada benzer şekilde CTA'lı membranların hidrolizi, bazik koşullar altında 2,9 gün içinde gerçekleşmektedir. Asidik koşullar altında ise, CTA'lı membran 12,3 gün boyunca kararlı kalmaktadır (Nghiem vd. 2006). Bu bilgiler doğrultusunda gerçekleştirdiğimiz deneylerde asidik çözeltilerin kullanımı tercih edilmiştir.

PIM'lerde aslında, sızdırma problemlerinin çoğu, hidrofobikliğin bir ölçüsü olan log Kow (log Kow genellikle su çözünürlüğü ile ters orantılıdır) değerinin 5'ten düşük olan hidrofilik taşıyıcılarla ilişkilidir. Taşıyıcının hidrofobikliği ve sudaki çözünürlüğü, sulu fazın çözelti ortamından büyük ölçüde etkilenmektedir. Örneğin, yüksek pH değerindeki donör faz çözeltilerinde diketon kaybı olduğu bildirilmektedir (Sugiura vd. 1989). Bunun nedeni, diketonların yüksek pH'larda ayrışabilmesi ve dolayısıyla suda çok daha fazla çözünebilmesidir. Bu amaçla gerçekleştirdiğimiz deneysel süreç boyunca hem donör hem de akseptör fazlarda yüksek pH'lı çözeltilerin kullanımından kaçınılmıştır. Dikkatle ele alınan tüm veriler değerlendirildiğinde kararlılık deneylerinde yüksek geçirgenlik değerleri elde edilmiştir (Tablo 13).

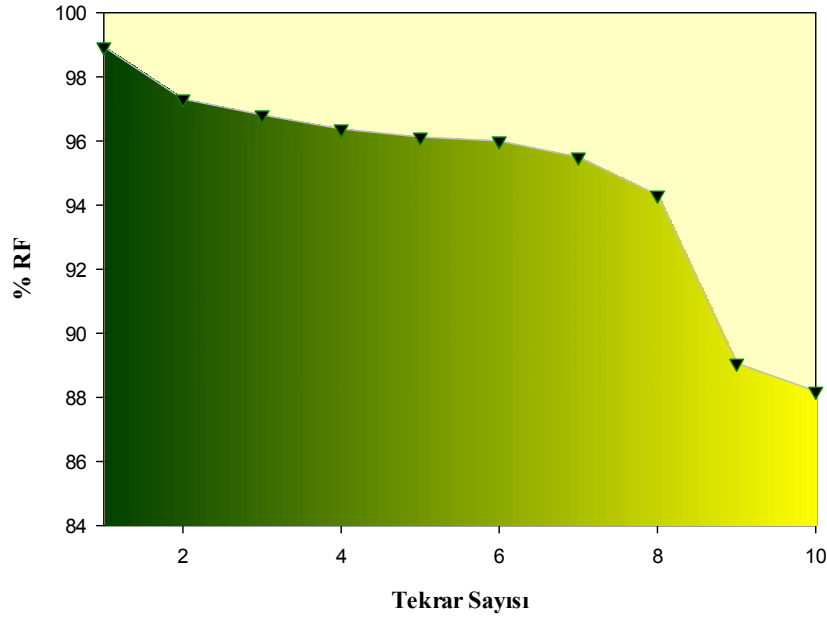
Tablo 13: Membran ömrünün Cr(VI) transportuna etkisi.

| Tekrar Sayısı | $k \times 10^4$ (s^{-1}) | $P \times 10^6$ (m/s) | $J \times 10^6$ ($mol/m^2 \cdot s$) | RF (%) |
|---------------|---------------------------------|--------------------------|--|--------|
| 1 | 1,362 | 6,751 | 1,350 | 98,938 |
| 2 | 0,983 | 4,870 | 0,974 | 97,313 |
| 3 | 0,950 | 4,708 | 0,942 | 96,813 |
| 4 | 0,902 | 4,472 | 0,894 | 96,375 |
| 5 | 0,864 | 4,284 | 0,857 | 96,125 |
| 6 | 0,839 | 4,158 | 0,832 | 96,000 |
| 7 | 0,749 | 3,710 | 0,742 | 95,500 |
| 8 | 0,665 | 3,296 | 0,659 | 94,313 |
| 9 | 0,592 | 2,932 | 0,586 | 89,063 |
| 10 | 0,587 | 2,911 | 0,582 | 88,188 |

Donor faz: $2 \times 10^{-4} M K_2Cr_2O_7$, $0,1 M HCl$ 'de, membran bileşimi: $2 mL$ 2-NPOE/ $1 g$ CTA, $0,8 M$ taşıyıcı, Akseptör faz: pH 5,5 Asetik asit/Amonyum asetat tamponu, Karıştırma hızı: $500 rpm$, Sıcaklık $298 K$, transport süresi $540 dk$.

Tablo 13'den de anlaşılacağı üzere aynı membran tekrar tekrar kullanıldığında bile oldukça yüksek geri kazanım faktörü (RF) değerlerinin elde edildiği görülmektedir.

Membranların 6. kez tekrar kullanılması durumunda bile geri kazanım faktörü olan RF değerlerinin %90'ların üzerinde olması sentezlenen membranların çok dayanıklı, uzun ömürlü ve tekrar kullanılabilir olduğunun kanıtıdır. Bu durum çizilen Şekil 21'deki deney tekrar sayısı-RF grafiğinde açık bir şekilde görülmektedir.



Şekil 21: %RF - tekrar sayısı grafiği.

4.7 Karıştırma Hızının Transporta Etkisi

Difüzyon temelli PIM transport deneylerinde karıştırma hızının kinetik verilerine olan etkisini incelemek amacıyla taşıyıcı olarak kullanılan kaliks[4]aren türevi ile beş farklı karıştırma hızında (300, 400, 500, 600 ve 700 rpm) Cr(VI) metal katyonunun transport deneyleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kinetik veriler Tablo 14'de sunulmaktadır.

Tablo 14: Farklı karıştırma hızlarının Cr(VI) transportuna etkisi

| Karıştırma Hızı | $k \times 10^4$ (s^{-1}) | $P \times 10^6$ (m/s) | $J \times 10^6$ ($mol/m^2 \cdot s$) | RF (%) |
|-----------------|------------------------------|-----------------------|---------------------------------------|--------|
| 300 | 0,873 | 4,327 | 0,865 | 88,457 |
| 400 | 1,127 | 5,585 | 1,117 | 92,371 |
| 500 | 1,362 | 6,751 | 1,350 | 98,938 |
| 600 | 1,217 | 6,031 | 1,206 | 94,256 |
| 700 | 1,175 | 5,823 | 1,165 | 93,148 |

Donor faz: 2×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$ 0,1 M HCl'de, membran bileşimi: 2 mL 2-NPOE/1 g CTA, 0,8 taşıyıcı, Akseptör faz: pH 5,5 Asetik asit/Amonyum asetat tamponu, Karıştırma hızı: 300-700 rpm, Sıcaklık 298K, transport süresi 540 dk.

Tablo 14' da görüldüğü gibi hız sabiti (k), akış hızı (J), membran geçirgenlik katsayısı (P) ve geri kazanım değerleri karıştırma hızının artmasıyla doğru orantılı olarak artmaktadır. Tablo 14'e göre k, P ve J değerlerine bağlı olarak en yüksek transport verimi 500 rpm karıştırma hızında gerçekleşmiştir. Elde edilen veriler polimer içerikli membranlarda karıştırma hızının önemli bir faktör olduğunu göstermektedir. Çünkü karıştırma hızının artmasıyla Cr(VI) metal katyonu ile taşıyıcı ligand arasındaki donör/membran (d/m) ve membran/akseptör (m/a) ara yüzeylerindeki sınır tabakasının kalınlığı azalmakta ve dolayısıyla transport hızı artmaktadır. Bu durum yüksek karıştırma hızlarında kromat anyonu ile taşıyıcı ligand arasında gerçekleşen difüzyon kontrollü reaksiyonun daha kısa sürede oluştuğunu göstermektedir. Fakat 500 rpm karıştırma hızının üzerine çıkıldığında difüzyon tabakasının kararlılığının bozulduğu ve çeşitli düzensizliklerin meydana geldiği gözlenmiştir. Bu sebeple optimum karıştırma hızı 500 rpm olarak belirlenmiştir.

4.8 Transport Prosesine Sıcaklığın Etkisi

Cr(VI) metal katyonunun polimer içerikli membran boyunca transport deneylerindeki taşıyıcı ligand için farklı sıcaklıklarda (288 K, 293 K, 298 K, 303 K, 308 K ve 313 K) gerçekleştirilmiştir. Tablo 15'de farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler için elde edilen kinetik veriler görülmektedir. Transport deneyleri sonucunda elde edilen verilere bakıldığında sıcaklığın değiştirilmesi ile transport hızlarında önemli değişiklikler olmaktadır. Transport işleminde meydana gelen kompleksleşme reaksiyonunun yüksek sıcaklıklarda daha kolay

gerçekleştiği ve optimum transport süresinin artan sıcaklıkla paralel olarak 9 saatten 6 saate kadar düştüğü ve transport hızını arttırdığı görülmüştür.

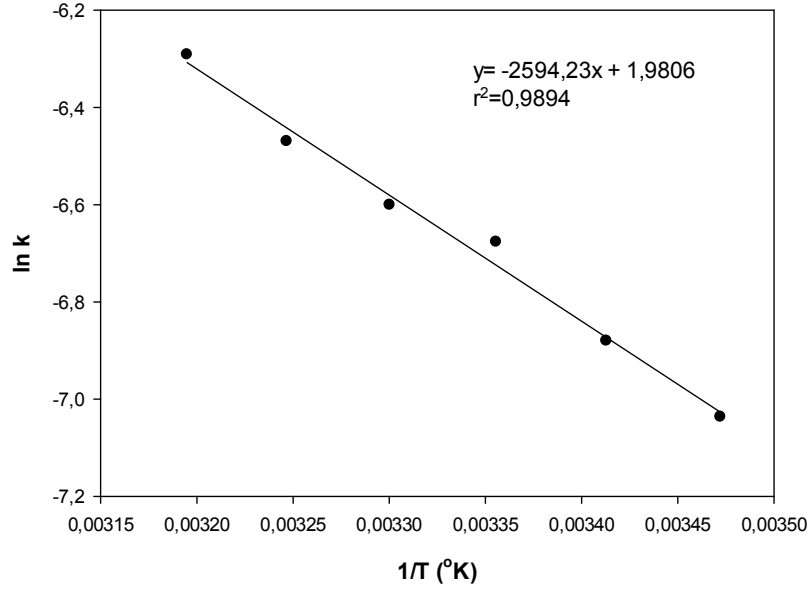
Tablo 15: Cr(VI) transport hızına sıcaklığın etkisi

| Sıcaklık | $k \times 10^4$ (s^{-1}) | $P \times 10^6$ (m/s) | $J \times 10^6$ ($mol/m^2 \cdot s$) | RF (%) | Transport Süresi (saat) |
|----------|---------------------------------|--------------------------|--|--------|----------------------------|
| 288 | 0,879 | 4,356 | 0,871 | 56,000 | 6 |
| 293 | 1,028 | 5,095 | 1,019 | 71,938 | 6 |
| 298 | 1,260 | 6,244 | 1,249 | 94,125 | 6 |
| 303 | 1,259 | 6,240 | 1,248 | 96,000 | 6 |
| 308 | 1,549 | 7,677 | 1,535 | 96,375 | 6 |
| 313 | 1,851 | 9,173 | 1,835 | 97,438 | 6 |

Donor faz: $2 \times 10^{-4} M K_2Cr_2O_7$ 0,1M HCl'de, membran bileşimi: 2mL 2-NPOE/1 g CTA, 0.8M taşıyıcı, Akseptör faz: pH 5,5 Asetik asit/Amonyum asetat tamponu, Karıştırma Hızı: 500 rpm, Sıcaklık 288 - 313 °K.

Cr(VI) iyonunun transportu için elde edilen kinetik parametreler üzerine sıcaklığın etkisi, aktivasyon enerjisi değerlerinin hesaplanması açısından oldukça önem taşımaktadır. Arrhenius tarafından verilen denklem aşağıda tanımlanmıştır. Aktivasyon enerjisi (E_a) değerleri, Şekil 22'de çizilen $\ln k$ 'ya karşılık $1/T$ değerlerinin grafiği geçirilerek elde edilen doğrunun eğiminden hesaplanmıştır.

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

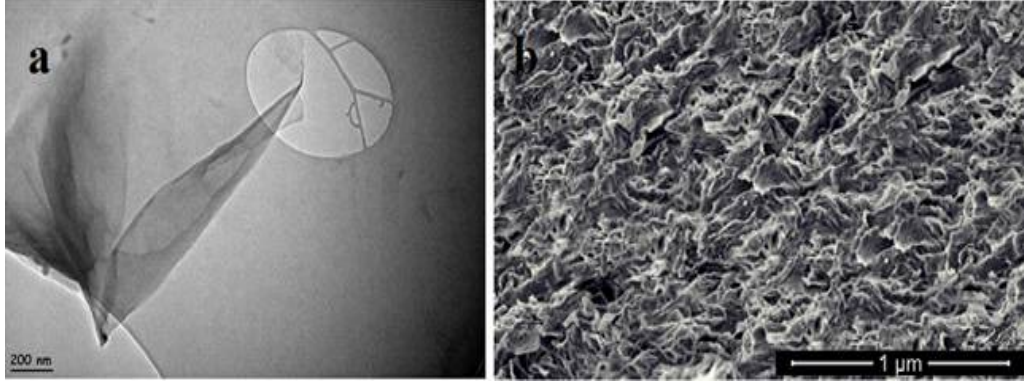


Şekil 22: Arrhenius Grafiği

Şekil 22'de çizilen grafikten elde edilen doğruların eğiminden transport prosesi için aktivasyon enerjisi değeri 21,568 kJ/mol olarak bulunmuştur. Hız sabitleri üzerine sıcaklığın çok kuvvetli bir etkisi olması yüzünden, difüzyon kontrollü prosesler için aktivasyon enerjisi (E_a) değerleri oldukça düşük, kimyasal kontrollü prosesler için ise oldukça yüksektir. Bu nedenle herhangi bir proses için elde edilen aktivasyon enerjisi (E_a) değerleri, o prosesin kimyasal veya difüzyon yoluyla gerçekleşen bir reaksiyon olduğunu tayin eden hız-kontrol basamağıdır. Literatürde de belirtildiği gibi, difüzyon kontrollü proseslerde aktivasyon enerjisi değerleri 40 kJ/mol'den küçüktür (Lazarova ve Boyadzhiev 1993). Gerçekleştirdiğimiz polimer içerikli membranda Cr(VI) iyonu transport prosesinden elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri, bu prosesin difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir.

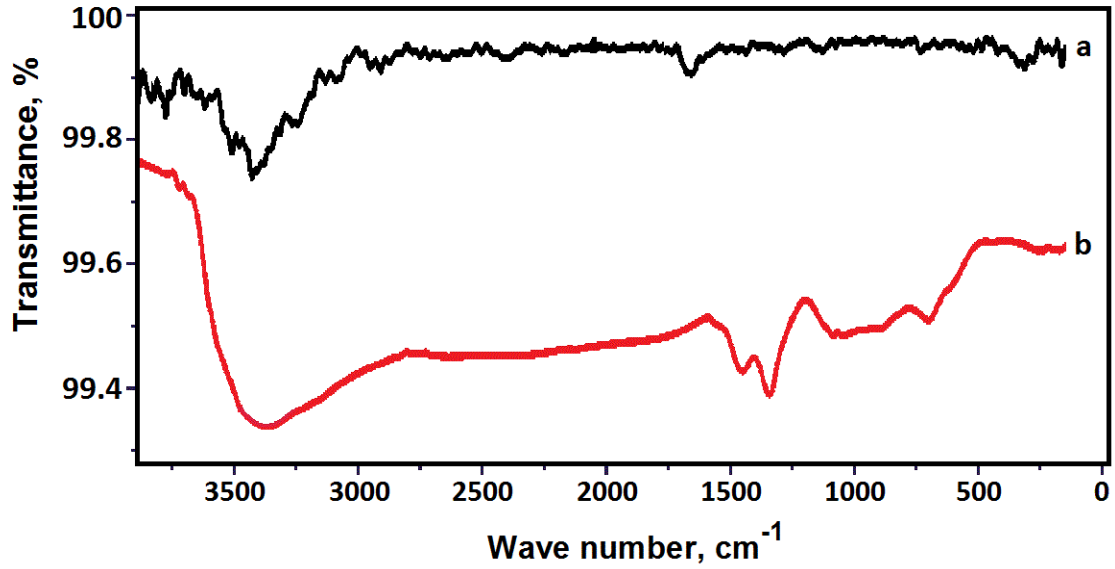
4.9 Grafen Oksitin Karakterizasyonu

Elde ettiğimiz grafen oksite ait TEM ve SEM görüntüsü aşağıda Şekil 23'de verilmektedir.



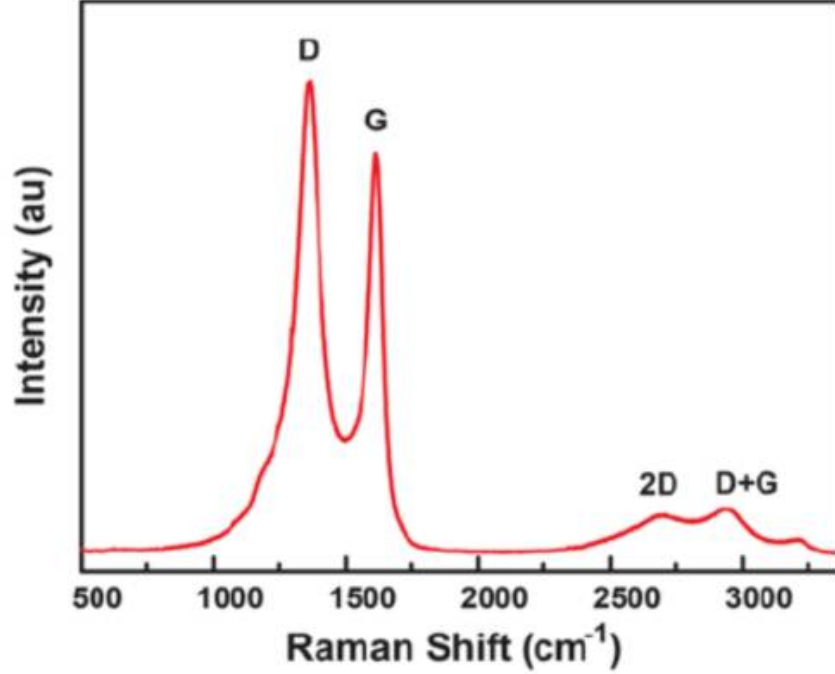
Şekil 23: (a) Grafen oksitin TEM görüntüsü, (b) SEM görüntüsü

Grafit ve GO yapılarını incelemek üzere gerçekleştirilmiştir. Şekil 24 (a)' da Grafit'in IR spektrumları görünmektedir. Şekil 24 (b)'de 3400, 1700, 1600, 1300, 1200 ve 1000 cm^{-1} dalga boylarında görünen pikler GO'ye aittir. Bunlar sırasıyla –OH gerilme titreşimleri, COOH gruplarına ait C-O gerilmeleri, oksitlenmemiş grafite ait iskelet titreşimleri, C-OH gruplarına ait O-H deformasyonları, epoksi simetrik halka titreşimleri ve C-O gerilme titreşimlerine ait piklerdir.



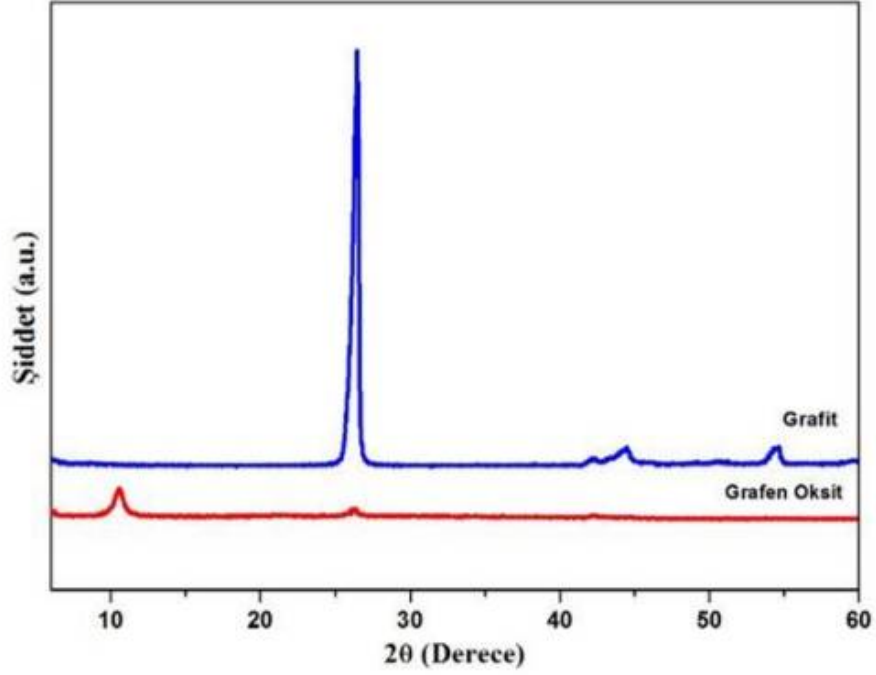
Şekil 24: (a) Grafit ve (b) GO'nin IR spektrumları

Raman spektrumunda (Şekil 25) karakteristik D piki 1340 cm^{-1} ve G piki de 1631 cm^{-1} de görülmektedir. D pikinin şiddeti (I_D) düzensiz yapıların derecesini, G pikinin şiddeti (I_G) düzenli yapıların şiddet değerini vermektedir



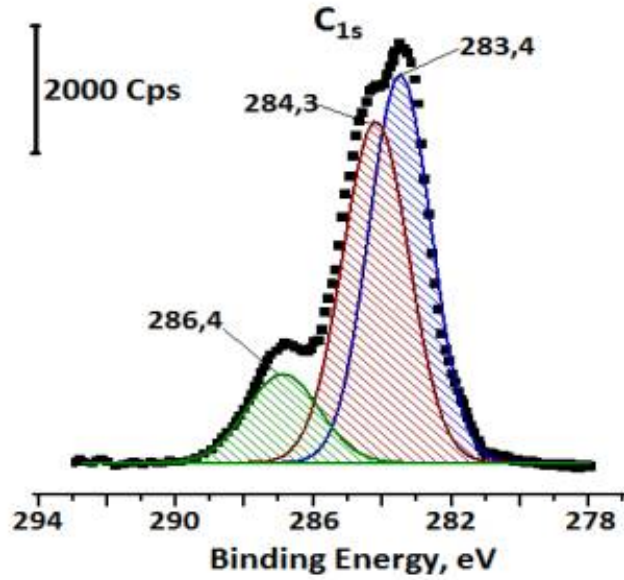
Şekil 25: GO' in Raman spektrumu

XRD spektroskopisinden (Şekil 26) karakteristik pikler; Grafit için $2\theta=26,46^\circ$ ve GO için $2\theta=10,55^\circ$ değerlerinde görülmektedir. Grafit yapısında var olan $26,46^\circ$ pikinin oksidasyon sonrasında GO'da görülmemesi, bunun yerine $10,55^\circ$ pikinin oluşması literatürdeki sonuçlarla uyuşmakta ve GO yapının düzgün olarak elde edildiğini göstermektedir.



Şekil 26: Grafite ve GO'ya ait XRD Spektrumu

Grafen oksit için alınan XPS spektrumunda (Şekil 27) 286.4 eV da gelen pik sp^2 hibritlenmiş C atomlarını göstermektedir. 283,4 ve 284,3 eV' da gelen pikler GO'nun sırasıyla C-C ve C=O gruplarını göstermektedir.



Şekil 27: GO' in C1s XPS spektrumu

4.10 Membran Bileşimine Eklenen Grafen Oksit Miktarının Optimizasyonu

Gerçekleştirdiğimiz çalışmamızın daha önceki aşamalarda kaliks[4]aren türevi taşıyıcısı için polimerik içerikli membran kompozitinin hazırlanması üzerinde çalışılarak en verimli şekilde membran kompozitinin oluşturulması için deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Polimer içerikli membranın hazırlanırken yapısında bulunan bileşenlerin (çözücü, plastikleştirici ve polimerleştirici) miktarları bağıl olarak değiştirilerek en uygun bileşen miktarları (2 mL 2-NPOE/1 g CTA) olarak tespit edilmiştir. Bu noktadan sonra ise mevcut şartlarda hazırlanan polimerik membranın transport özellikleri ve mekaniksel özelliklerini geliştirmek amacıyla farklı miktarlarda grafen oksit eklenerek transport deneyleri gerçekleştirilmiştir. Grafen oksit miktarı eklenirken 5 farklı kütlece yüzde (% 0,5-1,0-1,5-2,0-2,5) alınarak deneyler yapılmıştır. Deneyler esnasında şartlarımız donör faz: 1 M HCl de hazırlanmış 2×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$, membran bileşimi 1.50-2.50 mL 2-NPOE/1 g CTA, 0.8 M taşıyıcı, akseptör faz:asetik asit/amonyum asetat pH 5,5 tamponu, 500 rpm karıştırma hızıdır. Farklı kütlece yüzdelerde hazırlanan modifiye GO/PIM membranlarının görüntüleri Şekil 28'de verilmektedir.

| | |
|--|--|
| <p>% 0,5 GO + membran bileşimi:2 mL 2-NPOE/1 g CTA, 0.8 M taşıyıcı</p> |  |
| <p>% 1,0 GO + membran bileşimi:2 mL 2-NPOE/1 g CTA, 0.8 M taşıyıcı</p> |  |

| | |
|---|--|
| <p><i>% 1,5 GO + membran bileşimi:2 mL 2-NPOE/1 g CTA, 0.8 M taşıyıcı</i></p> |  |
| <p><i>% 2,0 GO + membran bileşimi:2 mL 2-NPOE/1 g CTA, 0.8 M taşıyıcı</i></p> |  |
| <p><i>% 2,5 GO + membran bileşimi:2 mL 2-NPOE/1 g CTA, 0.8 M taşıyıcı</i></p> |  |

Şekil 28: Farklı kütlece yüzdelerde grafen oksit kullanılarak hazırlanan modifiye GO/PIM görüntüleri.

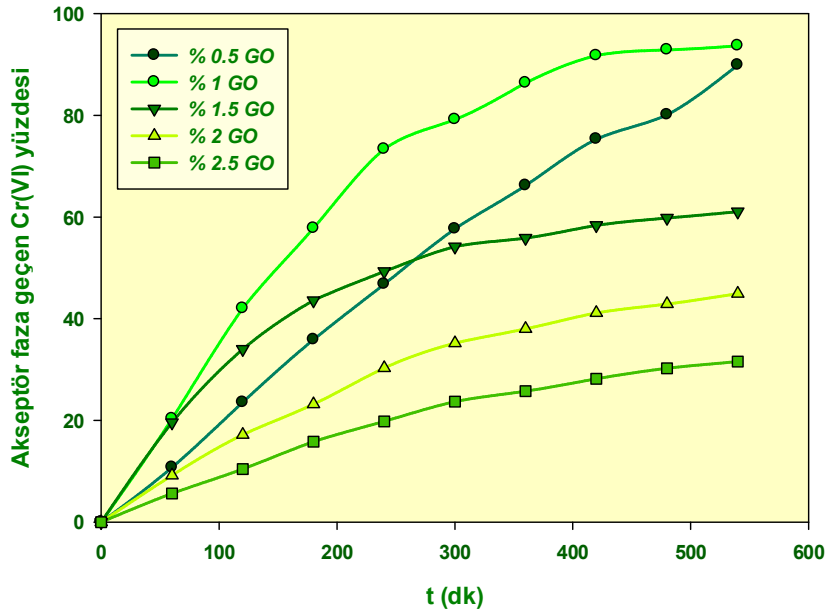
Membran bileşen yapısında kütlece farklı yüzdelerde hazırlanan deneyler sonucunda Tablo 16'da görüldüğü gibi, akış hızı ve geçirgenlik değerlerinin en yüksek olduğu yani transport olayının en iyi gerçekleştirildiği membran kompozit bileşeni 2 mL 2-NPOE/1 g CTA + %1,0 GO olarak tespit edilmiştir. Artan GO miktarı ile yüzeyde meydana gelen birikmeye bağlı olarak Cr(VI) 'nın transportunu azalttığı görülmektedir.

Tablo 16: Polimerik membrana eklenen Grafen oksit Cr(VI) transportuna etkisi

| Kütlece %GO | $k \times 10^4$ (s^{-1}) | $P \times 10^6$ (m/s) | $J \times 10^6$ ($mol/m^2 \cdot s$) |
|-------------|---------------------------------|--------------------------|--|
| % 0,5 | 0,966 | 4,787 | 0,957 |
| % 1,0 | 1,362 | 6,751 | 1,350 |
| % 1,5 | 1,283 | 6,358 | 1,272 |
| % 2,0 | 1,165 | 5,774 | 1,155 |
| % 2,5 | 0,788 | 3,905 | 0,781 |

Donor faz: $2 \times 10^{-4} M K_2Cr_2O_7$ 0,1 M HCl'de, membran bileşimi: 2 mL 2-NPOE/1 g CTA, 0.8 M taşıyıcı+ farklı kütlece % GO, Akseptör faz: pH 5,5 Asetik asit/Amonyum asetat tamponu, Karıştırma hızı: 500 rpm, Sıcaklık 298K

Yukarıdaki Tablo 16 değerlerinin yanı sıra akseptör faza taşınan Cr(VI) yüzdesi Şekil 29'de verilmiştir. Artan grafen oksit miktarı membrandan geçen Cr(VI) derişimini azalttığı grafikten net olarak gözlenmektedir. Bu sebeple polimerik membrandaki grafen oksit miktarı kütlece %1,0 olarak optimize edilmiştir.



Şekil 29: Farklı GO yüzdelerinde akseptör faza geçen Cr(VI) yüzdesi

4.11 Modifiye GO/PIM'in Plastikleştirici Miktarı Üzerindeki Etkisi

Modifiye GO/PIM in plastikleştirici miktarı üzerindeki etkisini araştırmak amacıyla farklı plastikleştirici miktarlarıyla sentezlenen membranlarla transport deneyleri gerçekleştirilmiştir. GO/PIM hazırlanırken yapısında bulunan bileşenlerin (çözücü, plastikleştirici, polimerleştirici ve grafen) miktarları bağıl olarak değiştirilerek en uygun bileşen miktarları tespit edilerek daha sonraki çalışmalarımızda bu bulunan oranlar (2,25 mL 2-NPOE/1 g CTA, %1 GO) sabit tutularak maksimum verime ulaşılması hedeflenmiştir. Aşağıdaki Tablo 17'de görüldüğü gibi en verimli GO/PIM yapısındaki oranının 2,25 mL 2-NPOE/1 g CTA ve %1 grafen oksit kullanıldığında elde edildiği deney sonuçlarının maksimum olduğu görülmektedir. Benzer şekilde Şekil 30'da da bu maksimum transport şartları net olarak gözlemlenmektedir. Bu parametrede vurgulanmak ve araştırılmak istenen nokta grafen oksit ilavesinin membran yapısında kullanılan plastikleştirici miktarına ve kinetik verilere ne şekilde etki ettiğiidir. Membran yapısının modifiye edilmesiyle artan bileşen miktarı sonucunda plastikleştirici miktarındaki artış olağandır. Membran yapısına ilave edilen grafen oksit, mevcut reaksiyon hız sabiti, geçirgenlik, akı ve geri dönüşüm faktörü değerlerine etki ederek verilerde gözle görülür bir artışa neden olmuştur. Artan plastikleştirici kullanımı membranın esnekliğini (yani polimer destek maddesinin camsı geçiş sıcaklığına etki ederek) ve deneysel süreçteki kullanım kolaylığını artırmıştır. Modifiye membranla elde edilen bu özellikler endüstriyel uygulamalar için büyük bir avantaj ve üstünlük sağlamaktadır.

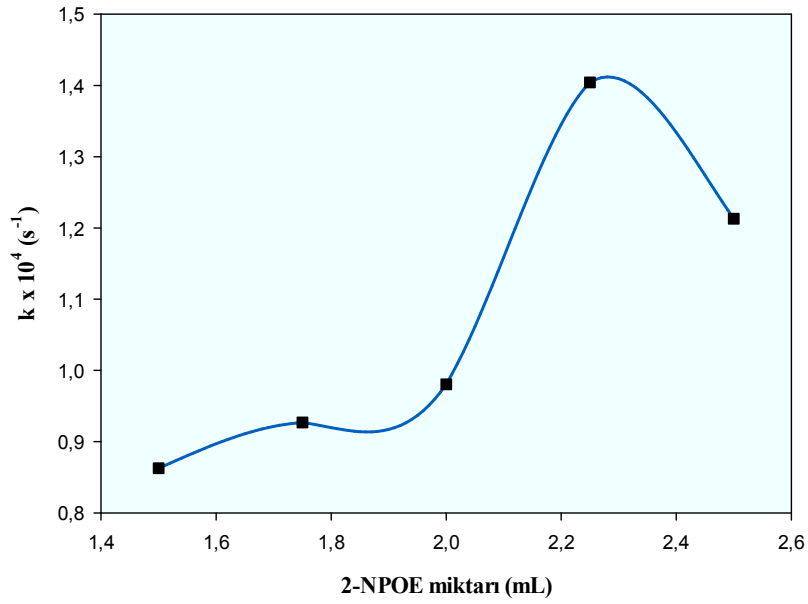
Deneyler esnasında şartlarımız donör faz: 0,1 M HCl de hazırlanmış 2×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$, membran bileşimi 1.50-2.50 mL 2-NPOE/1 g CTA, 0.8 M taşıyıcı, % 1 grafen oksit, akseptör faz: 1 Masetik asit/amonyum asetat pH 5,5 tamponu, 500 rpm karıştırma hızıdır. Bu yapılan deneyler sonucunda akış hızı, geçirgenlik ve difüzyon katsayısı değerlerinin en yüksek olduğu yani transport olayının en iyi gerçekleştirildiği kompozit bileşeni 2,25 mL 2-NPOE/1 g CTA ve % 1 GO olarak tespit edilmiştir. Bu noktadan sonra gerçekleştirilecek olan çalışmalarımızda maksimum transport elde ettiğimiz bu oran (2,25 mL 2-NPOE/1 g CTA, % 1 GO) sabit alınmıştır. Plastikleştirici miktarında optimum yani kinetik verilerin en yüksek olduğu değerin üzerine çıkıldığında fazla plastikleştirici kullanımı istenmeyen bir durumdur (Tablo 17). Kinetik verilerdeki azalmada bu durumun gerçekleştiğinin bir kanıtıdır (Şekil 30-31). Aşırı plastikleştirici metal iyonlarının geçişi karşısında ek bir bariyer oluşturan membran yüzeyindeki plastikleştiricinin fazlası membran / sulu faz ara yüzeyindeki kütle transferini zorlaştırmaktadır. Taşınan hedef analit miktarı destek polimer maddesi ile plastikleştirici arasındaki konsantrasyon dengede olmasına bağlıdır. Bu dengede madde transportu

maksimum seviyeye ulaşmaktadır. Ayrıca aşırı plastikleştirici konsantrasyonu membranın mekaniksel kuvvetinin azalmasıyla sonuçlanmaktadır.

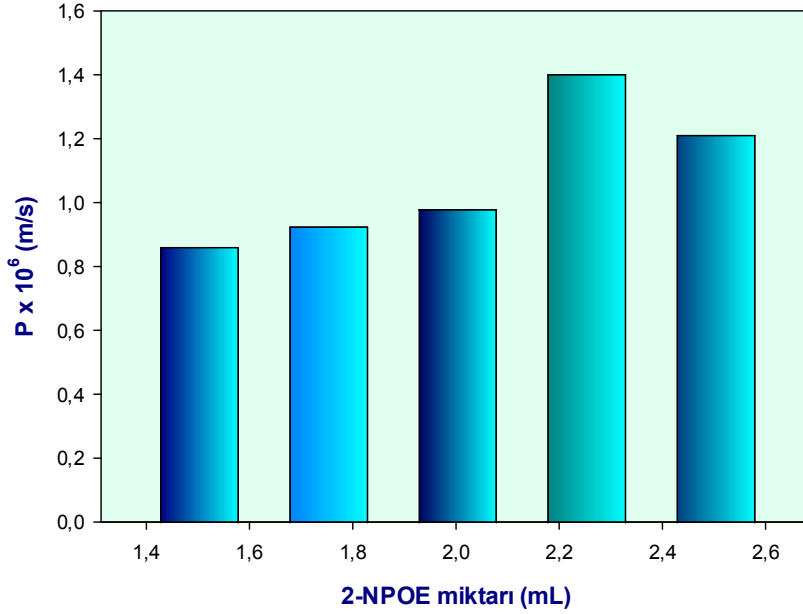
Tablo 17: GO/PIM'in plastikleştirici miktarına etkisi

| 2-NPOE miktarı (2-NPOE/1 g CTA) (mL) | $k \times 10^4$ (s^{-1}) | $P \times 10^6$ (m/s) | $J \times 10^6$ (mol/m ² .s) | RF (%) |
|---|---------------------------------|--------------------------|--|--------|
| 1.50 | 0,863 | 4,276 | 0,855 | 95,125 |
| 1.75 | 0,927 | 4,593 | 0,919 | 96,188 |
| 2.00 | 0,981 | 4,860 | 0,972 | 97,063 |
| 2.25 | 1,404 | 6,960 | 1,392 | 99,044 |
| 2.50 | 1,213 | 6,012 | 1,202 | 96,485 |

Donor faz: 2×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$ 0,1 M HCl'de, membran bileşimi: 1.50-2.50 mL 2-NPOE/1 g CTA, 0.8 M taşıyıcı, %1 GO Akseptör faz: pH 5,5 Asetik asit/Amonyum asetat tamponu, Karıştırma Hızı: 500 rpm, Sıcaklık 298 °K



Şekil 30: Plastikleştirici miktarı - hız sabiti değişim grafiği.



Şekil 31: Plastikleştirici miktarı - geçirgenlik katsayısı grafiği

4.12 Modifiye GO/PIM'in Akseptör Faz pH'sına Etkisi

Transport mekanizmasında kompleksleşme asidik şartlarda gerçekleşirken dekompleksleşme veya bozunma nötrale yakın ortamda gerçekleşmektedir. Bu nedenle, donör ve akseptör fazın pH değerlerinin sabit tutulması transportun gerçekleşebilmesi için olmazsa olmaz bir durumdur. Cr(VI) metal katyonunun transportu esnasında akseptör fazda meydana gelebilecek pH değişimlerini en aza indirebilmek için CH₃COOH/NH₄CH₃COO tampon çözeltilerinin kullanılması tercih edilmiştir.

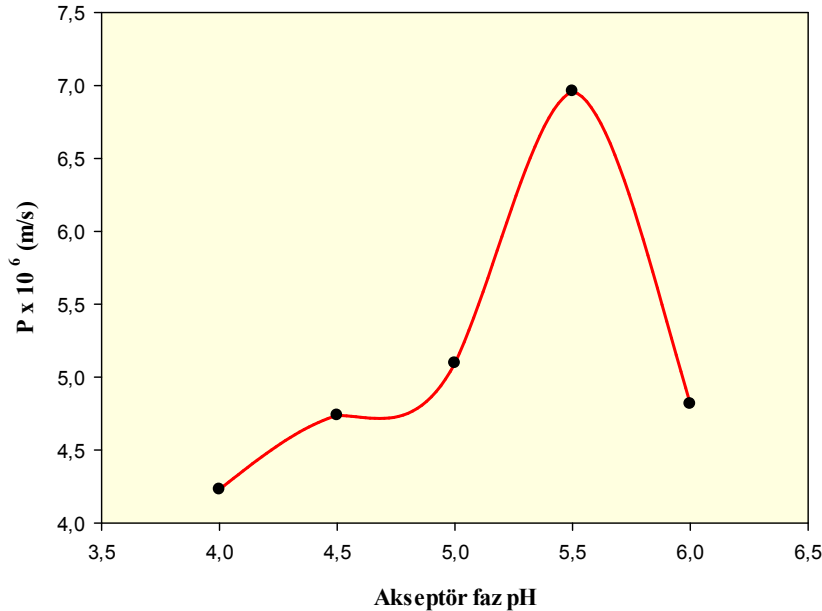
Cr(VI) iyonu farklı pH'larda farklı iyon formlarında (HCrO₄⁻, CrO₄⁻², Cr₂O₇⁻²) bulunmakta ve asidik şartlarda HCrO₄⁻ iyonları ortamda daha fazla bulunmaktadır. Bu nedenle donör fazda bikromat iyonları halinde bulunan Cr(VI) metal katyonunun akseptör faza taşınmasında akseptör fazın pH'sının araştırılması oldukça önemlidir. İlgili parametrede 2,25 mL 2-NPOE/1 g CTA kompozit bileşeni, 0.8 M taşıyıcı derişimi ve %1 GO miktarı sabit tutularak farklı pH'lardaki akseptör faz için deneyler gerçekleştirilmiştir. Tablo 18'de akseptör faz için kullanılan farklı pH değerleri için sonuçlar sunulmuştur. Tablo 18'de kinetik verilerin maksimum olduğu akseptör pH'sı 5,5 olarak tayin edilmiştir. Ayrıca Şekil 32'de ise geçirgenliğe karşı akseptör faz pH değerleri grafiği pH 5,5 değerinde gerçekleştirilen çalışmanın verimini ortaya koymaktadır. Dikromat iyonları düşük pH değerlerinde

kaliks[4]aren amin türevi taşıyıcısına bağlanmakta ve daha yüksek pH değerlerinde ise sökülmetedir. Bu yüzden dikromat iyonlarının verimli ve etkili transportunun gerçekleşebilmesi için akseptör fazın pH değerinin donör fazın pH değerinden daha yüksek tutulması gerekmektedir. Akseptör faz pH'sının transporttaki rolü, donör/membran faz arayüzeyinde oluşan kompleksin, membran/akseptör faz arayüzeyinden sökülürken ne kadar kolay dekompleksleşebilmesi ile ilgilidir. Burada gerçekleşen dekompleksleşme reaksiyonu ne kadar hızlı olursa transport verimliliği de o kadar yüksektir. Akseptör fazın pH 5,5'in üzerine çıktığında pH 5'tekine benzer düşük kinetik sonuçlar elde edilmiştir (Şekil 32 - 33).

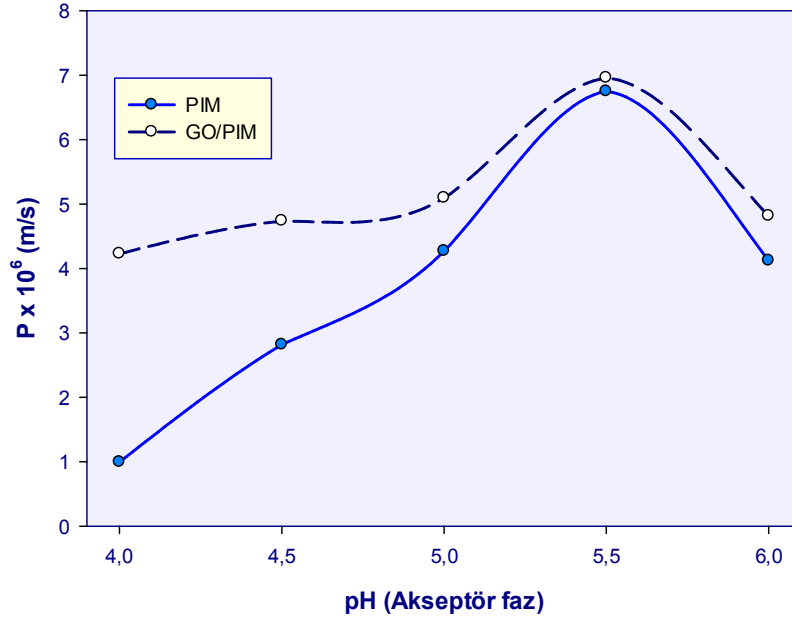
Tablo 18: GO/PIM'in Akseptör faz pH'sına etkisi

| Akseptör Faz pH'sı | $k \times 10^4$ (s^{-1}) | $P \times 10^6$ (m/s) | $J \times 10^6$ ($mol/m^2 \cdot s$) | RF (%) |
|--------------------|---------------------------------|--------------------------|--|---------------|
| 4 | 0,854 | 4,230 | 0,846 | 95,125 |
| 4.5 | 0,956 | 4,738 | 0,948 | 96,188 |
| 5 | 1,028 | 5,095 | 1,019 | 97,063 |
| 5.5 | 1,404 | 6,960 | 1,392 | 99,044 |
| 6 | 0,972 | 4,815 | 0,963 | 96,753 |

Donor faz: 2×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$ 0,1 M HCl'de, membran bileşimi: 2.25 mL 2-NPOE/1 g CTA, 0.8 M taşıyıcı, %1 GO Akseptör faz: pH 4 - 6 Asetik asit/Amonyum asetat tamponu, Karıştırma Hızı: 500 rpm, Sıcaklık 298 °K



Şekil 32: Akseptör faz pH'sı - geçirgenlik katsayısı grafiği.



Şekil 33: PIM ve GO/PIM için k (hız sabiti), P (geçirgenlik) - pH grafiği

Difüzyon temelli transport çalışmalarında akseptör faz pH'sının kontrol edilmesi oldukça önemli bir parametredir. Akseptör faz pH'sında yaşanabilecek herhangi bir değişiklik akseptör faza difüze olan hedef iyonların miktarına, geçirgenliğe ve sistemin kararlılığına oldukça etki etmektedir. Kararsız bir sistem membranı kararsızlaştırarak düşük akı değerlerine neden olmaktadır. Bu sebeple gerçekleştirdiğimiz çalışmada mekaniksel kararsızlık ve düşük akı değerlerinin önüne geçebilmek, akseptör faz çözeltisindeki pH değişimlerini önleyebilmek amacıyla membran yapısını GO kullanarak modifiye ettiğimiz GO/PIM ile PIM'e ait geçirgenlik değerleri Şekil 33'de sunulmaktadır. Her iki farklı membran yapısı içinde pH 5,5 akseptör faz değeri optimum olmakla beraber GO/PIM'e ait geçirgenlik değerinin daha yüksek olduğu grafikten görülmektedir. Grafikteki diğer pH değerleri incelendiğinde burada önemli bir konuya vurgu yapılması gereklidir. PIM ile gerçekleştirilen deneyler bizlere dar bir pH aralığında çalışma fırsatı sunarken GO/PIM ile gerçekleştirilen deneylerde ise geniş bir pH aralığında çalışabileceği görülmektedir. Modifiye edilmemiş polimer içerikli membran deneylerinde pH değerlerinde yaşanabilecek değişiklikler akı ve geçirgenlik değerlerinde kayda değer düşüşler görülmektedir. Fakat GO/PIM bizlere daha geniş bir pH aralığında çalışma fırsatı sunmaktadır. Modifiye edilen membranın özellikle büyük ölçekli uygulamalardaki kullanımlarında bu durum işletme, proses ve ekonomik olarak büyük avantajlar sağlayacaktır.

4.13 Modifiye GO/PIM Transportuna Sıcaklığın Etkisi

Cr(VI) metal katyonunun GO/PIM boyunca transport deneylerinde farklı sıcaklıklarda (288 K, 293 K, 298 K, 303 K, 308 K ve 313 K) deneyler için elde edilen kinetik veriler Tablo 19'da verilmiştir. Transport deneyleri sonucunda elde edilen verilere bakıldığında sıcaklığın değiştirilmesi ile transport hızlarında önemli değişiklikler olmaktadır. Transport işlemi meydana gelen kompleksleşme reaksiyonunun yüksek sıcaklıklarda daha kolay gerçekleştiği ve optimum transport süresinin artan sıcaklıkla paralel olarak 9 saatten 6 saate kadar düştüğü ve transport hızının arttığı görülmüştür. Ayrıca membranın grafen oksit ile modifiyesinden sonra ilk dönemde elde ettiğimiz PIM deneylerindeki sıcaklık verileri ile karşılaştırıldığında sıcaklık artışına ek olarak kinetik verilerin daha da arttığı görülmektedir. Bu da membranın nano malzemeler ile modifiye edilmesinin membrana mekaniksel ve termal dayanıklılık kazandırdığının kanıtıdır.

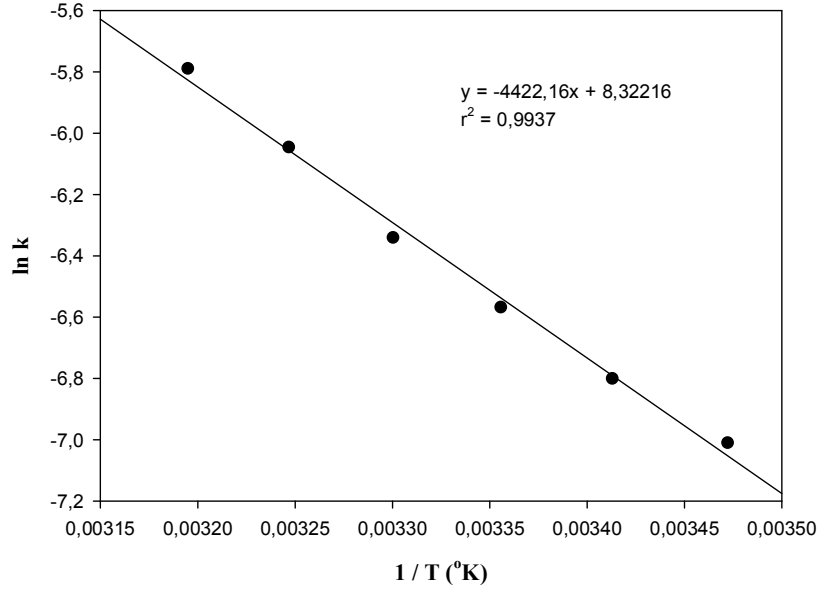
Tablo 19: Modifiye GO/PIM transportuna sıcaklık etkisi

| Sıcaklık | $k \times 10^4$ (s^{-1}) | $P \times 10^6$ (m/s) | $J \times 10^6$ (mol/m ² .s) | RF (%) | Transport Süresi (saat) |
|----------|---------------------------------|--------------------------|--|--------|----------------------------|
| 288 | 0,902 | 4,470 | 0,894 | 39,313 | 6 |
| 293 | 1,113 | 5,516 | 1,103 | 80,250 | 6 |
| 298 | 1,404 | 6,960 | 1,392 | 94,875 | 6 |
| 303 | 1,763 | 8,737 | 1,747 | 94,625 | 6 |
| 308 | 2,368 | 11,736 | 2,347 | 98,063 | 6 |
| 313 | 3,060 | 15,167 | 3,033 | 99,938 | 6 |

Donor faz: $2 \times 10^{-4} M K_2Cr_2O_7$ 0,1M HCl'de, membran bileşimi: 2.25 mL 2-NPOE /1 g CTA, 0.8M taşıyıcı, %1 GO, Akseptör faz: pH 5,5 Asetik asit/Amonyum asetat tamponu, Karıştırma Hızı: 500 rpm, Sıcaklık 288 - 313 °K

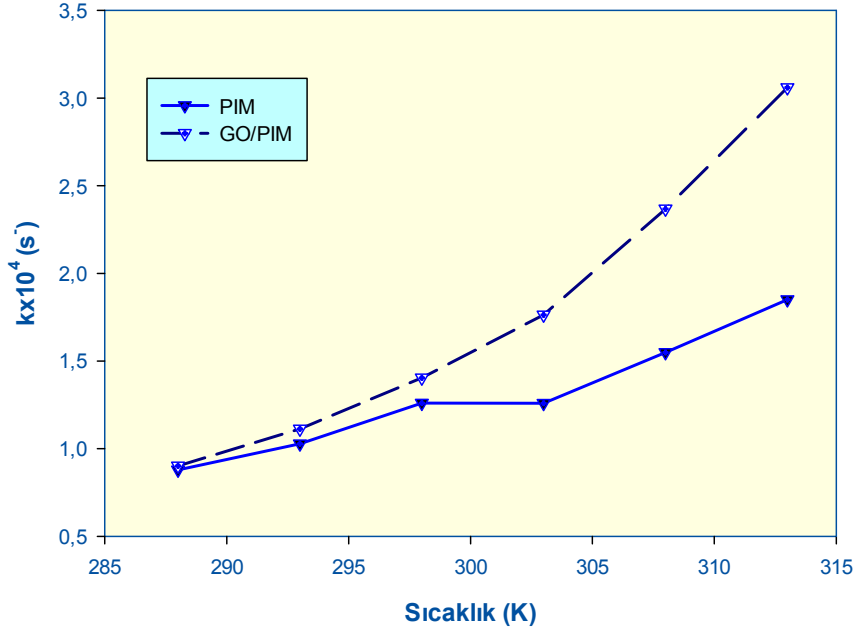
Cr(VI) iyonunun transportu için elde edilen kinetik parametreler üzerine sıcaklığın etkisi, aktivasyon enerjisi değerlerinin hesaplanması açısından oldukça önem taşımaktadır. Arrhenius tarafından verilen denklem aşağıda tanımlanmıştır. Aktivasyon enerjisi (E_a) değerleri, Şekil 34'de çizilen $\ln k$ 'ya karşılık $1/T$ değerlerinin grafiği geçirilerek elde edilen doğrunun eğiminden hesaplanmıştır.

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (4.2)$$



Şekil 34: GO/PIM için Arrhenius Grafiği.

Şekil 34'de çizilen grafikten elde edilen doğruların eğiminden GO/PIM transport prosesi için aktivasyon enerjisi değeri 36,765 kJ/mololarak bulunmuştur. Hız sabitleri üzerine sıcaklığın çok kuvvetli bir etkisi olması yüzünden, difüzyon kontrollü prosesler için aktivasyon enerjisi (E_a) değerleri oldukça düşük, kimyasal kontrollü prosesler için ise oldukça yüksektir. Bu nedenle herhangi bir proses için elde edilen aktivasyon enerjisi (E_a) değerleri, o prosesin kimyasal veya difüzyon yoluyla gerçekleşen bir reaksiyon olduğunu tayin eden hız-kontrol basamağıdır. Literatürde de belirtildiği gibi, difüzyon kontrollü proseslerde aktivasyon enerjisi değerleri 40 kJ/mol'den küçüktür. Gerçekleştirdiğimiz GO/PIM ile Cr(VI) iyonu transport prosesinde elde edilen aktivasyon enerjisi değeri, bu prosesin difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Membranın grafen oksitle modifikasyonu kütle transfer prosesinde herhangi bir değişiklik yapmayıp transport mekanizmasındaki taşınım yönteminin sürekliliğini sağlayıp membranın sadece ve sadece fiziksel özelliklerindeki artışa neden olmaktadır.



Şekil 35:PIM ve GO/PIM için k (hız sabiti)-sıcaklık grafiği

Şekil 35'de PIM ve GO/PIM'e ait altı farklı sıcaklık değerlerinde gerçekleştirilen deneylere ait hız sabiti (k) değerleri sunulmaktadır. Düşük sıcaklıklarda transport hız sabitleri birbirine yakın değerlerde iken sıcaklık arttıkça hız sabiti değerler arasındaki farkın oldukça açıldığı grafikten açıkça görülmektedir. 298 K'nin üzerindeki sıcaklıklarda GO/PIM membranının oldukça yüksek değerler vermesi modifiye edilen membranın termal kararlılığının ne derece de iyileştirildiğine dair bir kanıttır. Artan sıcaklık değerleriyle GO/PIM'in oldukça yüksek hız sabiti ile transport gerçekleştiği görülmektedir. Modifiye membranın yüksek sıcaklıklarda kullanım kolaylığı, uygulanabilirliği ve yüksek geçirgenlik ve akı değerleri önemli bir avantaj sağlamaktadır.

4.14 Modifiye GO/PIM'in Membran Ömrü ve Kararlılık Deneyleri

Geleneksel olarak SLM hazırlama yöntemindeki en önemli zorluklardan biri SLM'nin mekaniksel dayanıklılığıdır ve membran ömrüdür. SLM hazırlığında kullanılan destek maddeleri (membranlar) gözeneklerinde immobilize edilmiş yani tutuklanmış bir organik çözücü içermektedirler. SLM'lerde kapiler kuvvetler veya ara yüzey gerilimi, membran gözenekleri içindeki organik fazın tutuklanmasından sorumludur. Bununla birlikte, bu kuvvetlerin zayıflığı nedeniyle emülsiyon oluşumu veya membran sıvı fazının komşu sulu faz

(lar) a sızmasının bir sonucu olarak çok kolay bir şekilde membran parçalanması meydana gelebilmektedir. Bunun aksine, PIM'lerde, taşıyıcı, plastikleştirici ve temel polimer destek maddesi, muhtemelen zayıf ve spesifik olmayan van der Waals kuvvetleri ve hidrojen bağlama gibi daha güçlü polar etkileşimler içeren ve büyük olasılıkla sekonder bağ şeklinde birbirine bağlıdır. Bu etkileşimler, arayüzey gerilimi veya kapiler kuvvetlerden daha güçlüdürler ve bunun PIM'lere SLM'lerden çok daha fazla kararlılık sağladığı düşünülmektedir ve difüzyon temelli çalışmalarda PIM'lerin SLM'lere göre daha iyi mekaniksel kararlılık, geçirgenlik ve membran ömrü sağladıkları şimdiye kadar gerçekleştirilen çalışmalarda birçok kez tekrarlanmıştır (Nghiem vd. 2006, Almeida vd. 2012). Bu amaçla gerçekleştirdiğimiz çalışmada transport işlemi için gözenekleri organik çözücü ile emdirilmiş bir destekli sıvı membran kullanımının yerine, uçucu bir organik çözücü içinde bileşenlerin çözülmesiyle hazırlanan ve çözücünün buharlaştırılmasıyla moleküler arası kuvvetlerin kombinasyonu ve polimer şeritlerin birleşmesiyle oldukça kararlı, ince bir film çözeltisiyle sonuçlanan homojen bir membran olan polimer içerikli membranlar kullanılmıştır. Ayrıca SLM'de transport prosesinden membranın sadece bir kısmı sorumlu iken PIM'de membranın tamamı iyon transportu için kullanılabilir ve böylece SLM'deki düşük difüzyon katsayıları problemleri çözülebilecektir. Çünkü düşük difüzyon oranları uzun zaman alan transport deneyleriyle sonuçlanmaktadır. Bu amaçla gerçekleştirdiğimiz çalışmada grafen oksit katkı maddesinin ilave edileceği membran türünün seçiminde mekaniksel özellikleri diğer sıvı membranlara göre daha iyi olan polimer içerikli membranların kullanımı özellikle tercih edilmiştir.

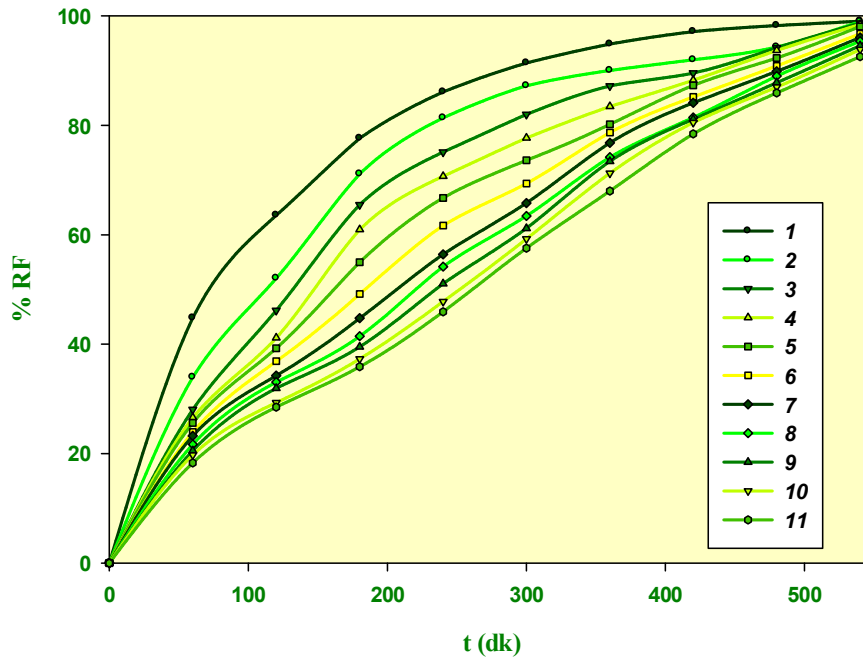
GO/PIM yoluyla gerçekleştirilen transport çalışmalarında sentezlenen membranın dayanıklılığındaki artışı ortaya koymak açısından membran kararlılık deneyleri gerçekleştirilmiştir. İlgili parametre, PIM yoluyla Cr(VI) metal katyonunun transport çalışmalarında kullanılan PIM'lerin ve GO ile modifiye edilmiş PIM'lerin mekaniksel kararlılıkları hakkında ayrıntılı bir çalışma sunmaktadır. Optimum şartların hiç biri değiştirilmeksizin GO/PIM ile Cr(VI) transport deneyleri 11 defa tekrarlanmıştır. Elde edilen bulgular Tablo 20'de verilmektedir. Ayrıca Şekil 36'da tekrar sayısına karşı %RF değerleri grafiği çizilmiştir. Elde edilen sonuçlar membran kararlılığının 11 deneyden sonra bile %93 seviyelerinde geri kazanım faktörüne ulaşması membran kararlılığının en önemli göstergesidir. Bir diğer çizilen grafikte (Şekil 37) ise PIM ve GO/PIM kıyaslanmıştır. Membrana grafen oksit ilavesinden önce elde edilen kinetik verilerde 10 tekrar sonrasında geri kazanım faktörü % 88 iken grafen oksit ilavesinden sonra aynı tekrar sayısında ulaşılan geri kazanım faktöründe önemli bir artış olup, % RF değeri %93'e ulaşmıştır. Elde edilen bu artış membran modifikasyonunun mekaniksel dayanıklılık ve kararlılık üzerindeki önemli

etkisini göstermektedir. Bu durum, endüstriyel ölçekli uygulamalardaki sürdürülebilir proseslerde ekonomik olarak büyük avantaj sağlamaktadır.

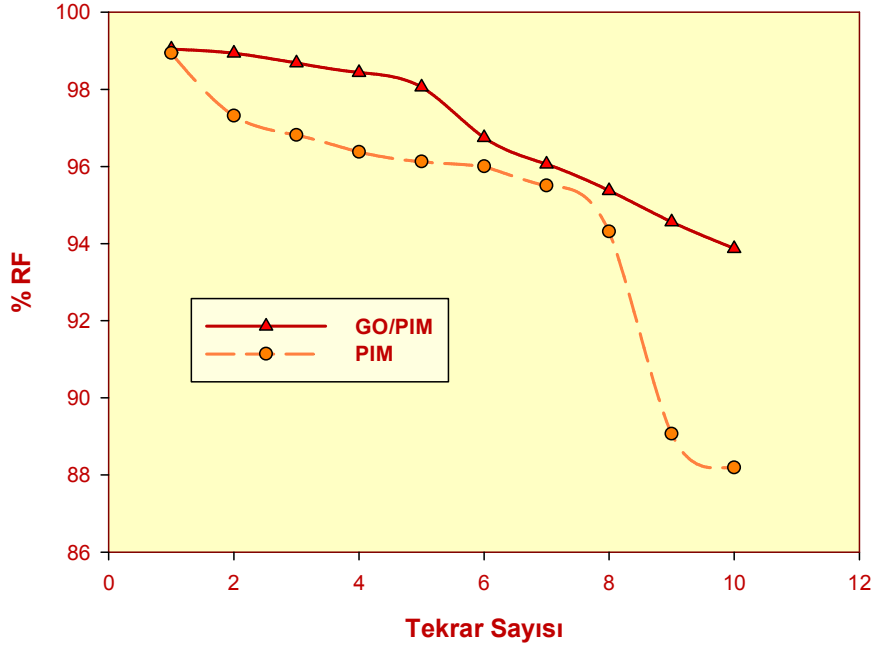
Tablo 20: GO ilavesinin membran kararlılığı üzerine etkisi

| Tekrar Sayısı | $k \times 10^4$ (s^{-1}) | $P \times 10^6$ (m/s) | $J \times 10^6$ (mol/m ² .s) | RF (%) |
|---------------|---------------------------------|--------------------------|--|--------|
| 1 | 1,404 | 6,960 | 1,392 | 99,044 |
| 2 | 1,049 | 5,199 | 1,040 | 98,938 |
| 3 | 0,997 | 4,941 | 0,988 | 98,688 |
| 4 | 0,963 | 4,773 | 0,955 | 98,438 |
| 5 | 0,907 | 4,495 | 0,899 | 98,063 |
| 6 | 0,814 | 4,034 | 0,807 | 96,750 |
| 7 | 0,789 | 3,910 | 0,782 | 96,063 |
| 8 | 0,753 | 3,732 | 0,746 | 95,375 |
| 9 | 0,706 | 3,499 | 0,700 | 94,563 |
| 10 | 0,673 | 3,335 | 0,667 | 93,875 |
| 11 | 0,666 | 3,301 | 0,660 | 92,563 |

Donor faz: 2×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$ 0,1 M HCl'de, membran bileşimi: 2,25 mL 2-NPOE/1 g CTA, 0.8 M taşıyıcı, % 1 GO, Akseptör faz: pH 5,5 Asetik asit/Amonyum asetat tamponu, Karıştırma hızı: 500 rpm, Sıcaklık 298K



Şekil 36: GO/PIM için tekrar sayısına karşı %RF grafiği



Şekil 37:PIM ve GO/PIM için%RF-tekrar sayısı karşılaştırılması

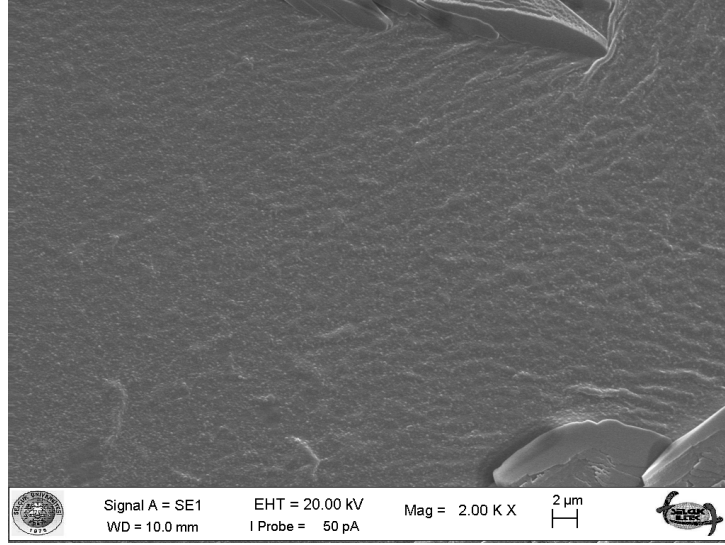
4.15 Membran Yüzey Karakterizasyonu

Güzel hazırlanmış bir PIM şeffaf, ince ve homojen olmalıdır. PIM'lerin önemli bir özelliği de, polimer matrisindeki taşıyıcıların dağılımını belirleyen ve membran transport verimliliğini etkileyen membran bileşenlerinin mikroyapılarıdır. Membran yapılarının aydınlatılması için birçok çalışma gerçekleştirilmiştir ve bu tip membranları içeren çoğu çalışmada bu değerlendirme çıplak gözle veya optik bir mikroskop altında gözlemlenmektedirler. Yine de, bu tür bir değerlendirme oldukça öznel kalmaktadır. Örneğin, SLM'ler mikro gözenekli bir yapıya sahip olsalar da çıplak gözle şeffaf ve homojen görünürler. Bu nedenle, çeşitli membran bileşenlerinin dağılımını ve etkileşimini belirlemek ve sonuçta membran taşıma verimliliğini nasıl etkilediğini değerlendirmek için PIM'lerin morfolojisi ve yapısının aydınlatılması için çeşitli gelişmiş teknikler kullanılmaktadır. Ve bu amaçla membranların morfolojik yapısını açığa kavuşturmak için ciddi sayıda araştırmalar gerçekleştirilmiştir. Membran çalışmalarında odaklanılan temel nokta membran geçirgenlik akı değerlerinde ve transport veriminde yüksek ve seçici değerler elde etmektir. Transport prosesindeki diğer düzenlemelerin yanı sıra (donor ve akseptör faz çözelti bileşenleri, sıcaklık, karıştırma) burada en önemli nokta uygun ve en verimli membran yapısının elde edilmesidir. Hedef nokta bu olunca membranın morfolojik yapısından bahsetmek kaçınılmaz

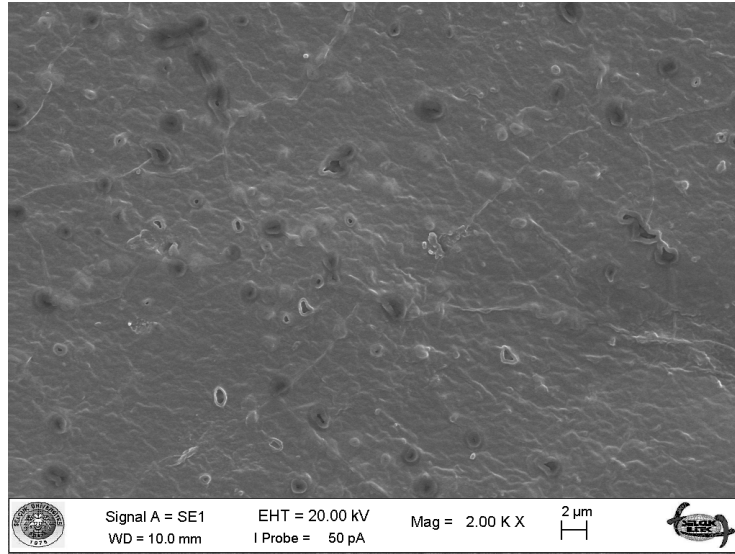
olmuştur. Gerçekleştirilen çalışmalarda çeşitli yüzey karakterizasyon teknikleri kullanılmıştır. Bu teknikler tek başlarına veya diğer tekniklerle birlikte kullanılabilir. Bu teknikler arasında taramalı elektron mikroskobu (SEM), atomik kuvvet mikroskobu (AFM), Fourier Infrared kızılötesi (FTIR) spektroskopisi ve transmisyon kızılötesi haritalama mikroskopisi (TIMM) yer almaktadır (Almeida vd. 2012). Bu teknikler genellikle yüzey morfolojisi çalışmalarında kullanılmakta olup, taşıyıcı ile plastikleştiricinin temel polimer destek maddesi içerisinde nasıl dağıldığı hakkında bilgi vermek için PIM çalışmalarında kullanılmaktadır. Tarama elektron mikroskobu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) çalışmalarda en sık uygulanan ve başvurulan tekniklerdendir. Diğer taraftan, nispeten düşük çözünürlükleri nedeniyle, morfolojik özellikleri nanometre veya daha küçük ölçekte ayırt etmek genellikle zordur. Bu nedenle, çözünürlüğü artırmak için AFM ile SEM teknikleri sıklıkla birlikte çalışılmaktadır. Her iki tekniğin birlikte kullanıldığı çalışmalarda AFM sonuçlarının SEM çalışmalarından elde edilenlerle uyum içerisinde oldukları bildirilmiştir. PIM'ler genellikle cam bir yüzeye döküldüğünden cam tarafındaki membran yüzeyinin morfolojisi, havaya maruz kalmış membran yüzeyinin morfolojisinden oldukça farklı olmaktadır. SEM ve AFM çalışmalarından elde edilen sonuçlar, sürekli olarak polimer bileşiminin membran morfolojisi üzerinde belirgin bir etkiye işaret ettiğini göstermektedir. Araştırmacılarca uygulanan farklı tekniklerde vardır. Bu tekniklerden FTIR, PIM bileşenleri arasındaki etkileşim türünü incelemek ve taşıyıcı ile plastikleştiricinin hangi etkileşimler üzerinden birbirlerine ve polimer destek maddesine bağlandıklarını öğrenmek için kullanılırken, TIMM membran bileşenlerinin dağılım profiline ulaşmak için kullanılmıştır.

Gerçekleştirdiğimiz çalışmada sentezlenen membranın morfolojik yapısının aydınlatılması yukarıda detaylandırılmaya çalışılan tüm bu gerekliliklerden sonra incelenmesi gereken önemli bir parametre olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu amaçla optimum şartlarda hazırlanan 2 ve 10 µm boyutlarında çekilen PIM ve GO/PIM'e ait SEM fotoğrafları aşağıda yer almaktadır.

PIM'e ait SEM görüntüleri (Şekil 38) ile GO'nun modifikasyonu sonrasındaki GO/PIM'e ait SEM görüntüleri (Şekil 39) karşılaştırıldığında GO'nun ilavesiyle yüzey pürüzlüğü artmıştır. Bu farklılık, GO'nun membran yapısındaki temel polimer zincirine bağlandığı yüzeyde meydana gelen farklılık ile açıklanabilir.



Şekil 38: PIM'e ait SEM görüntüsü (2 µm)

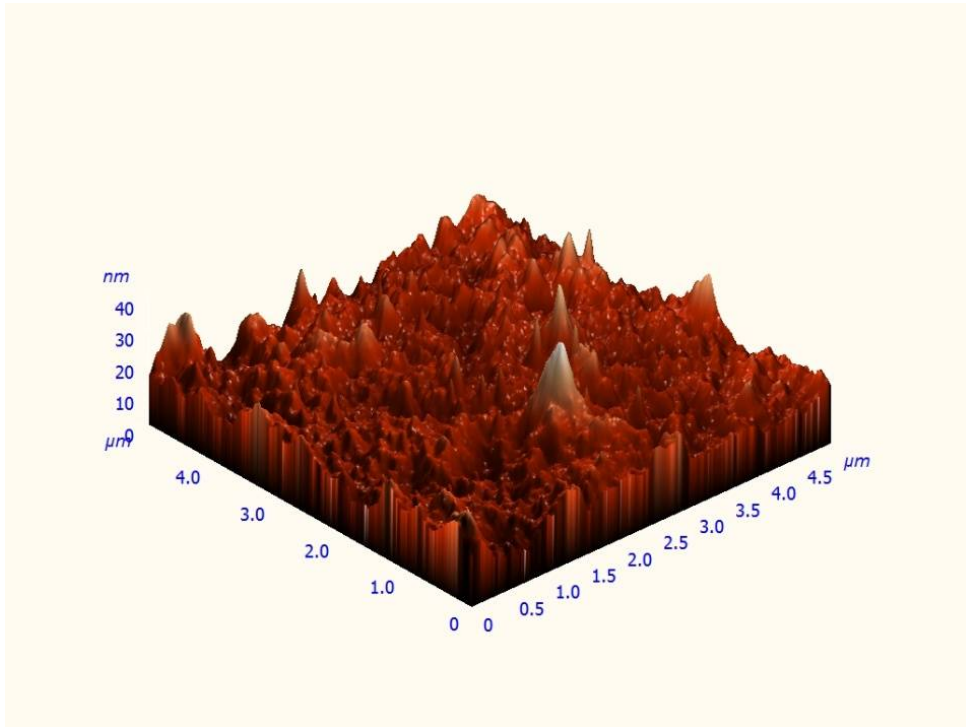


Şekil 39: GO/PIM'e ait SEM görüntüsü (2 µm)

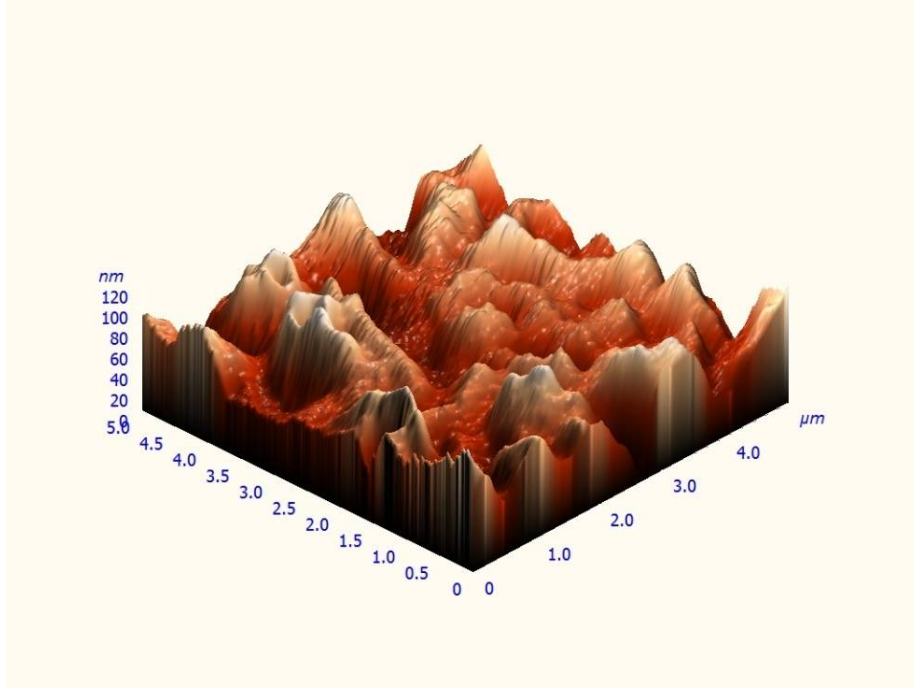
Gerçekleştirdiğimiz çalışmada sentezlenen membranın ve GO ile modifiye edilen membranın morfolojik yapısının aydınlatılması yukarıda detaylandırılmaya çalışılan tüm bu gerekliliklerden sonra incelenmesi gereken önemli bir parametre olarak karşımıza çıkmaktadır. Şekil 40, 41 ve 42, 43'de iki farklı mikron boyutunda çekilmiş sırası ile sentezlediğimiz PIM ve GO/PIM membranlarının AFM görüntüleri yer almaktadır. GO/PIM membranı ile GO içermeyen PIM membranlarının arasında belirgin farklar olduğu açıkça görülmektedir.

PIM'ler genellikle cam bir yüzeye döküldüğünden cam tarafındaki membran yüzeyinin morfolojisi, havaya maruz kalmış membran yüzeyinin morfolojisinden oldukça farklı olmaktadır. Bu sebeple membranların topografik görüntülerinin alınırken membranın cam yüzeye denk gelen tarafından görüntünün alınması daha sağlıklı olmaktadır. Her ne kadar membranlar oda sıcaklığında hazırlansalarda havayla temas halinde olan yüzeyde çözücünün buharlaşma hızında yaşanan farklılık nedeniyle membran topografisi de diğer yüzeyden farklı olacaktır. Transport prosesinde hedef metal iyonlarının taşınımında membranın her iki yüzeyi de aktiftir. Topografik görüntülerin alınmasında cam yüzeye denk gelen görüntünün daha iyi sonuç vermesi sadece ve sadece membran çözücüsünün buharlaşma hızı ile ilgilidir ve transport verimine herhangi bir etkisi söz konusu değildir.

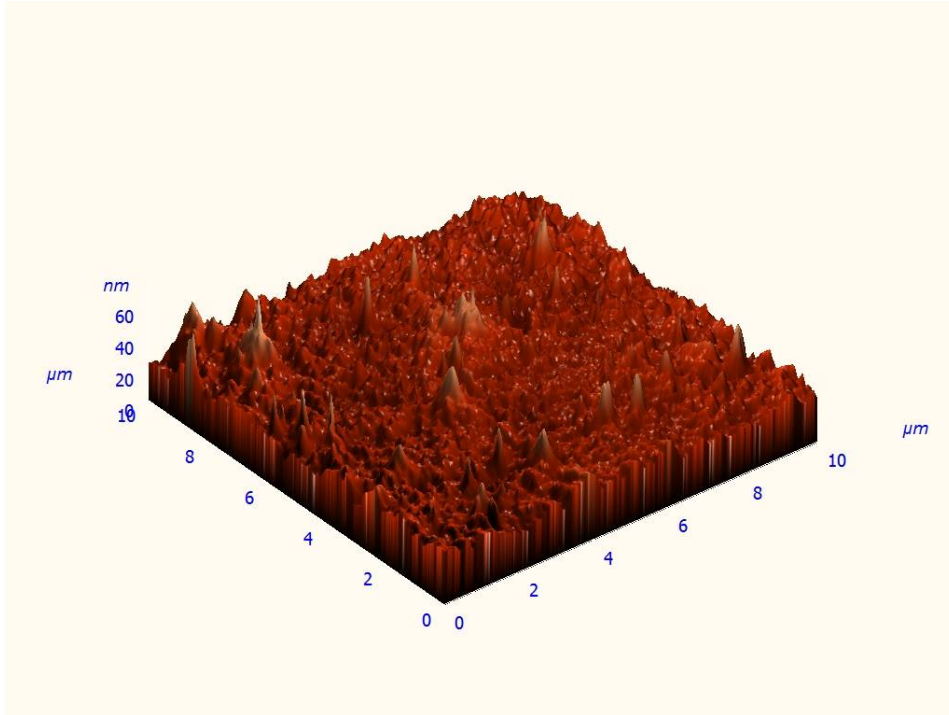
Grafen oksit içermeyen membran ile GO/PIM membranın görüntüsü karşılaştırıldığında GO içeren membranın daha pürüzlü bir yüzeye sahip olduğu açıkça ortadadır. GO ile modifiye edilen membranın yüzey topografik görüntüsündeki girintilerin genişlemesi ve büyümesi grafen oksitin membran ana bileşimindeki polimer zincirine taşıyıcıya iyi bir şekilde bağlandığı ve GO/PIM ile gerçekleştirilen deneylerdeki artan geçirgenlik ve akı değerlerinin muhtemel sebebi olabileceği düşüncesindeyiz.



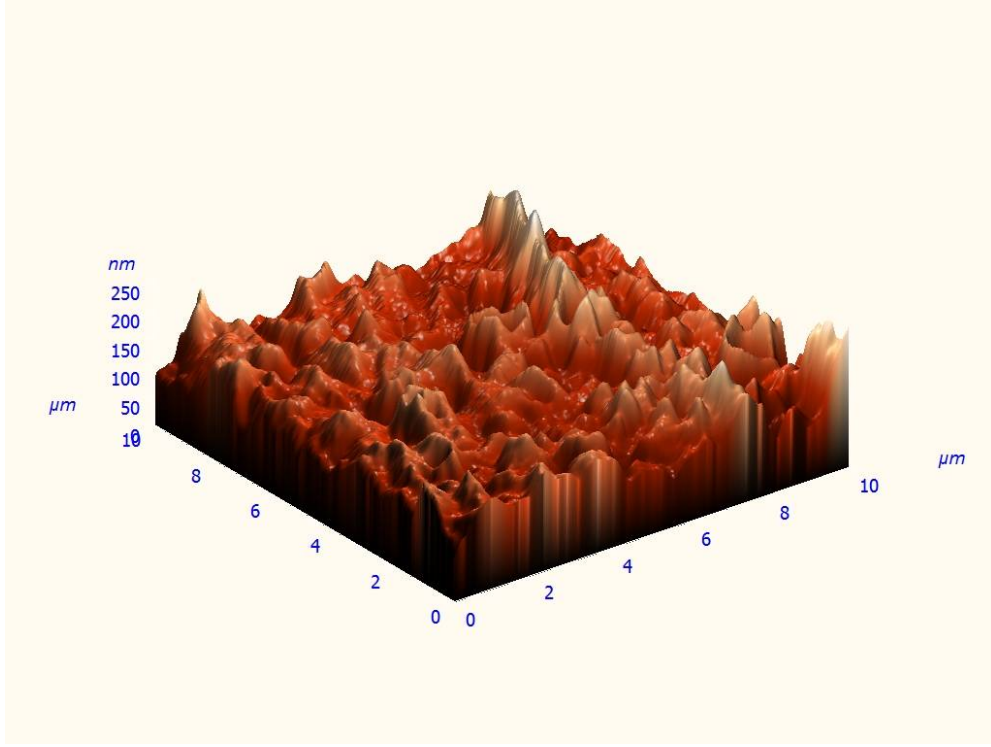
Şekil 40: PIM'e ait AFM görüntüsü (5 μ m)



Şekil 41: GO/PIM'e ait AFM görüntüsü (5μm)



Şekil 42: PIM'e ait AFM görüntüsü (10μm)



Şekil 43: GO/PIM'e ait AFM görüntüsü (10 μ m)

4.16 Kromat Kaplama Suyundan Cr(VI)'nın Uzaklaştırılması

Çevresel uygulamalarda ya da gerçek numunelerin analizinde, hedef metal iyonlarının konsantrasyonu oldukça düşüktür ve bu iyonların makul derecede yüksek bir seçicilikleri için etkili bir önderiştirme işleminin ya da zenginleştirmenin yapılması gereklidir. Hedef metal iyonlarının seçicilikleri genellikle düşük olup seçiciliği arttırmak için çoğu kez ekstraksiyon aşamalarına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu yüzden seçicilik PIM'lerin uygulamalarında birçok nedenden dolayı önemli bir konu olarak karşımıza çıkmaktadır. PIM'lerin sentez aşamasındaki tasarımın esnekliği, diğer membran ekstraksiyon sistemlerinde mevcut değildir. Gerçekleştirilen SLM ve PIM literatüründeki mevcut veriler, diğer membran ekstraksiyon işlemlerinin, çözücü ekstraksiyonuna kıyasla belirgin bir şekilde daha yüksek bir seçicilik sağlayabildiği açıkça ortadadır. Gerçekleştirilen çalışmalarda seçiciliğin, kullanılan taşıyıcılarla aynı kompleksleştirme mekanizmalarını içeren metal iyonları arasındaki seçicilikle sınırlı olduğu gözlemlenmektedir. PIM'lerle gerçekleştirilen çalışmalarda gözlemlenen yüksek seçiciliğin muhtemelen kompleksleşme kinetiklerindeki farklılıklara atfedilebileceği ileri sürülmektedir. Bu noktada PIM sentezlenme aşamasında kullanılacak olan taşıyıcının varlığından söz etmek kaçınılmaz olmaktadır. Makrosiklik ve

makromoleküler taşıyıcıları kullanarak önemli miktarda PIM çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu taşıyıcıları seçmenin başlıca nedeni, metal iyonlarına karşı yüksek kompleks seçiciliklerinin olmasıdır. Yapılarının hedef metal iyonuna uyarlanabilmesi ve sulu çözeltilerde düşük çözünürlük sergilemeleri nedeniyle, büyük ilgi görmektedirler. Kaliksarenler, yapıları farklı konuk moleküllerin yerleşebileceği boşluklara sahip olduğundan, hem katı fazda hem de çözeltide katyon, anyon ve nötral bileşiklerle kompleks yapma özelliğine sahiptirler. Bu nedenle molekül ve iyon taşıyıcı olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Asfari vd. 2001). Bu makrosiklik bileşiklerin endo- ve ekzo- tipinde ağır metal kompleksleri görülmektedir. Kompleks kararlılıklarının ve seçiciliklerinin sağlanması için halka boşluğunun hedef metal katyonunu taşıyabilecek yeterli büyüklükte olması gerekir ve ligantta yeterli sayıda donör atom bulunmalıdır. Yapısında amino ve imin grubu bulunduran bileşiklerin dikromat anyonu için iyi birer ekstraktant oldukları literatürdeki çalışmalardan bilinmektedir (Tabakci vd. 2012, Memon vd. 2004, Sap 2009). Kaya vd. (2014), bu amaçla sentezledikleri kaliks[4]arenin alkil amin türevleri ile dikromat anyonu arasında yapılan sıvı-sıvı ekstraksiyon çalışmalarında, özellikle asidik ortamdaki taşıyıcı olarak kullandıkları bileşiklerin iyi birer ekstraktant olduğu belirtmektedir. Kaliksaren amin türevleri asidik ortamda, N atomu bulundurduğu için kolayca protonlanabilmekte ve dikromat anyonunun taşınmasında hayati rol oynamaktadırlar. İşte bu sebeple gerçekleştirdiğimiz GO/PIM deneylerinde PIM'in sentez aşamasında taşıyıcı olarak Cr(VI) metal katyonuna karşı seçiciliği oldukça bilinen kaliks[4]aren türevi taşıyıcı kullanılmıştır.

Tablo 21: Kromat kaplama suyundan Cr(VI)'nin seçimli olarak transportu

| Kromat Kaplama Suyunda Bulunan Metal İyonlar | Başlangıç Konsantrasyonu (ppm) | PIM (%)RF | GO/PIM (%)RF |
|--|--------------------------------|-----------|--------------|
| Cr(VI) | 12,5 | 82,45 | 96,83 |
| Fe (III) | 0,23 | <1 | <1 |
| Ni (II) | 1,30 | <1 | <1 |
| Pb (II) | 0,09 | <1 | <1 |

Donor faz: 0,1M HCl'de 1/10000 kez seyreltilmiş kromat kaplama banyo suyu, membran bileşimi: 2,25 mL 2-NPOE/1 g CTA, 0.8 M taşıyıcı, % 1 GO, Akseptör faz: pH 5,5 Asetik asit/Amonyum asetat tamponu, Karıştırma hızı: 500 rpm, Sıcaklık 298K.

Çalışmamızda taşıyıcı olarak kullanılan kaliks[4]aren türevleri iki amino grubu içermektedir. Transport prosesinde membran/sulu faz arayüzeyinde metal iyonu ve kaliks[4]aren taşıyıcısı arasında oluşan iyon çifti kompleksi metal iyonunun membrandan taşınmasını kolaylaştırmaktadır (Nghiem vd. 2006). Kaliks[4]aren türevi taşıyıcısının Cr(VI)

iyonuna karşı olan seçiciliğini araştırmak amacıyla, gerçekleştirilen çalışmada donör faz çözeltisinde bulunan Fe(III), Ni(II) ve Pb(II) metal iyonlarının varlığında deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, GO/PIM'in ve kaliks[4]aren taşıyıcısının Cr(VI)'yave gerçek numunelere karşı seçiciliğinin ve uygulanabilirliğinin anlaşılması için kromat kaplama banyo suyuyla deneyler gerçekleştirilmiştir. Banyo suyu, Denizli'de bulunan One Nikelaj firmasından sağlanmıştır. Cr(VI)'nin transportu için, gerçek numune, 0.1M HCl ile 10000 kez seyreltilerek donör faz çözeltisi olarak kullanılmak üzere GO/PIM hücrelerine yerleştirilmiştir. Diğer deneysel koşullarda optimum olarak elde edilen şartlar sabit alınmıştır. (membran bileşimi, 2,25 mL 2-NPOE/1 g CTA, 0,8 M taşıyıcısı, akseptör fazda pH 5,5 Asetik asit/Amonyum asetat tampon çözeltisi, karıştırma hızı 500 rpm, sıcaklık 298 K)

Seyreltilmiş kromat kaplama banyo su numunesinin içeriği AAS (Perkin Elmer Model AAnalyst 200) cihazı ile analiz edilmiştir. Elde edilen değerler Tablo 21'de sunulmaktadır. Grafen oksit ile modifiye edilmeden önce gerçekleştirilen deney sonucuna bakıldığında % 82,45 geri kazanım değeri ile taşınım gerçekleşirken modifiye GO/PIM ile gerçekleşen tranport işlemi sonucunda Cr(VI), % 96,83'lük bir geri kazanım değeri ile Fe(III), Ni(II) ve Pb(II) metallerinin varlığında başarılı bir şekilde donör faz sulu çözeltisinden akseptör faz sulu çözeltisine taşınmıştır. Bir önceki parametrelerde sentetik numunelerle gerçekleştirdiğimiz PIM ve GO/PIM deneylerinden elde edilen sıcaklık, geçirgenlik gibi kinetik veriler kıyaslandığında kinetik verilerde gözle görülür bir bir artış gözlemlenirken geri kazanım değerlerinde büyük bir artış yaşanmamıştı ve bu durum bize grafen oksitin membran mekaniksel özelliklerini oldukça etkilediğine dair bir kanıt sunmaktadır. Fakat her iki membran türünün kullanıldığı (PIM ve GO/PIM) gerçek numune ile gerçekleştirilen deneylerde görülmüştür ki membranın GO ile modifikasyonu sadece kinetik verilerdeki artışla değil aynı zamanda da geri kazanım değerlerindeki artışa da sebep olmuştur. Diğer metallerin RF değerlerinden anlaşılacağı üzere, taşıyıcı olarak kullandığımız kaliks[4]aren türevi, Cr(VI) metal katyonuna büyük bir seçicilik sergilemiştir. Taşıyıcı olarak kullandığımız ligand madde sadece Cr(VI)'ya karşı seçicilik göstermiştir ve bu durum GO/PIM çalışmalarında karşımıza büyük bir avantaj olarak ortaya çıkmaktadır. Sonuç olarak, GO/PIM prosesi, birçok büyük ölçekli uygulamalar için oldukça ucuz ve pratiktir ve bizlere gerçek numunelerle kullanım avantajı sunmaktadır.

5. TARTIŞMA/SONUÇ

Günümüzde içme/endüstriyel su arıtımı için uygun ve ekonomik bir proses membran teknolojisi olmakla birlikte, membran teknolojisinin etkinliğine, verimliliğine ve özellikle maliyetine etki eden en önemli problem membranın mekanik kararlılığı ve yüzeyinin kirlenmesidir. Dolayısı ile membrana mekanik kararlılık kazandırmak ve yüzeyinde kirlilik bırakmayan veya kirliliği minimize edilen membranların geliştirilmesine yönelik pek çok çalışma yapılmaktadır. Bu olumsuz özellikleri gidermek için nanomalzeme katkılı membranların geliştirilmesine yönelik çalışmalar yoğunlaşmıştır. Bu nanomalzemelerden CNT'lerin polimer matriks içerisine katılması ile membranların mekanik kararlılıklarının, yüksek geçirgenlik ve dirençlerinin artması yanında biyokirlenmeye karşı da etkin olmaları, membranlara fotokatalik (TiO₂) nanoparçacıkların ilavesi ile membran yüzeyinde kirleticilerin parçalanmasını kataliz etmesi ve membranların reaktif özelliği kazandırılarak yüzey kirliliği kontrol edilmesine yönelik çalışmalar yoğunluk kazanmıştır.

Fonksiyonel nanomalzemelerin membran içerisinde dağıtılması, membran geçirgenliğini, kirlenme direncini, mekanik ve termal dayanıklılığını geliştirmenin yanında kirlenici maddelerin ve kendi kendine temizleme gibi yeni fonksiyonlar kazandırılabilmesiyle gerçekleştirilebilmektedir. Yeni nesil karbon nanomalzemelerden grafen oksit (GO) olağanüstü özellikleri nedeni ile membran filtrasyonu işleminde GO'nin katkı maddesi olarak kullanımı ve yeni uygulama alanları için yapılan araştırmalar sonucunda, bu teknolojinin ileri seviyede geliştirilmesi için oldukça büyük fırsatlar ve olasılıklar sunmaktadır. Özellikle GO'nin yeni nesil su arıtım teknolojileri için oldukça cazip ve uygun yaklaşımlar olarak yenilikçi yöntemlerin kullanımına ihtiyaç bulunmaktadır. Endüstriyel suyun arıtımı, atık suyun geri dönüşümü ve tekrar kullanılabilmesi için oldukça farklı tip membranlar kullanılmaktadır. Su arıtımı uygulamalarında kullanılacak membran geçirgenliğinde önemli olan akışın artırılması ve membran yüzey kirliliğinin minimize edilmesidir. Membran proseslerinde bu sorunları gidermek amacı ile nanomalzemelerin membran üretiminde kullanımı ile membran karakteristik özelliğinin artırılması sağlanmaktadır. Bu nedenle, membran yüzeyinde kirliliğin önlenmesi, antimikrobiyal özelliklerinin sağlanması, membran seçiciliğinin ve akış özelliğinin artırılması için membran hazırlama işlemlerinde nanomalzemeler kullanılarak membran gözenek boyutunun kontrolü (pH ve sıcaklığın değişimi ile büzülme/büyüme gibi) sağlanmaktadır. Membranlarda nanomalzemelerin kullanımı sayesinde, membran mekanik kararlılığının artması, membran yüzey kirliliğinin azalması ile enerji maliyetlerinin düşürülmesi,

membran temizleme ve rejenarasyon işlemlerinde sarf kimyasalların kullanımının azalması vb etkiler ile işletim maliyeti azalmış olacaktır.

Bu amaçla Cr(VI) gibi toksik kirleticilerin kaplama banyo sularından uzaklaştırılmasına ve membran teknolojilerinin geliştirilmesine yönelik grafen oksit ile modifiye edilmiş polimerik içerikli membranların hazırlanmasıyla mekaniksel olarak kararlı, yüksek geçirgenli ve kirlenmeye karşı membran aktif tabakası minimize edilmiş nanogüçlendirilmiş membranların geliştirilmesi gerçekleştirdiğimiz projemizin bilimsel niteliğini ve özgünlüğünü oluşturmaktadır.

Gerçekleştirdiğimiz araştırmada membran yapısına ilave edilen grafen oksit, mevcut reaksiyon hız sabiti, geçirgenlik, akı ve geri dönüşüm faktörü değerlerine etki ederek verilerde gözle görülür bir artışa neden olmuştur. Artan plastikleştirici kullanımı membranın esnekliğini (yani polimer destek maddesinin camsı geçiş sıcaklığına etki ederek) ve deneysel süreçteki kullanım kolaylığını artırmıştır. Modifiye membranla elde edilen bu özellikler endüstriyel uygulamalar için büyük bir avantaj ve üstünlük sağlamaktadır.

Ayrıca, PIM ile gerçekleştirilen deneyler bizlere dar bir pH aralığında çalışma fırsatı sunarken GO/PIM ile gerçekleştirilen deneylerde ise geniş bir pH aralığında çalışabileceği görülmektedir. Modifiye edilmemiş polimer içerikli membran deneylerinde pH değerlerinde yaşanabilecek değişiklikler akı ve geçirgenlik değerlerinde kayda değer düşüşler görülmektedir. Fakat GO/PIM bizlere daha geniş bir pH aralığında çalışma fırsatı sunmaktadır. Modifiye edilen membranın özellikle büyük ölçekli uygulamalardaki kullanımlarında bu durum işletme, proses ve ekonomik olarak büyük avantajlar sağlayacaktır.

Bununla birlikte düşük sıcaklıklarda transport hız sabitleri birbirine yakın değerlerde iken sıcaklığın artmasıyla hız sabiti değerleri arasındaki farkın oldukça açıldığı gerçekleştirilen deneylerle ortaya konulmuştur. Oda sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda GO/PIM membranının oldukça yüksek değerler vermesi modifiye edilen membranın termal kararlılığının ne derece de iyileştirildiğine dair bir kanıttır. Artan sıcaklık değerleriyle GO/PIM'in oldukça yüksek hız sabiti ile transport gerçekleştiği görülmektedir. Modifiye membranın yüksek sıcaklıklarda kullanım kolaylığı, uygulanabilirliği ve yüksek geçirgenlik ve akı değerleri önemli bir avantaj sağlamaktadır.

Nanomalzemelerin en önemli avantajları, yüksek spesifik yüzey alanı, sorpsiyon konumları, kısa parçacık içi difüzyon aralığı ve kontrol edilebilir gözenek boyutu özelliği imkanı sunmalarıdır. Projede kullandığımız, çok katmanlı grafen oksit membranların mekanik kararlılıklarının ve dirençlerinin artması ile yeni nesil membranların yakın gelecekte



ülkümüzde üretilebilir hale gelmesine ve bu membranların endüstriyel uygulamalarda kullanılabilirliğine yönelik bir araştırmadır.

KAYNAKLAR

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

Arous, O., Kerdjoudj, H. and Seta, P. 2004. "Comparison of carrier-facilitated silver (I) and copper (II) ions transport mechanisms in a supported liquid membrane and in a plasticized cellulose triacetate membrane", *J. Membr. Sci.*, 241(2), 177-185.

Asfavi, Z., Bohmer, V., Harrowfield, M.M.B. and Vicens, J. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, (2001).

Berk, V., 2004. "Yüzey işlemler teknolojileri, dekoratif ve sert krom kaplama tekniği" <http://teknokaplama.com/teknikbilgi/yuzeyislemlerteknolojileri.pdf>, Son erişim tarihi 09 Temmuz 2017.

Cattrall, R. W. 1997. *Chemical Sensors*. Oxford Science Publications: Oxford, U.K.

Danesi, P. R., 1984. "Separation of metal species by supported liquid membrane", *Separation Science and Technology*, 19, 857-894.

Gardner, J.S., Walker, J.O. and Lamb, J.D. 2004. "Permeability and durability effects of cellulose polymer variation in polymer inclusion membranes", *J. Membr. Sci.*, 229(1-2), 87-93.

Gherasim, C. V. and Bourceanu, C., 2013. "Removal of chromium(VI) from aqueous solutions using a polyvinyl-chloride inclusion membrane: Experimental study and modeling", *Chemical Engineering Journal*, 220, 24-34.

Gherrou, A., Kerdjoudj, H., Molinari, R. and Seta, P. 2005. "Preparation and characterization of polymeric plasticized membranes (PPM) embedding a crown ether carrier application to copper ions transport", *Mater. Sci. Eng. C*, 25(4), 436-443.

Gherrou, A., Kerdjoudj, H., Molinari, R., Seta, P. and Drioli, E. 2004. "Fixed sites plasticized cellulose triacetate membranes containing crown ethers for silver(I), copper(II) and gold(III) ions transport", *J. Membr. Sci.*, 228(2), 149-157.

Gonciaruk A., Althumayri K., Harrison W. J., Budd P. M., Siperstein F. R., 2015. "PIM-1/graphane composite: A combined experimental and molecular simulation study" *Microporous and Mesoporous Materials*, 209, 126-134.

Guo, L., Liu, Y. H., Zhang, C., and Chen, J. 2011. "Preparation of PVDF-based polymer inclusion membrane using ionic liquid plasticizer and Cyphos IL 104 carrier for Cr(VI) transport", *J. Membr. Sci.*, 372, 314-321.

Hummers, W.S. and Offeman, R.E. 1958. "Preparation of Graphitic Oxide", *Journal of The American Chemical Society*, 80, 1339.



İlve Kimya “Yüzey işlem teknolojileri, Alüminyum kromat ve uygulamaları”
<http://www.ilve.com.tr/yislem/sari-kromat.html> Son erişim tarihi 09 Temmuz 2017.

Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., Timur, S., 2006. 136 Metallerin Çevresel Etkileri, İ.T.Ü, TÜRKİYE, http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi136/d136_4753.pdf.

Kaya, A., Onac, C., Alpoguz, H.K., Agarval, S., Gupta, V.K., Atar, N., Yilmaz, A. 2016. “Reduced graphene oxide based a novel polymer inclusion membrane: Transport studies of Cr (VI)”, *Journal of Molecular Liquids* 219, 1124-1130.

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

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

Kaya, A., Onac, C., Alpoguz, H.K. 2016. “A novel electro-driven membrane for removal of chromium ions using polymer inclusion membrane under constant D.C. electric current”, *J. Hazard. Mater.*, 317, 1-7.

Kaya, A., Onac, C., Surucu, A., Karapinar, E., Alpoguz, H.K., Tabakci, B., 2014. “Preparation of CTA-based polymer inclusion membrane using calix[4]arene derivative as a carrier for Cr(VI) transport”, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, 79, 103-111.

Kebiche-Senhadj, O., Tingry, S., Seta, P., and Benamor, M. 2010. “Selective extraction of Cr(VI) over metallic species by polymer inclusion membrane (PIM) using anion (Aliquat 336) as carrier”, *Desalination*, 258, 59-65.

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

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

Kozłowski, C.A. and Walkowiak, W. 2005. “Applicability of liquid membranes in chromium(VI) transport with amines as ion carriers”, *J. Membr. Sci.*, 226(1-2), 143-150.

Lamb, J. D., West, J. N., Shaha, D. P. and Johnson, J. C. 2010. “An evaluation of polymer inclusion membrane performance in facilitated transport with sequential membrane reconstitution”, *J. Membr. Sci.*, 365, 256-259.

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

Lee, S.C., Lamb, J.D., Cai, M. and Davis, J.T. 2001. “Cs⁺ and Ba²⁺ selective transport by a novel self-assembled isoguanosine ionophore through polymer inclusion and bulk liquid membranes”, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.*, 40(1/2), 51-57.



- Memon, S., Yilmaz, A., Roundhill, D.M. and Yilmaz, M. 2004. "Synthesis of polymeric calix[4]arene dinitrile and diamino-derivatives: Exploration of their extraction properties towards dichromate anion", *J. Macromol. Sci. Part. A*, 41(4), 433-447.
- Nghiem, L. D., Mornane, P., Potter, I. D., Perera, J. M., Cattrall, R. W. and Kolev, S. D. 2006. "Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs)", *J. Membr. Sci.*, 281, 7-41.
- Nowak, L., Regel-Rosocka, M., Marszalkowska, B. and Wisniewski, M. 2010. "Removal of Zn(II) from chloride acidic solutions with hydrophobic quaternary salts", *Polish J. Chem. Techn.*, 12, 24-28.
- Onac, C., Alpoguz, H.K., Akceylan, E. and Yilmaz, M. 2013. "Facilitated transport of Cr(VI) through polymer inclusion membrane system containing calix[4]arene derivative as carrier agent", *J. Macromol. Sci. Part. A*, 50(10), 1013-1021.
- Pabby, A.K., Rizvi, S.S. H. and Sastre, A. M. 2015. "Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications" CRC Press Taylo & Francis Group, Boca Raton London, New York.
- Pereira, N., St John, A., Cattrall, R. W., Perera, J. M. and Kolev, S. D. 2009. "Influence of the composition of polymer inclusion membranes on their homogeneity and flexibility", *Desalination*, 236, 327-333.
- Sap, A. 2009. "Bazı kaliks[4]aren bazlıdikromat anyon reseptörlerinin sentezi ve karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Sugiura, M., Kikkawa, M. and Urita, S. 1989. "Carrier-mediated transport of rare earth ions through cellulose triacetate membranes", *J. Membr. Sci.*, 42(1/2), 47-55.
- Tabakci, M., Tabakci, B. and Beduk, A.D. 2012. "Synthesis and application of an efficient calix[4]arene-based anion receptor bearing imidazole groups for Cr(VI) anionic species", *Tetrahedron*, 68, 4182-4186.
- Weng, C.H., Lin, Y.T., Lin, T.Y., Kao, C.M. 2007. "Enhancement of electrokinetic remediation of hyper-Cr(VI)contaminated clay by zero-valent iron", *Journal of Hazardous Materials*, 149, 292-302.
- Wionczyk, B., Apostoluk, W., Prochaska, K. and Kozłowski, C. 2001. "Properties of 4-(1-n-tridecyl)pyridine N-oxide in the extraction and polymer inclusion membrane transport of Cr(VI)", *Anal. Chim. Acta*, 428(1), 89-101.
- Yilmaz, A., Kaya, A., Alpoguz, H. K., Ersoz, E. and Yilmaz, M. 2008. "Kinetic analysis of chromium (VI) ions transport through a bulk liquid membrane containing p-tert-butylcalix[4]arene dioxaoctylamide derivative", *Separation and Purification Technology*, 59, 1-8.
- Zhang, L. J. L., Cattrall, R. W. and Kolev, S. D. 2011. "The use of a polymer inclusion membrane in flow injection analysis for the on-line separation and determination of zinc", *Talanta*, 84, 1278-1283.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

| | |
|---|--|
| Proje Yürütücüsü: | Dr. AHMET KAYA |
| Proje No: | 115Y109 |
| Proje Başlığı: | Kromat Kaplama Banyo Suyundan Cr(VI)' Nın Grafen Oksit Modifiye Edilmiş Polimer İçerikli Membran Yoluyla Uzaklaştırılması |
| Proje Türü: | 3001 - Başlangıç AR-GE |
| Proje Süresi: | 24 |
| Araştırmacılar: | NECİP ATAR, HAMZA KORKMAZ ALPOĞUZ |
| Danışmanlar: | |
| Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: | PAMUKKALE Ü. FEN-EDEBİYAT F. KİMYA B. |
| Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: | 15/07/2015 - 15/07/2017 |
| Onaylanan Bütçe: | 97350.0 |
| Harcanan Bütçe: | 54495.31 |
| Öz: | <p>Gerçekleştirdiğimiz proje ile; kaplama sanayinde kromatlama prosesinde kullanılan ve çevre için oldukça toksik bir özelliğe sahip olan Cr(VI), kromat kaplama suyundan mekanik özellikleri ve geçirgenliği grafen oksit modifiye edilerek artırılmış polimer içerikli membran (GO/PIM) kullanılarak uzaklaştırılmıştır. Öncelikli olarak polimer içerikli membranın çalışma şartları optimize edilerek deneyler gerçekleştirilmiş daha sonrada grafen oksit ilave edilerek modifiye edilen membranla (GO/PIM) deneyler yapılarak her iki durum için kıyaslamalar ortaya konmuştur. Sentezlenen GO/PIM'in membran performansı ve yapısal kararlılığı incelenmiş ve kromat kaplama sularından Cr(VI) iyonlarının arıtımı için oldukça seçici ve % 96.83 gibi yüksek bir geri kazanım değeri elde edilmiştir.</p> <p>Gerçekleştirdiğimiz araştırmada membran yapısına ilave edilen grafen oksit, mevcut reaksiyon hız sabiti, geçirgenlik, akı ve geri dönüşüm faktörü değerlerine etki ederek verilerde gözle görülür bir artışa neden olmuştur. Modifiye edilmemiş polimer içerikli membran deneylerinde pH değerlerinde yaşanabilecek değişiklikler akı ve geçirgenlik değerlerinde kayda değer düşüşler gösterirken GO/PIM bizlere daha geniş bir pH aralığında çalışma fırsatı sunmaktadır. Modifiye membranın yüksek sıcaklıklarda kullanım kolaylığı, uygulanabilirliği ve yüksek geçirgenlik ve akı değerleri önemli bir avantaj sağlamaktadır. Oda sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda GO/PIM membranının yüksek transport verimi sağlama modifiye edilen membranın termal kararlılığının ne derecede iyileştirildiğine dair bir kanıttır. Projede modifiye edilen, GO/PIM'in mekanik kararlılığının ve membran ömrünün artması ile yeni nesil membranların yakın gelecekte ülkemizde üretilebilir hale gelmesine ve bu membranların endüstriyel uygulamalarda kullanılabilirliğine yönelik bir araştırma gerçekleştirilmiştir.</p> |
| Anahtar Kelimeler: | Polimer içerikli membran, kaliks[4]aren, Cr(VI), transport kinetikleri |
| Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?: | Hayır |
| Projeden Yapılan Yayınlar: | 1- Transport of Cr(VI) from industrial waste water by using a polymer inclusion membrane (PIM) modified with nanomaterial graphene oxide (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum), |