

**PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİMER İÇERİKLİ MEMBRANLARDA KOMPLEKSOMETRİK  
YÖNTEM KULLANILARAK Cr(VI) METAL KATYONUNUN  
TAŞINIM KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ**

**DOKTORA TEZİ  
Ahmet KAYA**

**Anabilim Dalı : KİMYA ANABİLİM DALI**

**Programı : Fizikokimya**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. H.Korkmaz ALPOĞUZ**

**MAYIS 2014**

## DOKTORA TEZ ONAY FORMU

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü 081701004 nolu öğrencisi Ahmet KAYA tarafından hazırlanan "POLİMER İÇERİKLİ MEMBRANLARDA KOMPLEKSOMETRİK YÖNTEM KULLANILARAK Cr(VI) METAL KATYONUNUN TAŞINIM KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ" başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

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

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Esengül KIR (SDÜ) 

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Ümit DİVRİKLİ (PAÜ) 

Jüri Üyesi : Doç. Dr. Metin AK (PAÜ) 

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

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 21/05/2014 tarih ve ..22/12.. sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü  
Prof. Dr. Orhan KARABULUT

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

İmza



Öğrenci Adı Soyadı : Ahmet KAYA

## ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince büyük ilgi ve anlayışını gördüğüm, bilgi ve desteği ile beni bu çalışmaya yönlendiren tez danışmanım, değerli hocam sayın Prof. Dr. Hamza Korkmaz ALPOĞUZ'a minnettarlığımı belirtir, sonsuz saygı, sevgi ve şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmalarına katkılarından ve emeğinden dolayı çalışma arkadaşım Canan ONAÇ'a ve yardımlarından dolayı tüm bölüm arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca hayatımın anlamı eşim ve kızlarıma sabır ve desteklerinden ötürü şükranlarımı sunarım.

Bu tez çalışması 2012 FBE 064 no'lu Bilimsel Araştırma Projesi (BAP) ile desteklenmiştir.

Mayıs 2014

Ahmet KAYA



## İÇİNDEKİLER

|  | <u>Sayfa</u> |
|--|--------------|
| <b>ÖZET</b> .....  | <b>xiii</b>  |
| <b>SUMMARY</b> .....   | <b>xiv</b>   |
| <b>1. GİRİŞ</b> .....  | <b>1</b>     |
| 1.1 Tezin Amacı.....   | 4            |
| 1.2 Literatür Araştırması.....   | 4            |
| <b>2. MEMBRANLAR</b> .....   | <b>14</b>    |
| 2.1 Difüzyon.....  | 14           |
| 2.1.1 Kararlı hal difüzyonu (I. Fick Kanunu).....                      | 14           |
| 2.1.2 Kararsız hal difüzyonu (II. Fick Kanunu).....                    | 16           |
| 2.2 Membranların Tanımı.....   | 18           |
| 2.3 Membranların Sınıflandırılması.....                                | 21           |
| 2.4 Membranlarda Ayırma.....   | 24           |
| 2.5 Membran Modül Konfigürasyonu.....                                  | 25           |
| 2.6 Membran Prosesleri.....  | 25           |
| 2.6.1 Mikrofiltrasyon.....   | 27           |
| 2.6.2 Ultrafiltrasyon.....   | 29           |
| 2.6.3 Nanofiltrasyon.....  | 29           |
| 2.6.4 Ters Osmoz.....  | 30           |
| 2.6.5 Pervaporasyon.....   | 32           |
| 2.6.6 Gaz Ayırma.....  | 34           |
| 2.6.7 Diyaliz.....   | 34           |
| 2.6.8 Buhar Geçişi.....  | 35           |
| 2.6.9 Elektrodializ.....   | 36           |
| 2.7 Membran Performansını Etkileyen Faktörler.....                     | 38           |
| <b>3. SIVI MEMBRANLAR</b> .....  | <b>40</b>    |
| 3.1 Sıvı Membranların Kullanım Alanları.....                           | 41           |
| 3.2 Sıvı Membranlarda Transport Mekanizmaları.....                     | 42           |
| 3.2.1 Taşıyıcı Transportunun Temel İlkeleri.....                       | 42           |
| 3.2.2 Tek Maddeli Transport.....                                       | 43           |
| 3.2.3 Ortak transport-İyon çiftlerinin kolaylaştırılmış difüzyonu..... | 45           |
| 3.2.4 Karşılıklı Transport.....  | 46           |
| 3.3 Sıvı Membranların Sınıflandırılması.....                           | 47           |
| 3.3.1 Yığın sıvı membranlar (BLM).....                                 | 47           |
| 3.3.2 Destekli Sıvı Membranlar (SLM).....                              | 48           |
| 3.3.3 Emülsiyon Sıvı Membranlar (ELM).....                             | 50           |
| <b>4. POLİMER İÇERİKLİ MEMBRANLAR (PIM)</b> .....                      | <b>52</b>    |
| 4.1 Temel Polimerler.....  | 52           |
| 4.2 Taşıyıcılar.....   | 54           |
| 4.2.1 Temel Taşıyıcılar.....   | 55           |
| 4.2.2 Asidik ve Şelat Taşıyıcılar.....                                 | 56           |

|  |           |
|--|-----------|
| 4.2.3 Nötral veya Çözücü Taşıyıcılar.....  | 58        |
| 4.2.4 Makrosiklik ve Makromoleküler Taşıyıcılar.....   | 59        |
| 4.3 Plastikleştiriciler.....   | 61        |
| 4.3.1 Plastikleştiricinin Konsantrasyonu.....  | 64        |
| 4.3.2 Plastikleştiricinin Viskozitesi.....   | 66        |
| 4.3.3 Plastikleştiricinin Dilektrik Sabiti.....  | 68        |
| 4.4 PIM'in Karakterizasyonu.....   | 68        |
| 4.4.1 Morfoloji ve Yapı.....   | 68        |
| 4.4.2 Geçirgenlik.....   | 72        |
| 4.4.3 Kararlılık.....  | 74        |
| <b>5. YÜZEY KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİ.....</b>  | <b>77</b> |
| 5.1 Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM).....  | 77        |
| 5.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....  | 80        |
| 5.3 Temas Açısı.....   | 82        |
| 5.4 Spektrofotometri.....  | 83        |
| 5.4.1 Ultraviyole (UV) ve Görünür Bölge (Vis) Spektroskopisi.....  | 84        |
| 5.4.2 İnfrared bölge (IR) spektroskopisi.....  | 86        |
| <b>6. KALIKSERENLER.....</b>   | <b>89</b> |
| 6.1 Kalikserenlerin İsimlendirilmesi.....  | 90        |
| 6.2 Kalikserenlerin Bazı Fiziksel Özellikleri.....   | 91        |
| 6.3 Molekül/İyon Taşıyıcı Olarak Kalikserenlerin Kullanımı.....  | 91        |
| 6.4 Kalikserenlerin Kromat Anyonu Kompleksleri.....  | 92        |
| <b>7. KROM.....</b>  | <b>95</b> |
| 7.1 Tabiatta Bulunuşu.....   | 95        |
| 7.2 Kromun İnsan Sağlığına Etkileri.....   | 97        |
| 7.3 Kullanım Alanları.....   | 98        |
| <b>8. MATERYAL VE METOT.....</b>   | <b>99</b> |
| 8.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler.....  | 99        |
| 8.2 Kullanılan Cihazlar.....   | 100       |
| 8.3 Potasyum Dikromat Çözeltisinin Hazırlanması.....   | 101       |
| 8.4 1,5 Difenil Karbazitin Hazırlanması.....   | 102       |
| 8.5 Asetik Asit / Amonyum Asetat Çözeltisinin Hazırlanması.....  | 102       |
| 8.6 Polimer İçerikli Membranın Hazırlanması.....   | 102       |
| 8.7 Kullanılan Taşıyıcı Ligandlar.....   | 103       |
| 8.7.1 Ligand 1 (5,17-Di- <i>ter</i> -bütil-11-piperidinometil-25,26,27,28 tetra hidroksi kaliks[4]aren).....                                   | 103       |
| 8.7.1.1 5,11,17,23-Tetra- <i>ter</i> -bütil-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren (1) Eldesi.....  | 103       |
| 8.7.1.2 5,11,17,23-Tetra- <i>ter</i> -bütil-26,28-Bis[benzoiloksi] kaliks[4]aren-25,27-diol (2) Eldesi.....                                    | 104       |
| 8.7.1.3 5,17-Di- <i>ter</i> -bütil-26,28-Bis[benzoiloksi]kaliks[4]aren-25,27-diol (3) Eldesi.....  | 105       |
| 8.7.1.4 5,17-Di- <i>ter</i> -bütil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren (4) Eldesi.....  | 106       |
| 8.7.1.5 5,17-Di- <i>ter</i> -bütil-11-piperidino metil-25,26,27,28-tetra hidroksi kaliks[4]aren (5) Eldesi.....                                | 107       |
| 8.7.2 Ligand 2 (5,17,Di- <i>ter</i> -butil-11,23-Bis[(1,4-dioksa-8-azaspiro [4,5]dekanil)metil]- 25,26,27,28-tetra hidroksikaliks[4]aren)..... | 107       |
| 8.8 Deney Düzenegi.....  | 108       |

|   |            |
|---|------------|
| 8.9 Polimer İçerikli Membran Transport Deneyleri.....                 | 109        |
| 8.10 Alınan Numunelerin Analizi.....                                  | 109        |
| <b>9. SONUÇ VE TARTIŞMA.....</b>                                      | <b>116</b> |
| 9.1 Cr(VI)-kaliks[4]aren Türevlerinin Ekstraksiyon Mekanizmaları..... | 117        |
| 9.2 Membran Kompozit Bileşiminin Etkisi.....                          | 121        |
| 9.3 Taşıyıcı Derişiminin Etkisi.....                                  | 124        |
| 9.4 Plastikleştirici Türü Etkisi.....                                 | 128        |
| 9.5 Sıcaklık Etkisi.....  | 131        |
| 9.6 Akseptör Fazın pH Etkisi.....                                     | 135        |
| 9.7 Donör Faz Asit Türü ve Konsantrasyonunun Etkisi.....              | 138        |
| 9.8 Karıştırma Hızı Etkisi.....                                       | 140        |
| 9.9 Donör Faz Dikromat Derişiminin Etkisi.....                        | 141        |
| 9.10 Membran Kalınlığının Etkisi.....                                 | 143        |
| 9.11 Membran Kararlılığı.....   | 144        |
| 9.12 Yüzey Morfolojisi.....   | 147        |
| <b>10. SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>                                     | <b>161</b> |
| <b>KAYNAKLAR.....</b>   | <b>163</b> |
| <b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>  | <b>180</b> |

## SİMGELER ve KISALTMALAR

|                      |  |
|----------------------|--|
| <b>2-FP2-NPE</b>     | : 2-Floro fenil 2-nitro fenil eter                         |
| <b>2-NPOE</b>        | : 2-Nitrofenil oktil eter                                  |
| <b>2-NPPE</b>        | : 2-Nitrofenil pentil eter                                 |
| <b>A</b>             | : Absorbans  |
| <b>a</b>             | : Akseptör faz   |
| <b>AFM</b>           | : Atomik Kuvvet Mikroskobu                                 |
| <b>BLM</b>           | : Yığın sıvı membran                                       |
| <b>C</b>             | : Başlangıç konsantrasyonu                                 |
| <b>C<sub>0</sub></b> | : t anındaki konsantrasyon                                 |
| <b>CMPO</b>          | : Oktil(fenil)-N,N-diizobütil karbamoil metil fosfin oksit |
| <b>CTA</b>           | : Selüloz triasetat  |
| <b>D</b>             | : Difüzyon katsayısı                                       |
| <b>d</b>             | : Donör faz  |
| <b>D2EHPA</b>        | : 2-etil hegzil fosforik asit                              |
| <b>DBP</b>           | : Dibütil ftalat   |
| <b>DBS</b>           | : Dibütil sebakat  |
| <b>DEHA</b>          | : Bis(2-ethyl hegzil) adipat (DOA)                         |
| <b>DNNS</b>          | : Dinonil naftalin sülfonik asit                           |
| <b>DOA</b>           | : Bis(2-etil hegzil) adipat                                |
| <b>DOP</b>           | : Dioktil ftalat   |
| <b>DOPT</b>          | : Di oktil teraftalat                                      |
| <b>DOS</b>           | : Dioktil sebakat  |
| <b>DPC</b>           | : 1,5-Difenil karbazit                                     |
| <b>EB</b>            | : Etil benzoat   |
| <b>ELM</b>           | : Emüsyon sıvı membran                                     |
| <b>FFAT</b>          | : 5-(4-fenoksi fenil)-6H-1,3,4-tiadiazin-2-amin            |
| <b>FT-IR</b>         | : Fourier Transform Infrared Spektroskopisi                |
| <b>HPBI</b>          | : 3-Fenil-4-benzoil-5-izooksazon                           |
| <b>J</b>             | : Akı  |
| <b>k</b>             | : Hız sabiti   |
| <b>m</b>             | : Membran faz  |
| <b>MF</b>            | : Mikrofiltrasyon  |
| <b>NF</b>            | : Nanofiltrasyon   |
| <b>nm</b>            | : Nano metre   |
| <b>NMR</b>           | : Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi                 |
| <b>NPOT</b>          | : 2-Nitro fenil oktanat                                    |
| <b>P</b>             | : Geçirgenlik katsayısı                                    |
| <b>PIM</b>           | : Polimer içerikli sıvı membran                            |
| <b>ppm</b>           | : Milyonda bir, mg/L veya µg/mL                            |
| <b>PVC</b>           | : Polivinil klorür   |
| <b>Ra</b>            | : Pürüzlülük   |

|               |   |
|---------------|---|
| <b>RF</b>     | : Geri kazanım faktörü                            |
| <b>rpm</b>    | : Dakikadaki devir sayısı                         |
| <b>SEM</b>    | : Taramalı elektron mikroskopu                    |
| <b>SLM</b>    | : Destekli sıvı membran                           |
| <b>t</b>      | : Zaman   |
| <b>TBA</b>    | : Tri-n-bütül amin                                |
| <b>TBEP</b>   | : Tris(2-bütoksi etil) fosfat                     |
| <b>TBP</b>    | : Tri-n-bütül fosfat                              |
| <b>TDA</b>    | : Tris(2-(2-methoksi etoksi)etil)amin             |
| <b>t-DAPA</b> | : N-6-(t-dodesil amido)-2-piridin karboksili asit |
| <b>TDDA</b>   | : Tri-n-dodesil amin                              |
| <b>TEHP</b>   | : Tris(2-etil hekzil) fosfat                      |
| <b>TEM</b>    | : Geçirmeli Elektron Mikroskopu                   |
| <b>TETDS</b>  | : Tetra etiltiuram disülfid                       |
| <b>THA</b>    | : Tri-n-hekzil amin                               |
| <b>TIOA</b>   | : Tri-izooktil amin                               |
| <b>TOA</b>    | : Tri-n-oktil amin                                |
| <b>TODGA</b>  | : N,N,N',N'-Tetraoktil-3-oksapentan diamit        |
| <b>TOPO</b>   | : Tri-n-oktil fosfin oksit                        |
| <b>UF</b>     | : Ultrafiltrasyon                                 |
| <b>µm</b>     | : Mikrometre                                      |



## TABLO LİSTESİ

### Tablolar

|   |     |
|---|-----|
| 2.1: Akı ifadeleri ve kanunları.....  | 21  |
| 2.2: Membranların sınıflandırılması.....  | 22  |
| 2.3: Membran proseslerinin kullandıkları yürütücü kuvvete göre sınıflandırılması.....   | 26  |
| 2.4: Basınç yürütücülü membran proseslerinin özellikleri.....   | 27  |
| 2.5: Ters Osmozun Uygulama Alanları.....  | 31  |
| 4.1: PIM'de çoğunlukla kullanılan üç polimerin fiziksel özellikleri.....  | 53  |
| 4.2: Temel taşıyıcılar ile gerçekleştirilen PIM çalışmaları.....  | 56  |
| 4.3: Asidik ve şelat taşıyıcılar ile gerçekleştirilen PIM çalışmaları.....  | 57  |
| 4.4: Nötral ve çözücü taşıyıcılar ile gerçekleştirilen PIM çalışmaları.....   | 58  |
| 4.5: Makrosiklik ve makromoleküler taşıyıcılar ile gerçekleştirilen PIM çalışmaları.....  | 60  |
| 4.6: PIM çalışmalarında sıklıkla kullanılan plastikleştiriciler ve fizikokimyasal özellikleri.....  | 62  |
| 4.7: Çeşitli şartlarda sentezlenen PIM'lerin dayanıklılık süreleri.....   | 75  |
| 5.1: IR bölgesinde kullanılan ışınların dalga boyları ve dalga sayıları.....  | 87  |
| 7.1: Krom elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....   | 95  |
| 8.1: PIM deneylerinde kullanılan kimyasal maddeler, formülleri ve markaları.....  | 100 |
| 8.2: PIM deneylerinde kullanılan cihazlar ve cihazların marka-modelleri.....  | 101 |
| 8.3: Farklı konsantrasyonlardaki potasyum dikromat çözeltilerinin absorban değerleri.....   | 111 |
| 8.4: Farklı zamanlardaki donör ve akseptör faz konsantrasyonları.....   | 112 |
| 8.5: $\ln(C/C_0) - t$ grafiği verileri.....   | 114 |
| 8.6: Optimum şartlardan elde edilen kinetik veriler.....  | 115 |
| 9.1: Transport olayına membran kompozit bileşeninin etkisi.....   | 122 |
| 9.2: Transport olayına taşıyıcı derişiminin etkisi.....   | 125 |
| 9.3: Polimer içerikli membran transport çalışmalarında kullanılan plastikleştiricilerin fizikokimyasal özellikleri ve transport sonucunda elde edilen kinetik sonuçlar..... | 130 |
| 9.4: Cr(VI) transport hızına sıcaklık etkisi.....   | 132 |
| 9.5: Cr(VI) transport hızına akseptör faz pH etkisi.....  | 136 |
| 9.6: Cr(VI) transportuna donör faz asit türü etkisi.....  | 138 |
| 9.7: Cr(VI) transport hızına donör faz asit derişiminin etkisi.....   | 140 |
| 9.8: Cr(VI) transportuna karıştırma hızı etkisi.....  | 141 |
| 9.9: Donör Faz Dikromat Derişiminin Cr(VI) transportuna etkisi.....   | 142 |
| 9.10: Membran kalınlığının Cr(VI) taşınımına etkisi.....  | 143 |
| 9.11: Membranın tekrar kullanılabilirliği.....  | 145 |
| 9.12: FT-IR spektrumundan elde edilen fonksiyonel gruplar ve pik değerleri.....   | 150 |

## ŞEKİL LİSTESİ

### Şekiller

|  |    |
|--|----|
| 2.1: Kararlı durum için I. Fick Kanunu'nun uygulanması (Sabit $D$ ).....   | 15 |
| 2.2: Kontrol Hacmi .....   | 17 |
| 2.3: Membran sisteminin şematik olarak gösterimi.....  | 20 |
| 2.4: Farklı membran morfolojisinin şematik olarak gösterilmesi.....  | 23 |
| 2.5: Kirletici boyutuna bağlı olarak filtrasyon.....   | 27 |
| 2.6: Nanofiltrasyon ile ayırma işlemi.....   | 30 |
| 2.7: Ozmoz ve ters ozmoz sistemlerinin şematik gösterimi.....  | 31 |
| 2.8: Membran prosesler ve ayırma kategorileri.....   | 32 |
| 2.9: Pervaporasyon ünitesi.....  | 33 |
| 2.10: Pervaporasyon ünitesindeki membran modülü.....   | 33 |
| 2.11: Kandan üre ve diğer toksik metabolitleri uzaklaştırmak için kullanılan içi boş lif membranlı suni böbrek diyalizeri..... | 35 |
| 2.12: Elektrodializinin prensibi.....  | 37 |
| 3.1: Bir L taşıyıcısı ile tek bir A maddesinin şematik transportu.....   | 43 |
| 3.2: Kararlı halde, bir A maddesinin transport işlemine ait konsantrasyon profilinin gösterilişi.....                          | 43 |
| 3.3: Ortak transport işleminin şematik mekanizması.....  | 45 |
| 3.4: Karşılıklı transport olayının şematik mekanizması.....  | 46 |
| 3.5: Yığın (bulk) sıvı membranlar.....   | 48 |
| 3.6: Destekli sıvı membranlar için kullanılan deney düzeneği.....  | 49 |
| 3.7: Emülsiyon sıvı membran.....   | 51 |
| 4.1: CTA ve PVC'nin yapısı.....  | 53 |
| 4.2: Genellikle PIM'de kullanılan plastikleştiricilerin kimyasal yapıları.....   | 63 |
| 4.3: TBEP'nin konsantrasyonu değişimi ile Cu(II)'nin geçirgenliği.....   | 65 |
| 4.4: Cr(VI) akışının plastikleştirici viskozitesi ile değişimi a) Kozlowksi ve Walkowiak (2004) b) Scindia ve diğ. (2005)..... | 67 |
| 4.5: Farklı membran bileşimlerinde membran morfolojisi.....  | 70 |
| 5.1: Tipik bir AFM'nin çalışma prensibi.....   | 78 |
| 5.2: Mikro düzeyde uç ile yüzey görünümü.....  | 78 |
| 5.3: Uç-numune arasındaki van der Waals kuvvetinin mesafe ile değişimi.....  | 79 |
| 5.4: Bir SEM cihazının şematik olarak görünüşü.....  | 81 |
| 5.5: Temas açısı.....  | 83 |
| 5.6: Deneysel çalışmamızda kullanılan UV-Visible Spektrofotometresi.....   | 86 |
| 5.7: Deneysel çalışmamızda kullanılan FT-IR cihazı.....  | 88 |
| 6.1: <i>p-ter</i> -bütilkaliks[4]arenin farklı gösterilişleri.....   | 90 |
| 6.2: Kaliks[4]aren, kaliks[6]aren ve kaliks[8]arenlerin yapıları ve numaralandırılması.....                                    | 90 |
| 6.3: Kaliksarenlerin kompleks oluşturması.....   | 92 |
| 6.4: İmidazol gruplu kaliks[4]aren aminleri ile Cr(VI) anyonik türlerinin  |    |



|   |     |
|---|-----|
| asidik ortamda kompleks oluşumu.....  | 93  |
| <b>6.5:</b> (a) alkil nitril gruplu kaliks[4]aren (b) alkil nitril gruplu kaliks[4]arenin asidik ortamda dikromat kompleksi.....  | 93  |
| <b>6.6:</b> Kaliks[4]arenin alkilamonyum türevinin kromat anyonu ile değişik pH'lardaki şematik gösterimi.....  | 94  |
| <b>7.1:</b> Farklı pH'larda Cr(VI) türlerinin dağılımı.....   | 97  |
| <b>8.1:</b> Cr(VI) transport çalışmalarında taşıyıcı olarak kullanılan Ligand 1 (5,17- Di- <i>ter</i> -bütil-11-piperidinometil-25,26,27,28 tetra hidroksikaliks[4]aren).....   | 103 |
| <b>8.2:</b> 5,11,17,23-Tetra- <i>ter</i> -bütil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]arenin yapısı.....  | 104 |
| <b>8.3:</b> 5,11,17,23-Tetra- <i>ter</i> -bütil-26,28-Bis[benzoiloksi]kaliks[4]aren-25,27-diol yapısı.....  | 105 |
| <b>8.4:</b> 5,17-Di- <i>ter</i> -bütil-26,28-Bis[benzoiloksi]kaliks[4]aren-25,27-diol yapısı.....   | 106 |
| <b>8.5:</b> 5,17-Di- <i>ter</i> -bütil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren yapısı.....   | 106 |
| <b>8.6:</b> 5,17-Di- <i>ter</i> -bütil-11-piperidinometil-25,26,27,28-tetra hidroksi kaliks[4]aren yapısı.....  | 107 |
| <b>8.7:</b> Cr(VI) transport çalışmalarında taşıyıcı olarak kullanılan Ligand 2 (5,17,Di- <i>ter</i> -butil-11,23-Bis[(1,4-dioksa-8-azaspiro[4,5]dekanil)metil]-25,26,27,28-tetra-hidroksi kaliks[4]aren) yapısı..... | 108 |
| <b>8.8:</b> PIM deneyleri için kullanılan deney düzeneği şeması.....  | 108 |
| <b>8.9:</b> PIM deneyleri için kullanılan deney düzeneği.....   | 109 |
| <b>8.10:</b> Cr(VI) ile DPC arasındaki reaksiyon şeması.....  | 110 |
| <b>8.11:</b> Farklı konsantrasyonlardaki potasyum dikromat çözeltisinin Absorbans-Derişim grafiği.....  | 111 |
| <b>8.12:</b> $\ln(C/C_0) - t$ grafiği.....  | 115 |
| <b>9.1:</b> Ligand 1 için çizilen $\log [L]-\log D$ grafiği.....  | 118 |
| <b>9.2:</b> (a)Ligand 1 ile Cr(VI)'nın taşınımı için önerilen transport mekanizması (b) kompleksin 3 boyutlu yapısı.....  | 119 |
| <b>9.3:</b> Ligand 2 için önerilen kompleksleşme yapısı.....  | 120 |
| <b>9.4:</b> Ligand 1 için çizilen P,J,D – 2-NPOE miktarı grafiği.....   | 123 |
| <b>9.5:</b> Farklı derişimlerdeki Ligand 1 için $\ln C/C_0 - t$ grafiği.....  | 126 |
| <b>9.6:</b> Farklı derişimlerdeki Ligand 1 için RF(%)-t grafiği.....  | 126 |
| <b>9.7:</b> Ligand 2 için farklı derişimlerde çizilen $\ln C/C_0-t$ grafiği.....  | 127 |
| <b>9.8:</b> Ligand 2 için farklı taşıyıcı derişimlerine karşı %RF grafiği.....  | 128 |
| <b>9.9:</b> Polimer içerikli membran transport çalışmalarında kullanılan plastikleştiricilerin açık yapıları.....   | 129 |
| <b>9.10:</b> Ligand 1 için sıcaklık-geçirgenlik katsayısı değişimi.....   | 133 |
| <b>9.11:</b> Ligand 2 için sıcaklık-akı değişimi.....   | 133 |
| <b>9.12:</b> Ligand 1 ve 2 için çizilen Arrhenius grafiği.....  | 134 |
| <b>9.13:</b> Akseptör faz pH ile hız sabitleri değişimi.....  | 137 |
| <b>9.14:</b> Ligand 1 için donör fazdaki farklı asit türleri için P-D-J grafiği.....  | 139 |
| <b>9.15:</b> Ligand 1 için tekrar sayısına karşı RF(%) grafiği.....   | 146 |
| <b>9.16:</b> Ligand 2 için tekrar sayısına karşı RF(%) grafiği.....   | 146 |
| <b>9.17:</b> (a) Ligand 1, (b) CTA+2-NPOE, (c) CTA+2- NPOE+Ligand 1 için FT-IR spektrumları.....  | 148 |
| <b>9.18:</b> (a) Ligand 2, (b) CTA+2-NPOE, (c) CTA+2- NPOE+Ligand 2 için FT-IR spektrumları.....  | 149 |
| <b>9.19:</b> CTA+2-NPOE polimerik membranın AFM görüntüsü.....  | 152 |
| <b>9.20:</b> Ligand 1 + CTA + 2-NPOE membranının AFM görüntüsü.....   | 152 |



|  |     |
|--|-----|
| <b>9.21:</b> Ligand 2 + CTA + 2-NPOE membranının AFM görüntüsü.....                            | 153 |
| <b>9.22:</b> CTA+2-NPOE membranına ait temas açısı görüntüsü.....                              | 154 |
| <b>9.23:</b> CTA+2-NPOE+Ligand 1 membranına ait temas açısı görüntüsü.....                     | 154 |
| <b>9.24:</b> CTA+2-NPOE+Ligand 2 membranına ait temas açısı görüntüsü.....                     | 155 |
| <b>9.25:</b> Boş membrana (CTA+2-NPOE) ait SEM fotoğrafları (a) 300 nm (b) 1 $\mu$ m.....      | 156 |
| <b>9.26:</b> CTA+2-NPOE+Ligand 1 membranına ait SEM fotoğrafları (a) 300 nm (b) 1 $\mu$ m..... | 156 |
| <b>9.27:</b> CTA+2-NPOE+Ligand 2 membranına ait SEM fotoğrafları (a) 300 nm (b) 1 $\mu$ m..... | 157 |
| <b>9.28:</b> Boş membran kompozitine (CTA+2-NPOE) ait SEM-EDX analiz sonuçları.....            | 158 |
| <b>9.29:</b> CTA+2-NPOE+Ligand 1 membran kompozitine ait SEM-EDX analiz sonuçları.....         | 159 |
| <b>9.30:</b> CTA+2-NPOE+Ligand 2 membran kompozitine ait SEM-EDX analiz sonuçları.....         | 160 |

## ÖZET

### POLİMER İÇERİKLİ MEMBRANLARDA KOMPLEKSOMETRİK YÖNTEM KULLANILARAK Cr(VI) METAL KATYONUNUN TAŞINIM KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

Bu çalışmada toksik bir metal olan Cr(VI)'nın sulu ortamdan uzaklaştırılması amaçlanmış olup polimer içerikli membranlar aracılığıyla kaliks[4]aren taşıyıcıları kullanılarak transportu gerçekleştirilmiştir. Taşıyıcı olarak iki farklı kaliks[4]aren türevinin kullanıldığı polimer içerikli membranlarda, asidik donör fazdan pH 5 tampon çözeltisinin bulunduğu akseptör faza Cr(VI)'nın taşınımı etkili ve verimli bir şekilde sağlanmıştır. Polimer içerikli membranlar (PIM) yoluyla Cr(VI) metal katyonunun taşınımında destek maddesi olarak selüloz triasetat (CTA) ve plastikleştirici olarak 2-NPOE kullanılmıştır. Hazırlanan membranlar temas açısı ölçümlerinin yanı sıra Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM), FT-IR spektroskopisi, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve SEM-EDX ile karakterize edilmiştir.

Gerçekleştirilen polimer içerikli membran çalışmalarında, Cr(VI)'nın transport verimine membran kompozit bileşimi, taşıyıcı derişimi, plastikleştirici türü, akseptör fazın pH'sı, donör faz asit türü ve derişimi, karıştırma hızı, donör faz dikromat derişimi ve membran kararlılığı ve kalınlığının etkileri incelenmiştir. Transport deneylerinin sonunda hız sabiti (k), geçirgenlik katsayısı (P), akı (J) ve difüzyon katsayısı(D) gibi kinetik parametreler hesaplanmıştır. Optimum şartlarda gerçekleştirilen deneylerde 6 saat sonunda Cr(VI)'nın transport verimi Ligand 1 için %99,38 ve Ligand 2 için ise %97,69 olarak bulunmuştur. Ayrıca farklı sıcaklıklarda yapılan deney sonuçları kullanılarak elde edilen aktivasyon enerjileri ( $E_a$ ) her iki taşıyıcı için transport prosesinin difüzyon kontrollü olduğunu ortaya koymuştur. Hazırlanan polimer içerikli membran yapısının hidrofobik yapıya yakın olması membranın uzun ömürlü olduğunu göstermekte olup, gerçekleştirilen kararlılık deneylerinde tekrar tekrar kullanılabilirliği gözlemlenmiştir.

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

## SUMMARY

### INVESTIGATION OF TRANSPORT KINETIC OF Cr(VI) METAL CATION WITH USING COMPLEXOMETRIC METHOD IN POLYMER INCLUSION MEMBRANE

In this study, Cr(VI) which is a toxic metal is intended to be removed from aqueous phase and transport of it is carried out by using calix[4]arene carriers through the polymer inclusion membranes. Two different calix[4]arene carriers in polymer inclusion membrane system is used in transport of Cr(VI) and they provided effective and efficient transportation from an acidic aqueous donor phase solution to an acceptor phase buffer solution at pH 5. The PIM comprised of cellulose triacetate (CTA) as a support and 2-NPOE as a plasticizer are used in the transport of Cr(VI) metal cation. Prepared PIM is characterized with Atomic Force Microscopy (AFM), Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy, Scanning Electron Microscopy (SEM) and SEM-EDX techniques as well as with contact angle measurements.

The efficiency of Cr(VI) transport through the PIM was investigated by studying the effects of membrane composition, carrier concentration, the type of plasticizer, the pH in the acceptor phase, the type of acid and concentration of the donor phase, stirring rate, dichromate concentration of donor phase and the membrane's stability and thickness. The kinetic parameters such as rate constant ( $k$ ), permeability coefficient ( $P$ ), flux ( $J$ ) and diffusion coefficient ( $D$ ) are calculated. The transport efficiency of Cr(VI) is found to be 99,38% for Ligand 1 and 97,69% for Ligand 2 after 6 hours under optimized conditions. Activation energy ( $E_a$ ) obtained by experiment results which are done in different temperatures revealed out that the transport process is diffusionally controlled for two ligands. The prepared membrane structure is proximity to hydrofobic nature and this makes the membrane durable. The results suggest that the transport efficiency of the PIM was reproducible and that a PIM is effective for long-term separation processes.

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

## 1. GİRİŞ

Yirmi birinci yüzyılda, insanlığın önünde duran önemli meselelerden birisi, nüfusun artışı ve bu artan nüfusun gereksinimleri ile bu gereksinimlerin karşılandığı doğal kaynakların dengede tutulabilmesidir (Toros ve diğ., 1997). Hızlı nüfus artışına paralel olarak, hızlı kentleşme ve sanayileşme, gelişen teknoloji, artan enerji ihtiyacına bağlı olarak üretim miktarının artması, yoğun maden işletmeciliği, tarımda kullanılan gübre ve ilaçlar gibi nedenlerden dolayı insan ve canlı faaliyetleri için önem taşıyan hava, su ve toprak ortamı aşırı şekilde kirletilmektedir. Artan kirlilik bütün canlıları tehdit eder duruma gelmiştir. Atıkların büyük ölçüde çevre ile uyumlu hale getirilip uygun şekilde bertaraf edilmesi ve yeni kirliliklere yol açmadan değerlendirilmesi ekosistemin sürdürülebilirliğinin ön koşuludur (Tosun, 2008). Özellikle gelişmekte olan ülkelerde görülen bu durum, evsel ve endüstriyel atıkların yeterince arıtılmadan nehir, göl ve deniz gibi alıcı ortamlara verilmesi ekolojik sistem için ciddi problemler oluşturmaktadır. Bu ekolojik dengede en önemli inorganik kirlilik parametresi ise ağır metallerdir (Kaya, 2008).

Ağır metallerin ve bileşiklerinin üretimi ve daha sonra kullanımı esnasında oluşan atıksular yüksek konsantrasyonda toksik ağır metal ve bileşikleri olan kirleticileri içerirler. Bunlardan bakır, çinko, nikel, mangan, kobalt ve molibden yüksek konsantrasyonlarda tehlikelidirler. Civa, kadmiyum, kurşun ve krom(VI) ise çok düşük konsantrasyonlarda dahi toksiktir. Toksik ağır metal içeren atıksuların arıtılmadan alıcı ortama verilmesi çok zararlı ve kalıcı çevresel etkiler meydana getirirler. Bu kirleticiler havadan suya ve toprağa, atıksudan toprağa ve suya geçerler. Doğada (toprakta ve suda) kontrolsüz olarak dağılmış ağır metalleri ve bileşiklerini bertaraf etmek çok zor ve pahalıdır.

Dolayısıyla bu tür atıkları doğal ortamlara dağılmadan kontrol etmek daha ekonomiktir. Bu nedenle ağır metal içeren atıksular doğal ortama verilmeden (deşarj edilmeden) önce mutlaka arıtılmalıdırlar. Eğer ağır metaller izin verilen sınır değerlerinin üzerinde vücuda alınırlarsa çok ciddi sağlık sorunlarına neden olabilirler (Babel ve Kurniawan, 2004). Ağır metaller gelişim ve büyümeyi azaltma, kanser,

organ zararı, sinir sisteminin zararı gibi ciddi sağlık sorunlarına ve çok yüksek miktarlarda alınması durumunda ise ölüme dahi sebep olmaktadır. Civa ve kurşun gibi bazı metallere maruz kalma otoimmunité denilen kişinin bağışıklık sisteminde kendi hücrelerine saldırması gibi durumlara neden olabilirler. Bu durum, romatizmal kireçlenme, böbrek rahatsızlıkları, dolaşım ve sinir sistemi ile cenin beyninin zarar görmesi gibi durumlara yol açabilir (Sezgin, 2012).

Biyolojik proseslere katılma derecelerine göre ağır metaller yaşamsal ve yaşamsal olmayan olarak sınıflandırılırlar. Yaşamsal olarak tanımlananların organizma yapısında belirli bir konsantrasyonda bulunmaları gereklidir ve bu metaller biyolojik reaksiyonlara katıldıklarından dolayı düzenli olarak besinler yoluyla alınmaları zorunludur. Örneğin bakır; hayvanlarda ve insanlarda kırmızı kan hücrelerinin ve birçok oksidasyon ve redüksiyon prosesinin vazgeçilmez parçasıdır. Buna karşın yaşamsal olmayan ağır metaller çok düşük konsantrasyonda dahi psikolojik yapıyı etkileyerek sağlık problemlerine yol açabilmektedirler. Bu gruba en iyi örnek kükürtlü enzimlere bağlanan civadır. Bir ağır metalin yaşamsal olup olmadığı dikkate alınan organizmaya da bağlıdır. Örneğin nikel; bitkiler açısından toksik etki gösterirken, hayvanlarda iz elementi olarak bulunması gerekir. Bazı sistemlerde ağır metallerin etki mekanizması konsantrasyona bağlı olarak değişir (John ve Howard, 1996; Ercan, 2007).

Ağır metaller konsantrasyon sınırını aştıkları zaman toksik olarak etki gösterirler. Bu genel gösterimin aksine ağır metaller canlı bünyelerde sadece konsantrasyonlarına bağlı olarak etki göstermezler. Etki, canlı türüne ve metal iyonunun yapısına bağlıdır (çözünürlük değeri, kimyasal yapısı, redoks ve kompleks oluşturma yeteneği, vücuda alınış şekline, çevrede bulunma sıklığına, lokal pH değeri vb.). Bu nedenle özellikle düzenli olarak tüketildiğinden dolayı içme sularının ve yiyeceklerin içerebileceği maksimum konsantrasyon sınır değerleri belirlenmiş olup yasal kuruluşlar tarafından düzenli olarak kontrol edilmesi zorunludur (Ercan, 2007).

Ağır metallere biri olan krom, trivalent (+3) krom ve heksavalent (+6) krom halinde bulunur. Krom(VI), krom(III)'den daha toksiktir. Atıklardaki krom bileşikleri balıkların ve diğer akuatik canlıların yaşamına toksik etkiler yapar. Cr(VI), mutojenik ve kanserojenik özelliklerinden dolayı A grubu insan kanserojen maddesidir (Sudha ve Emilia, 2001). Cr(VI)'ya maruz kalınması, sindirim sistemi ve akciğerlerde kansere, mide bulantısına, ishale, kanamalara neden olabilir (Gupta ve

diğ., 2001). Bu yüzden krom(VI) atıksu deşarjında öncelikle arıtılması gerekli ağır metallere dendir (Eyüboğlu, 2007).

Doğal sulardaki krom, Cr(III) ve Cr(VI) şeklinde iki kararlı oksidasyon basamağında bulunur. İnsan sağlığı için izin verilen içme suyu konsantrasyonları Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından Cr(VI) için sınır değeri 0,05 mg/L olarak belirlenmiştir. Amerika Çevre Koruma Teşkilatı (EPA) tarafından içme suyu için belirtilen sınır değeri Cr(III) için 0,074 mg/L, Cr(VI) için 0,011 mg/L iken Türk Standartları'na göre içme sularında bulunmasına izin verilen maksimum Cr(VI) konsantrasyonu 0,050 mg/L'dir (Tor, 2004).

Doğal konsantrasyonun üzerindeki krom bileşikleri endüstriyel faaliyetlerden ileri gelmektedir. Krom, modern endüstrinin gelişmesiyle birlikte başta demir çelik, deri, metal kaplama, tekstil sanayileri, elektrik güç istasyonları, bobin kaplama, elektrik, elektronik, pil ve akü üretim endüstrisi olmak üzere diğer kimya sanayi ve farklı endüstriyel alanlarda çok fazla kullanım alanı bulunan bir elementtir. Kromlu atık miktarının en yüksek olduğu endüstri dalı demir çelik ve deri üretimidir. Pil ve akü üretimi, elektrik güç istasyonları, orta değerde kereste ve tekstil ise en düşük değerde krom içermektedir. Böyle geniş kullanım alanı olması sebebiyle doğal çevreye atılımı da yüksek oranda kirlilik yaratmaktadır (Yalçın, 2004).

Özellikle endüstriyel atıklardan toksik veya değerli bileşenleri ayırmak ya da geri kazanmak için etkili ayırma proseslerine ihtiyaç vardır. Günümüzde bu amaçla destilasyon, çöktürme, kristalizasyon, ekstraksiyon, adsorpsiyon, buharlaştırma ve iyon değişimi gibi çok sayıda ayırma tekniği kullanılmaktadır. Yakın zamanda ise, bu geleneksel ayırma yöntemleri, ayırma bariyerleri gibi yarı geçirgen membranların kullanıldığı ve "membran ayırma prosesleri" olarak adlandırılan bir tür proses ile tamamlanmıştır (Strathmann ve diğ., 2006; Başlıoğlu, 2012).

Membranların belirli maddeler için seçicilik göstermesi, diğerlerini reddetmesi yüzyıllardır bilim adamlarının ilgisini çekmiş ve yapay membranların kullanılabilirliği konusu farklı araştırmalara konu olmuştur. Son yıllarda, verimlerinin ve ekonomik avantajlarının yüksek olması, oda sıcaklığında bile işletilebilmeleri, modüler bir yapıya sahip olmaları, değerli metallere kazanımını sağlamaları, zehirli son ürünlerin (metaller ve organik moleküller gibi) ayrılması gibi

bilim ve teknolojide önemli olan alanlarda getirdikleri avantajlar membran sistemlerinin kullanımını oldukça artırmıştır (Koçak, 2007; Başlıoğlu, 2012).

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 uygulanmadığı durumlarda büyük bir potansiyele sahiptir. Çünkü sıvı membran prosesinde ekstraksiyon ve sıyırma işlemleri tek bir kademede meydana gelmektedir (Yıldız, 2008).

### **1.1 Tezin Amacı**

Bu çalışmada toksik bir metal olan Cr(VI)'nın sulu ortamdan uzaklaştırılması amaçlanmış olup polimer içerikli membranlar aracılığıyla kaliks[4]aren taşıyıcıları kullanılarak transportu gerçekleştirilmiştir. Taşıyıcı olarak iki farklı kaliks[4]aren türevinin kullanıldığı polimer içerikli membran deneylerinde, asidik donör fazdan pH 5 tampon çözeltisinin bulunduğu akseptör faza Cr(VI)'nın etkili ve verimli bir taşınımı hedeflenmektedir. Polimer içerikli membranlar (PIM) yoluyla Cr(VI) metal katyonunun taşınımında destek maddesi olarak selüloz triasetat (CTA) ve plastikleştirici olarak 2-NPOE kullanılmıştır. Ayrıca hazırlanan membranların yüzey karakterizasyonu (temas açısı ölçümleri, Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM), FT-IR spektroskopisi, taramalı elektron mikroskobu (SEM ve SEM-EDX) ile yapılarak yüzeydeki farklılaşmanın aydınlatılması öngörülmüştür.

Gerçekleştirilen polimer içerikli membran çalışmalarında, Cr(VI)'nın transport verimine membran kompozit bileşimi, taşıyıcı derişimi, sıcaklık, plastikleştirici türü, akseptör fazın pH'sı, donör faz asit türü ve derişimi, karıştırma hızı, donör faz dikromat derişimi ve membran kalınlığının etkileri incelenmiştir. Transport deneylerinin sonunda hız sabiti (k), geçirgenlik katsayısı (P), akı (J) ve difüzyon katsayısı(D) gibi kinetik parametreler hesaplanmıştır.

### **1.2 Literatür Araştırması**

Sıvı membran transport prosesleri, transport veriminin yüksek olması, metal katyonları ve anyonların taşınmasında seçicilik özelliği göstermesi ve de ekonomik

olması bakımından bugün, ayırma ve saflaştırma prosesleri için çok önemli bir proses haline gelmiştir. Son yıllarda sıvı membranların önemi, uygulanabilirliği oldukça ilgi çekmiş ve sıvı membranlar üzerine birçok araştırma yapılmıştır. Daha önceki yıllarda özellikle yığın ve destekli sıvı membran transport prosesleri kullanılarak yapılan çalışmaların yerini son zamanlarda polimer içerikli membranlar almıştır. Bu çalışmalarda yoğunluk, özellikle metal katyonu üzerine olmasıyla birlikte anyonlar ile ilgili yapılan çalışmaların sayısında son yıllarda artış gözlenmektedir. Aşağıda sıvı membranlardaki metal katyonları ve anyonların transport çalışmalarına ait bazı literatür özetleri verilmiştir.

Raut ve diğ. (2012), yaptıkları çalışmada asidik besleme şartlarında kaliks[4]-bis-2,3 nafto crown-6 (CNC) taşıyıcısı içeren polimer içerikli membranlar boyunca sezyumun taşınımını gerçekleştirmişlerdir. PIM hazırlarken temel polimer olarak CTA, plastikleştirici olarak 2-NPOE ve taşıyıcı ise CNC kullanmışlardır. Çalışmalarında plastikleştirici türü ve derişimi, taşıyıcı derişimi, CTA miktarı, besleme faz asitliği ve sezyum derişimi gibi parametreleri incelemişlerdir. Optimum membran kompozisyonunu % 33 temel polimer (CTA), % 5 taşıyıcı (CNC) ve % 62 plastikleştirici (2-NPOE) olarak tayin ederek 24 saatlik transport deneyleri sonunda % 85 sezyum taşınımını gerçekleştirmişleridir. Plastikleştirici türü etkisini incelerken kullandıkları 2-nitro fenil oktil eter (2-NPOE) ve tri-n-bütil fosfat (TBP) deneylerinden yüksek verimli sezyum taşınımını sağlanırken, tris-2-etil hegzil fosfat (TEHP) ve di-n-oktil ftalat (DOP) kullanıldığında ise taşınımın olmadığını ortaya koymuşlardır. Ayrıca seçimlilik çalışmalarında iyi sonuçlar elde edip, membran karakterizasyonunda ise geçirimli kızılötesi haritalama mikrospektroskopisi (TIMM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanılmıştır.

Ghesarim ve Bourceanu (2013), Cr(VI)'nin gerçek endüstriyel atık sulu ortamlardan plastikleştirici eklemeksizin hazırladıkları polimer içerikli membranlar ile uzaklaştırılmasını çalışmışlardır. Deneylerinde kullandıkları optimum membran bileşimini kütlece % 40 anyon değıştirici 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)'nin



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.

Benosmane ve diğ. (2009), metal iyonların etkili ve seçimli olarak transportu için polimer içerikli membranların kullanımının giderek artan bir eğilime sahip olduğunu vurgulayarak, taşıyıcı olarak kaliks[4]rezorsinaren türevleri ve yeni sentetik plastikleştirici 2-nitro fenil oktanat (2-NPOT) içeren selüloz tri asetat membranı hazırlamış ve karakterize etmişlerdir. Hazırladıkları bu membranı pH 5,5 olan nitratlı sulu ortama sahip besleme fazında bulunan 0,01 M Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının transportunda kullanmışlardır. Alıcı faz pH'ı, taşıyıcının alkil zincirleri ve taşıyıcı miktarı gibi parametreleri kullanarak deneyler yapmışlardır. Ayrıca plastikleştirici türün kimyasal yapısının üzerine odaklanarak, 2-nitro fenil oktil eter (2-NPOE) yerine 2-nitro fenil oktanat (2-NPOT) kullanımının membrana uzun süre kararlılık yanında dayanıklılık kattığını ortaya koymuşlardır. Gerçekleştirdikleri kolaylaştırılmış transport prosesini taşıyıcı yardımıyla gerçekleşen difüzyon olarak tanımlayıp, yürütücü kuvvetin ise pH olduğunu belirtmişlerdir. Sonuç olarak 2-NPOT içeren polimerik membranın Pb(II) için hem daha yüksek seçiciliğe hem de yüksek membran kararlılığına sahip olduğunu vurgulamışlardır.

Kozłowski ve diğ. (2009), radyoaktif olan <sup>137</sup>Cs, <sup>90</sup>Sr ve <sup>60</sup>Co'nun atık sulardan uzaklaştırılmasının yanı sıra Cr(VI), Cd(II) ve Zn(II) gibi toksik metal iyonlarının asidik klorlu sulu ortamdan PIM ile transportunu çalışmışlardır. Destek maddesi olarak CTA ve plastikleştirici olarak o-nitrofenil pentil eter kullanılarak hazırlanan PIM'de anyonik metal türleri kompleksi için taşıyıcı olarak tri-n-oktilamin, katyonik metal türleri içinse dibenzo-21-crown-7, tert-bütül-dibenzo-21-crown-7 ve dinonilnaftalen sülfonik asidi kullanmışlardır. Cr(VI)'nın Zn(II) ve Cd(II) klorür iyonlarına göre daha seçici olarak uzaklaştırıldığını bulmuşlardır. Taşıyıcı olarak dinonilnaftalen sülfonik asit ve dibenzo-21-crown-7 karışımını kullandıklarında Cs(I)>Sr(II)>Co(II) şeklinde olan bir seçicilik elde etmişlerdir.

Ulewicz ve diğ. (2007a), yaptıkları çalışmalarında taşıyıcı olarak kaliks[4]crown-6 türevlerini, destek maddesi olarak selüloz triasetat (CTA) kullanılarak polimer

içerikli membranlardan Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının eşmolar miktarlarının yarışmalı transportu incelenmiştir. Metal katyonların transport sonuçlarını bazlar ile lewis asitlerinin kimyasal etkileşimi ile açıklanabileceğini belirtmişlerdir. Pb(II)/Zn(II) ve Pb(II)/Cd(II)'nin seçicilik katsayısındaki azalma, akseptör fazın hidroklorik asit konsantrasyonunu arttırdığını belirtmişlerdir. Ayrıca o-nitrofenil pentil eter (*o*-NPPE), o-nitrofenil oktil eter (*o*-NPOE) ve bis(2-etilhekzil)adipate (DOA) plastikleştiricilerinin polimer içeren membranlardan seçimli iyon transportu üzerine etkisi incelenmiştir.

Yılmaz ve diğ. (2008), dikromat iyonlarının ( $Cr_2O_7^{2-}$ ) *p*-*tert*-bütilkaliks[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. Deneylelerinde kullanılan *p*-*tert*-bütilkaliks[4]aren diokso oktil amit türevinin Cr(VI) transportu için mükemmel bir taşıyıcı olduğunu vurgulamışlardır.

Konczyk ve diğ. (2010), 2-etilhekzil fosforik asit (2-D2EHPA) taşıyıcısı ve Aliquat 336 plastikleştiricisi içeren polimerik membran (PIM) ile Cr(III)'ün kolaylaştırılmış taşınımını yapmışlardır. Transport olayında optimum şartları bulabilmek için Cr(III)'ün başlangıç derişimi, sıcaklık, membran kalınlığı ve plastikleştirici miktarı gibi farklı parametreler denemişlerdir. En yüksek Cr(III) akısına, kaynak fazın pH'sı 4 ve 1,5 cm<sup>3</sup> Aliquat 336/1 g CTA oranında iken ulaşmışlardır. Aktivasyon enerjisi değeri Arrhenius grafiğinden 110 kJ/mol olarak bulup, transport prosesinin kimyasal reaksiyon kontrollü olduğunu belirtmişlerdir. % 29 selüloz triasetat (CTA), % 19 2-etil hekzil fosforik asit (2-D2EHPA) ve % 52 Aliquat 336 bileşimine sahip membranda, pH 1 ve 4 olan donör fazdan Cr(VI) ve Cr(III) yarışmalı transportunu denemişlerdir. Bunun sonucunda donör fazın pH'sının 1 olduğu şartlarda Cr(VI) daha verimli taşınırken, kaynak fazın pH'sının 4 olduğu şartlarda ise bunun tam tersine Cr(III)'ü daha etkili taşımışlardır.

Kebiche-Senhadji ve diğ. (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 değıştirmişlerdir. pH 1,2'de (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) besleme fazında 2.10<sup>-4</sup> 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 metallere yarışmalı transport gerçekleştirilerek, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 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<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> varlığından ötürü iyonik taşıyıcının en yüksek afinitesine bağlamışlardır.

Amiri ve diğ. (2008), kerosende çözülmüş seçici iyon taşıyıcı kaliks[4]pirol ile gümüş iyonlarının destekli sıvı membranlar (SLM) boyunca kolaylaştırılmış transportunu çalışmışlardır. Gümüş iyonlarının taşınımına etki eden parametreler için membran fazdaki taşıyıcı derişimi, alıcı faz tiyosülfat derişimi, besleme faz pikrik asit derişimi, karıştırma hızı, çözücü ve transport süresi gibi farklı deneyler gerçekleştirmişlerdir. Metalleri tutucu ajan olarak alıcı fazda tiyosülfat, kaynak fazda ise iyon çifti oluşumu için pikrik asit olduğu şartlarda 75 dk sonunda % 95'in üzerinde verim elde etmişlerdir. Seçimlilik deneyleri yaparak Ag<sup>+</sup> iyonları ile birlikte Cu<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup> ve Cr<sup>3+</sup> metal iyonlarını da kullanarak, Ag<sup>+</sup> iyonlarının seçimli olarak ayrıldığını ortaya koymuşlardır.

Kozlowski ve Walkowiak (2005), Cr(VI)'nin asit klorürlü besleme fazından tersiyer amin ve quaterner amonyum tuzu (Aliquat 336) taşıyıcıları kullanılarak destekli (SLM) ve polimer içerikli membranlar (PIM) yoluyla 0.1 M NaOH ihtive eden alıcı faza transportunu gerçekleştirmişlerdir. R<sub>3</sub>N aminleri (R = *n*-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>-*n*-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>) için *n*-oktanol/su dağılıma katsayısının logaritmasının artışıyla, Cr(VI)'nin başlangıç

akısının düştüğünü gözlemlemişlerdir. Membran hazırlarken polimer destek maddesi olarak selüloz triasetat (CTA) yerine polivinil klorür (PVC) kullandıklarında kromat iyonlarının transport hızının düştüğünü belirtmişlerdir. Farklı plastikleştirici kullanıldığında ise transport hızının şu şekilde sıralanmaktadır; o-nitro fenil pentil eter>bis(2-etil hegzil) adipate>di bütül ftalat. Kıyaslamalı olarak Cr(VI)'nin transportu için yığın, destekli ve polimer içerikli membran çalışmaları yapmışlar ve en yüksek geçirgenlik katsayısına destekli sıvı membran kullanımında, en düşük geçirgenlik katsayısına ise yığın sıvı membran sistemi kullanımında ulaşmışlardır. SLM ve PIM deneylerini Danesi termodinamik modeline göre tanımlayarak, PIM sisteminin uzun süre bütünlüğünü (kararlılığını) koruduğunu gözlemlemişlerdir.

Nowik-Zajac ve diğ. (2012), taşıyıcı olarak kaliks[4]pirol[2]tiyofen (CPY), polimer destek maddesi olarak CTA ve plastikleştirici olarak ise 2-NPOE kullanarak, hazırladıkları polimer içerikli membranlar ile  $Ag^+$  ve  $Cu^{2+}$  iyonlarının nitratlı besleme fazı ortamından kıyaslamalı transportunu incelemişlerdir.  $Ag^+$  iyonlarının seçimliliğinin  $Cu^{2+}$  'ye göre daha yüksek olduğunu belirterek, 24 saatlik transport prosesinin sonunda  $Ag^+$  ve  $Cu^{2+}$  iyonları için akı değerlerini sırasıyla  $0,30 \mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$  ve  $0,03 \mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$  olarak hesaplamışlardır. Bu iyonların taşınımında taşıyıcının düşük konsantrasyonu için yüksek konsantrasyonuna göre daha iyi sonuçlar göstermiştir. Buna ilaveten, alıcın fazda EDTA yerine sodyum tiyosülfat kullanıldığında transport veriminin yüksek olduğunu da gözlemişlerdir.

Guo ve diğ. (2011), polimerik destek maddesi olarak PVDF (polivinilden florit), plastikleştirici olarak tetra floro borat ve taşıyıcı olarak Cyphos IL 104 (bis 2,4,4-trimetilpentil fosfinat) ile polimer içerikli membran tekniğini kullanarak Cr(VI)'nin taşınmasını gerçekleştirmişlerdir. Cr(VI)'nin taşınımında membranın temas alanının etkisini, besleme fazındaki asit etkisini ve plastikleştirici etkisini inceleyip maksimum geçirgenlik değerini  $19,64 \mu\text{m}/\text{s}$  olarak hesaplamışlardır. Cr(VI)'nin 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.

Sgarlata ve diğ. (2008), Cd(II), Hg(II) ve Pb(II) iyonlarının bulunduğu asidik donör fazından kaliks[4]aren türevi taşıyıcısı kullanarak hazırladıkları polimer içerikli membran yardımıyla EDTA çözeltisi bulunan alıcı faza Hg(II)'nin yüksek

seçimlilikte transportunu çalışmışlardır. Transport prosesinde seçiciliği anlayabilmek için, bu üç ağır metalin perklorat türleri ile taşıyıcı ligandın kompleksleşmesi incelenmiş, taşıyıcının Cd(II) ile yaptığı kompleksin 1:1 iken Hg(II) ve Pb(II)'nin kompleksleşme stokiyometrisinin daha karmaşık olduğunu vurgulamışlardır. Hg(II)'nin seçimli olarak transportuna metal iyonu, taşıyıcı türün stokiyometrisi ve gücünün katkısının yanında alıcı fazda bulunan EDTA'nın da katkı sağladığını belirtmişlerdir.

Salazar-Alvarez ve diğ. (2005), polimer destek maddesi olarak CTA, taşıyıcı olarak 2-etil hegzil fosforik asit (2-D2EHPA) ve plastikleştirici olarak ise tris-(2-bütoksi etil) fosfat (TBEP) ile hazırladıkları polimer içerikli membranları kullanarak Pb(II)'nin kolaylaştırılmış transportunu çalışmışlardır. Sulu faz ve membran fazın bazı özellikleri değiştirilerek maksimum akı değeri  $3,5 \cdot 10^{-6}$  mol/m<sup>2</sup>s olarak hesaplanmıştır. Pb(II)'nin PIM yoluyla transportu için aktivasyon enerjisi 11 kJ/mol bulunup bu prosesin difüzyon kontrollü bir proses olduğu belirtilmiştir. Membran karakterizasyon işlemlerinde AFM, SEM ve termal analiz kullanılarak membran yapısı aydınlatılmıştır.

Aitali ve diğ. (2012), temel boyalardan olan metilen mavisini sulu ortamlardan temel polimer CTA, plastikleştirici 2-NPOE ve taşıyıcı D2EHPA'dan hazırlanan polimerik membranlar ile uzaklaştırmışlardır. SEM, AFM ve TGA membran yapısını karakterize etmede kullanılmıştır. Hazırlanan bu polimer içerikli membranın ekstraksiyon kapasitesini optimize etmek için sulu faz pH'sı, taşıyıcı derişimi, metilen mavisi derişimi ve karıştırma hızı gibi parametrelerde deneyler yapılarak pH 6'da %93 verimle metilen mavisinin uzaklaştırılmasını başarmışlardır.

Kebiche-Senhadji ve diğ. (2008), Cd, Pb ve Zn metallerini sulu çözeltilerden anyonik veya katyonik gibi farklı türlerde geri kazanımını PIM kullanarak incelemişlerdir. Cd(II) için farklı türlerde; katyonik Cd<sup>2+</sup> veya anyonik CdCl<sub>3</sub><sup>-</sup>, CdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>, kompleks yapabilen D2EHPA ve Aliquat 336 gibi ekstraktantlar ile geri kazanımını kıyaslamalı olarak çalışmışlardır. Maksimum geri kazanım faktörünü 8 saatlik deneyler sonunda D2EHPA ve Aliquat 336 için sırasıyla % 97,5 ve % 91,8 olarak bulmuşlardır. Geri kazanım faktörleri her ne kadar birbirine yakın olsada, metal karışımlarının geri kazanımında Aliquat 336'nın daha verimli olduğu belirtilmiştir. Kullandıkları membranın kararlılığını 8 saat boyunca süren ve 24 saatte bir tekrarlanan deneylerle 12 kez tekrarlayarak ispatlamışlardır.

Aguilar ve diğ. (2001a), Pb(II) ve Cd(II) metal türlerinin Kelex 100 taşıyıcısı kullanarak iki farklı membran sistemi olan SLM ve PIM sistemlerinde ekstraksiyonu ve transportunu çalışmışlardır. SLM çalışmalarında geçirgenlik katsayısı  $9,7 \cdot 10^{-5}$  m/s iken PIM'de ise  $5 \cdot 10^{-5}$  olarak bulmuşlardır. Ayrıca Pb(II)'nin ayrılmasında PIM sisteminde yüksek seçiciliğe ulaşmışlardır.

St John ve diğ. (2012), sulu çözeltilerden metal türlerinin ayrılması için genellikle tercih edilen ekstraktant olan D2EHPA kullanarak PVC temel destek maddesi ile hazırlanan polimerik membran vasıtasıyla U(VI)'nin sülfatlı ortamlardan ekstraksiyonunu yapmışlardır. Membran hazırlarken kullanılan plastikleştiricinin yanı sıra kaynak ve alıcı faz kompozisyonlarını da detaylı olarak çalışarak transport olayının optimizasyonu işlemini irdelemişlerdir. Kaynak fazı ortamı 100 mg/L U(VI) içeren 0,1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi ve alıcı faz ortamı ise 6 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> olduğu durumda, membran bileşimi % 35 D2EHPA, % 10 2-NPOE ve % 55 PVC iken U(VI) iyonlarının başlangıç akısı  $3 \cdot 10^{-6}$  mol/m<sup>2</sup>s, geçirgenlik katsayısı da  $7,2 \cdot 10^{-6}$  m/s olarak hesaplanmıştır. Membran bileşiminin % 45 D2EHPA ve % 55 PVC olduğunda ise transport prosesinin akısında yavaşlama gözlemlerine rağmen, bu bileşimde U(VI) iyonlarının aynı ortamda bulunan diğer metal katyonlardan başarılı bir şekilde ayrıldığını vurgulamışlardır.

Regel-Rosocka ve diğ. (2012), son zamanlarda fosfonyum iyonik sıvılarının metal iyonlarının ayrılmasında sıklıkla kullanıldığını belirterek, iki quaterner fosfonyum tuzu kullanarak Zn(II) ve Fe(III) iyonlarını sıvı-sıvı ekstraksiyonu ve polimerik membran sistemiyle ekstraksiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Tri-hegzil (tetra-dekil) fosfonyum klorür (Cyphos IL 101) ve tri-hegzil (tetra-dekil) fosfonyum bis (2,4,4-tri metil pentil) fosfonat (Cyphos IL 104) taşıyıcıları ile sıvı-sıvı ekstraksiyon tekniğini kullanarak Zn(II), Fe(II) ve Fe(III) iyonlarının klorürlü ortamlardan uzaklaştırılmasını çalışmışlardır. Cyphos IL 101 ve Cyphos IL 104 taşıyıcıları Zn(II) ve Fe(III) iyonlarını düşük konsantrasyonlu besleme fazından hızlı bir şekilde hemen hemen tamamını ekstrakte etmişlerdir. Ayrıca alıcı ortam için H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> varlığının önemine değinmişlerdir. Polimer içerikli membran transport çalışmalarında ise prosesin yavaş fakat Cyphos IL 101 taşıyıcısı ile Fe(III) için daha etkili olduğu, Fe(III)'ün Zn(II)'den bu yöntemle ayrıldığını gözlemişlerdir.

Cho ve diğ. (2011), zayıf alkali sulu çözeltilerden tiyosiyanatın ekstraksiyonunu polimer içerikli membran ile çalışmışlardır. Çalıştıkları membran içeriği kütlice %

20 Aliquat 336 taşıyıcısı, düzenleyici (modifier) olarak % 10 1-tetra dekanol ve % 70 PVC'den oluşmaktadır. Bu belirtilen membran bileşimini elde etmek için CTA ve PVC polimerleriyle farklı plastikleştirici ve düzenleyiciler kullanılarak birçok deney yapmışlardır. Hazırlanan membranın homojen, esnek ve geçirgen bir yapıda olduğunu ve tiyosiyanat transportu için başlangıç akısını  $7,86.10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}\text{s}^{-1}$  bulduklarını ve 1 M  $\text{NaNO}_3$  kullanarak ise kantitatif olarak geri ekstraksiyonu başardıklarını belirtmişleridir. Ayrıca bu membranın kütle ve performans kaybı olmaksızın 10 defa kullanıldığını vurgulamışlardır.

Kolev ve diğ. (2013), U(VI) iyonlarının sülfürik asitli ortamdan, 2-etil hegzil fosforik asit (2-D2EHPA) taşıyıcısı ile polivinil klorür (PVC)'den sentezlenmiş polimer içerikli membranlar (PIM) yoluyla ekstraksiyonunun matematik modellemesini tanımlamış ve sayısal sonuçları hesaplamışlardır. Membran modelinin geçirgenliği farklı membran kompozitleri, kalınlık, U(VI)'nin farklı başlangıç derişimleri ve sülfürik asit değışimleriyle irdelenmiştir. Membran ekstraksiyon sabiti  $K_{ex}=4,72.10^3$  bulunurken kütlece % 35-% 40-% 50 U(VI) 2-etil hegzil fosforik asit (2-D2EHPA) bileşimleri için geçirgenlik katsayılarını sırasıyla  $4,13.10^{-14}$ ,  $6,46.10^{-14}$ ,  $7,39.10^{-14}$  olarak hesaplamışlardır.

Kozłowski ve Walkowiak (2002), Cr(VI) anyon türlerinin asit klorürlü sulu ortamlardan etkili ve seçimli olarak transportunu, bileşimi % 41 selüloz triasetat (CTA), %23 tri-n-oktil amin ve % 36 o-nitro fenil oktil eter (2-NPOE) olan polimerik membran yardımıyla gerçekleştirmiştir. Deneysel sonuçları donör faz pH'sının artması ile geçirgenlik katsayısı ve başlangıç akısının lineer olarak düştüğü şeklinde ifade etmişlerdir. Çizdikleri log L-log D grafiğinin eğiminin 0,96 olmasından dolayı Cr(VI)'nin membran faz/donör faz arayüzeyinde tri-n-oktil amin ile gerçekleştirdiği reaksiyonun birinci mertebeden reaksiyon olduğunu belirtmişlerdir. Bu yöntemle donör fazda 1 ppm olan Cr(VI) konsantrasyonunu, içme suları için geçerli sınır değerinin altı olan 0,0028 ppm'e düşürmeyi başarmışlardır. Cr(VI)'nin Cd(II), Zn(II) ve Fe(III) ile birlikte asidik sulu çözeltilerden ayrılmasını denemişler ve Cr(VI) ve Cd(II)'yi % 99 verimle ortamdan uzaklaştırmışlardır.

Kim ve diğ. (2000), crown eterlerin kavite ölçülerini çeşitlendirerek (crown-6, crown-7, crown-8), kaliks crown eterlerin alkali metal iyonları üzerinde transport özelliklerini incelemişlerdir. Bu ligandları kullanarak hem destekli sıvı membran (SLM) hemde temel polimer CTA, plastikleştiriciler ise o-nitro fenil oktil eter (2-

NPOE) ve tris-(2-bütoksi etil) fosfat (TBEP) ile hazırlanan polimer içerikli membran sistemlerini kullanmışlardır. Her iki membran sisteminde de kaliks crown-6 ligandı diğer alkali metallerine göre sezyumu seçimli olarak ayırmıştır. Polimer içerikli membran deneylerinde destekli sıvı membranlara göre hem yüksek kararlılık hemde daha hızlı transport gözlemlemişlerdir.

Mohapatra ve diğ. (2004), monomer olarak CTA, plastikleştirici olarak 2-NPOE ve di-tert-bütil siklo heksano-18-crown-6 (DtBuCH18C6) taşıyıcısı ile hazırladıkları polimerik membranı kullanarak  $Sr^{2+}$  iyonlarını nitratlı sulu ortamdan uzaklaştırmayı amaçlamışlardır. Crown eterin farklı konsantrasyonlarının önerdikleri difüzyon mekanizmasının geçirgenlik katsayısı (P) ile doğrusallık arz ettiğini vurgulamışlardır. Çalışmada  $Sr^{2+}$  iyonlarının transportu üzerine membran kalınlığı, plastikleştirici doğası ve konsantrasyonunun etkileri irdelenmiştir.  $UO_2^{2+}$ ,  $MoO_2^{2+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Ru^{3+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  ve  $Cs^+$  katyonlarının bulunduğu sentetik atık sulardan 24 saatlik transport prosesinin ardından  $Sr^{2+}$  ayrılmasını %70 verimle gerçekleştirmişlerdir.



## **2. MEMBRANLAR**

### **2.1 Difüzyon**

Difüzyon, yüksek konsantrasyonlu bölgeden daha düşük konsantrasyonlu bölgeye atomların hareket etmesiyle oluşur ve kimyasal potansiyel her yerde aynı olana kadar difüzyon devam eder (Kurt, 1996). Difüzyon sıcaklık, basınç ve konsantrasyon farkı ile doğrudan ilgilidir. Sıcaklık yükseldikçe, atomların hareket kabiliyeti artar ve dolayısıyla da difüzyon için gerekli olan atomların yer değişimi hızı da artar (Buytoz, 1999; Alp, 2008).

Difüzyonun başlıca sebebi konsantrasyon farkıdır. Konsantrasyon farkından dolayı, bileşen bu farkı giderecek yöne doğru hareket eder. Sonunda konsantrasyonlar eşit hale gelir. Yüksek konsantrasyonlu tarafa, difüze olan madde miktarı kadar ilave edilir ve düşük konsantrasyonlu taraftan da difüze olan miktar kadar madde çıkarılır ise, difüzyon işlemi devamlı olur ve buna “devamlı difüzyon” denir (Cabe-Smith, 1981). En hızlı difüzyon gazlarda meydana gelir, sıvı ve katılarda ise bu olay daha yavaş meydana gelmektedir (Koca, 2008).

Endüstriyel açıdan önemli proseslerde difüzyon olayları genellikle kütle transferi olarak karşımıza çıkmaktadır. Gazlarda ve sıvılarda her bir molekül veya atomun rastgele hareketleri, konsantrasyon farklarının oldukça çabuk yok olmasına neden olur. Katılarda ise durum biraz daha farklıdır. Atomlar, kendi pozisyonlarında salınım halindedirler. Isının etkisi ile iki atom yer değiştirebilir veya bir atom iki komşu atom arasındaki açıklıktan bir çatlak pozisyonuna veya boş bir pozisyona doğru geçmek için baskı yapabilir. Bu yolla, yeni bir atomun hareketi ile yeni bir boş pozisyon açığa çıkar. Böylece molekül veya atomlar sürekli hareket eder ve yayınırlar (Aydın, 1994; Koca, 2008).

#### **2.1.1 Kararlı hal difüzyonu (I. Fick Kanunu)**

İletkenlik ve ısı taşınımı rastgele moleküler hareketlere bağlıdır. Bu difüzyon işlemiyle benzerdir. Bunu ilk fark eden 1855 yılında Adolf Fick olmuştur. Daha önce Fourier'in ısı iletimi için 1822'de geliştirdiği matematiksel ifadeyi difüzyon



$D$  : Difüzyon katsayısı

Fick'in difüzyon kanunları, difüzyonu tanımlar ve difüzyon katsayısını ( $D$ ) çözmek amacıyla kullanılabilir (Crank, 1975). Seyreltik çözeltiler için difüzyon katsayısı ( $D$ ) sabit alınabilir ancak polimerler gibi yüksek yoğunluklu maddelerde difüzyon çok belirgin bir şekilde konsantrasyona bağlıdır (Cabe-Smith, 1981). Seyreltik, sulu çözeltilerde çoğu iyonların difüzyon katsayısı hemen hemen aynıdır ve oda sıcaklığında  $0,5 \times 10^{-9}$ - $5 \times 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s aralığında değişirlerken, gazların difüzyonunda difüzyon katsayıları sıvılardaki difüzyon katsayılarına oranla çok daha yüksek olup,  $10^4$ - $10^5$  m<sup>2</sup>/s civarındadırlar (Geankoplis, 1983). Biyolojik moleküller için difüzyon katsayısı normal şartlarda  $10^{-11}$ - $10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s aralığındadır (Cabe-Smith, 1981).

İki ya da daha fazla boyutlarda aşağıdaki eşitlik kullanılır.

$$F = -D \nabla C \quad (2.3)$$

Eğer  $F$  (difüze olan madde akısı) ve  $C$  (konsantrasyon) aynı kütleli birimle ifade edilirse, gram ya da gram-molekül gibi, (2.2) eşitliğinden de anlaşılacağı gibi  $D$  bu birimden bağımsızdır ve birimi uzunluk<sup>2</sup>/zaman'dır. Difüzyon işlemi sırasında yüksek potansiyele sahip bölgede konsantrasyon giderek azaldığından, değişimi negatif yöndedir. Bu nedenle (2.2) denkleminde eksi (-) isareti bulunur. (2.2) denklemini sadece izotropik ortam (yapısı ve difüzyon özellikleri her yerde aynı olan ortam) için geçerlidir.

Kütle taşınımı işleminde, difüze olan madde aynı ortama tekrar sağlanamıyorsa veya giderilme yapılamıyorsa, konsantrasyon zamanla değişecektir. Bu duruma, birinci durumdan daha sık rastlanır ve kararsız hal difüzyonu olarak adlandırılır. Kararsız hal difüzyonu II. Fick Kanunu ile açıklanır (Koca, 2008).

### **2.1.2 Kararsız hal difüzyonu (II. Fick Kanunu)**

Sabit konsantrasyon farkında kütle akışının tespitinin zor olması ve metallere difüzyon olaylarının çözümünde I. Fick Kanunu'nun yetersiz kalması sebebiyle, difüzyon katsayısının deneysel tespitinde ve birçok kullanımda II. Fick Kanunu'ndan yararlanılmaktadır.

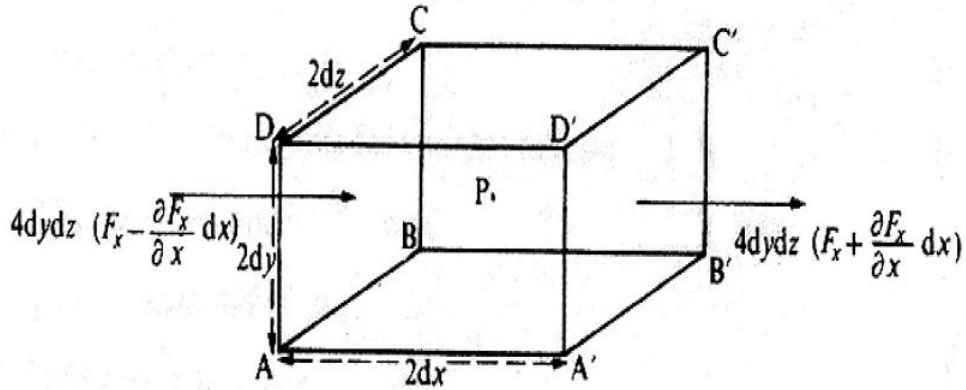
II. Fick Kanunu, yatışkın olmayan ya da diğer bir ifadeyle zamana bağlı olarak durumu değişen difüzyonlarda kullanılır. Difüzyon hacminde, konsantrasyon zamanla değişir (Crank, 1975).

İzotropik bir ortamdaki temel difüzyon denklemi (2.2) eşitliğinden türetilmiştir. Koordinat eksenleri (x, y ve z) boyunca, boyutları  $2dx$ ,  $2dy$  ve  $2dz$  olan bir hacim ele alındığında, Şekil (2.2)'deki gibi bir kontrol hacminde yayılan madde, hacim birimine ABCD yüzeyinden girerek x - dx boyunca ilerler. Bu yöndeki difüzyon hızı:

$$4dydz \left( F_x - \frac{\partial F_x}{\partial x} dx \right) dx \quad (2.4)$$

ile ifade edilir.

$F_x = x$  yönünde maddenin akısı



Şekil 2.2 : Kontrol Hacmi

Bu durumda ABCD ve A'B'C'D' olmak üzere iki yüzeyde meydana gelen x yönündeki difüzyon hızı;

$$-8dx dy dz \frac{\partial F_x}{\partial x} \quad (2.5)$$

olur. Aynı sonuç y ve z eksenleri boyunca da elde edilir;

$$-8dx dy dz \frac{\partial F_y}{\partial y} \quad (2.6)$$

$$-8dx dy dz \frac{\partial F_z}{\partial z} \quad (2.7)$$

Ayrıca birim hacim içerisinde maddenin içeri difüze olması sonucu, içerideki konsantrasyonda artışa neden olan difüzyon hızı,

$$8dx dy dz \frac{\partial C}{\partial t} \quad (2.8)$$

şeklinde yazılabilir. Böylece kütle korunumu denkliğinden;

$$8dx dy dz \left( \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial F_x}{\partial x} + \frac{\partial F_y}{\partial y} + \frac{\partial F_z}{\partial z} \right) = 0 \quad (2.9)$$

$$\left( \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial F_x}{\partial x} + \frac{\partial F_y}{\partial y} + \frac{\partial F_z}{\partial z} \right) = 0 \quad (2.10)$$

elde edilir.

Eğer difüzyon katsayısı sabitse, eşitlik (2.2) ve (2.3) birlikte yazılarak;

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D \left( -\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (2.11)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (2.12)$$

elde edilir. Sadece  $x$  yönüne indirgenirse;

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) \quad (2.13)$$

elde edilir.

## 2.2 Membranların Tanımı

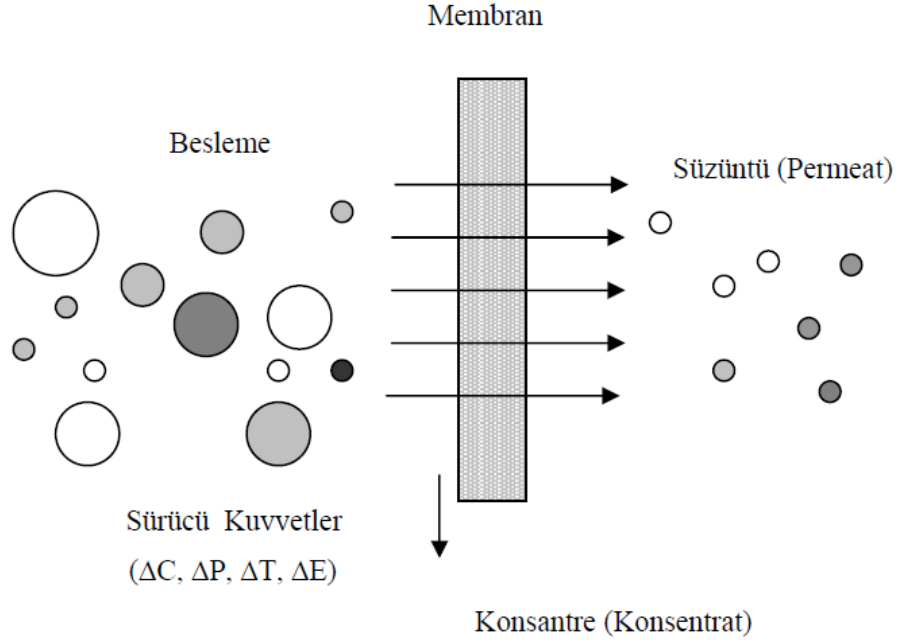
1960'lı yıllarda uygulanmaya başlanan membran prosesleri, ilk olarak deniz suyunun demineralizasyonu için kullanılmıştır. Son 30 yılda membran teknolojilerinin gelişmesiyle membran prosesleri deniz suyu arıtımı, içme suyu eldesi ve atıksu arıtımı gibi alanlarda kullanılmaya başlanmıştır (Kaleli, 2006).

Membranların ayırma amaçlı olarak kullanılmasından dolayı membran süreçleri, ayırma süreci olarak adlandırılmaktadır. Uygun membran ve membran sürecinin seçimi, ayrılacak karışımı oluşturan maddelerin yapısına, ayrılacak çözeltinin hacmine, istenilen ayırma derecesine ve şüphesiz maliyete bağlı olarak gerçekleştirilmektedir (Doğan, 2007).

Membranla ayırma süreçleri, diğer klasik ayırma süreçleri ile karşılaştırıldığında, yatırım ve enerji açısından ekonomik olduğu kadar bunlarda kullanılan cihazlar ve sistemler açısından da genellikle daha basit olmaktadır (Ho, 1992; Doğan, 2007).

Membran sistemleri destilasyon, adsorpsiyon, absorpsiyon, ekstraksiyon gibi geleneksel ayırma tekniklerine alternatif teşkil edebilen bir ayırma teknolojisidir. Bütün membran proseslerinde anahtar faktör ayırma aracı olarak kullanılan membrandır. Membranlar polimerik, cam, metal ve sıvı materyallerden hazırlanabilirler ve gözenekli veya gözeneksiz, simetrik veya asimetrik, ya da kompozit olabilirler. Geleneksel ayırma işlemlerine göre yüksek seçicilik, enerji tasarrufu, ortalama maliyet-performans oranı ve modülerlik gibi birçok avantaj getirirler. Ayrıca geleneksel ayırma araçlarıyla birlikte hibrid prosesler oluşturabilirler (Salt ve Dinçer, 2006).

Membran, yarı geçirgen bir engel olarak düşünülebilir. Şekil 2.3'de şematik olarak membran mantığı gösterilmiştir. İki faz arasına yerleştirildiğinde bir bileşen, membran içerisinden yüksek konsantrasyonlu bir ortamdan düşük konsantrasyonlu diğer ortama difüzyon prosesiyle taşınabilir. Bununla beraber bir bileşenin, sistemdeki ikinci bir bileşenin mevcut konsantrasyon gradiyentinin bir sonucu olarak kendi konsantrasyon gradiyentine karşı bir membran içerisinden geçebileceği bilinmektedir (çifte taşınım) (Greenwood, 1963).



Şekil 2.3 : Membran sisteminin şematik olarak gösterimi (Usanmaz, 2007).

Membranlar, sentetik, organik ya da inorganik materyallerden yapılan ince filmlerdir. Bunlar su akımında bir engel oluşturmakta, birleşik ve çözülmüş maddeleri büyüklüğüne göre ayırmaktadır. Membranlar, karışım halindeki pek çok maddenin ayrılması amacı ile kullanılmaktadır. Membran porlarının suyun geçişini sağlayabilecek geçirgenlikte olduğu bilinmektedir.

Membran belirli zararlı bileşiklerin ya da suda istenmeyen moleküllerin hareketini kısıtlayan, metal, inorganik veya organik polimerlerden yapılan geçirgen veya yarı geçirgen bir malzeme olup; gaz ayırımı, katı/sıvı ve sıvı/sıvı ayırımı gibi amaçlar için kullanılmaktadır. Genel olarak;

- 1) Sıvılardan ve gazlardan mikron boyutundaki partiküllerin filtrasyonu,
- 2) Sıvılardan kolloidlerin ve büyük ölçekli moleküllerin (iyon boyutu da dahil olmak üzere) ayırımı,
- 3) Sadece iyonik maddelerin ayırımı,
- 4) Sulardan veya diğer sıvılardan askıda çözülmüş maddelerin veya katı ayırımı amacıyla kullanılırlar (Sınmaz, 2007).

Membranın performansı iki parametre ile ifade edilir; seçicilik ve akı. Akı, birim alan ve zamanda membrandan geçen hacim olarak tanımlanır. Hacimsel olarak ifade edilen akının birimi genellikle  $L/m^2sa$ ,  $L/m^2gün$  ve  $cm^3/cm^2sa$  olarak verilir.

Akı genel olarak basınca, sıcaklığa, çapraz akış hızına, filtre edilecek ortamın içeriğine ve çözültideki partikül madde miktarına bağlıdır (Koyuncu ve diğ., 2004). Membran ve filtre edilecek bileşenler arasındaki fiziksel ve kimyasal ilişkilere bağlı olarak, membranlar bileşenlere göre farklı davranışlar gösterir. Membrandaki taşınma, çözültideki bileşenlerin sürücü kuvveti ile gerçekleşir. Bundan dolayı, süzüntü akışı yani akı, sürücü kuvvete bağlı olarak aşağıdaki formüle göre hesaplanır (İmer, 2011).

$$J = -A \frac{dX}{dx} \quad (2.14)$$

J = Akı (Flux)

A = Akı ve yürütücü kuvvete bağlı katsayı

(dX/dx) = Hareket ettiren güç

X = Sıcaklık, konsantrasyon, basınç

x = Membrana dik doğrultu

Tablo 2.1: Akı ifadeleri ve kanunları (Mulder, 1996)

| Akı            | Eşitlik                        | Kanun   |
|----------------|--------------------------------|---------|
| Kütlesel Akı   | $J_m = -D \frac{dC}{dx}$       | Fick    |
| Hacimsel Akı   | $J_v = -L_p \frac{dP}{dx}$     | Darcy   |
| Isısal Akı     | $J_h = -\lambda \frac{dT}{dx}$ | Fourier |
| Momentum Akısı | $J_n = -\nu \frac{dV}{dx}$     | Newton  |
| Elektrik Akısı | $J_i = -I/R \frac{dE}{dx}$     | Ohm     |

### 2.3 Membranların Sınıflandırılması

Membran proseslerde kullanılan membranlar, özelliklerine göre sınıflandırılmaktadır. Yapılarına göre doğal veya sentetik, organik veya inorganik, boşluklu veya boşluksuz, simetrik veya asimetric membranlar olarak gruplandırılmaktadırlar.



Membran ayırma proseslerinde en önemli husus membranın kendisidir. Bir membrandan olan kütle taşınımı bireysel olarak moleküllerin difüzyonundan kaynaklanabildiği gibi, elektriksel potansiyel, konsantrasyon, basınç veya sıcaklık derecelenmesinden doğan konveksiyon sonucu da gerçekleşebilir.

Farklı alanlarda yapılan membran sınıflandırılması Tablo 2.2'de verilmiştir.

Tablo 2.2: Membranların sınıflandırılması (Bungay, 1983; Doğan, 2007)

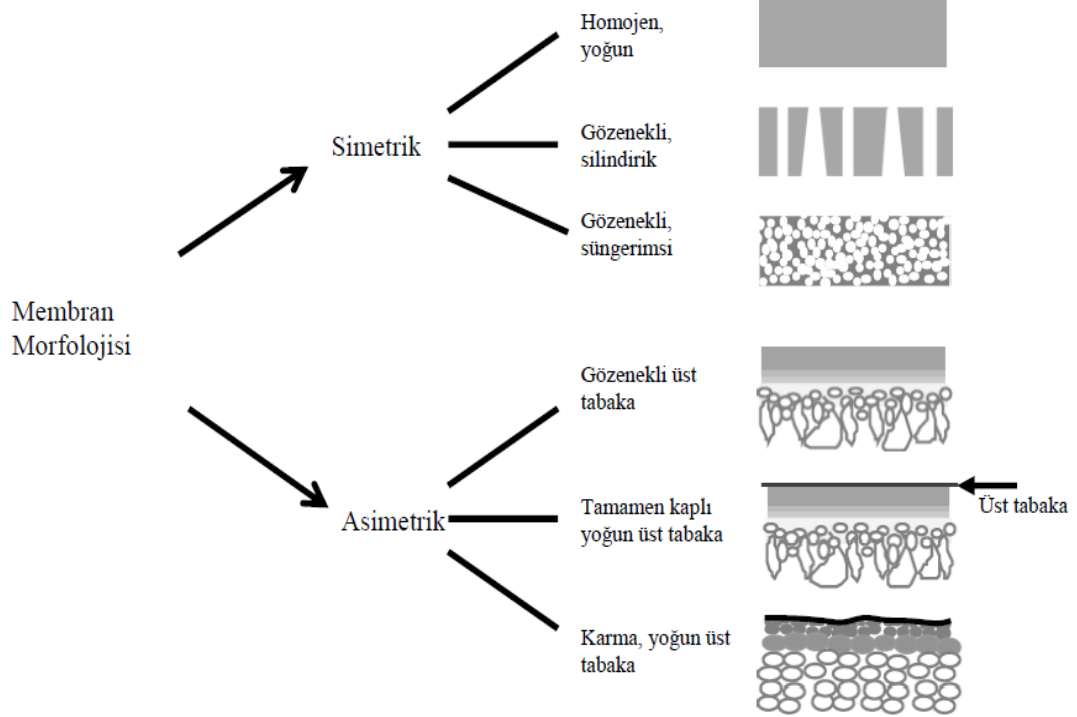
|  |
|--|
| <b>A. Doğasına göre</b>                                  |
| • Doğal membranlar                                       |
| 1. Biyolojik (canlı) membranlar                          |
| 2. Doğal Maddeler: modifiye veya rejenere edilmiş        |
| • Sentetik Membranlar                                    |
| 1. İnorganik Membranlar : metaller, seramik, cam, zeolit |
| 2. Organik Membranlar : polimerler                       |
| <b>B. Fiziksel Görünümlerine Göre</b>                    |
| • Düz Tabaka Membranlar                                  |
| • Tübüler Membranlar                                     |
| • Boş-Tüp (Hollow Fiber) Membranlar                      |
| • Sargılı Membranlar                                     |
| <b>C. Yapısına göre</b>                                  |
| • Simetrik Membranlar                                    |
| • Asimetrik Membranlar                                   |

Biyolojik membranlar; yaşam için çok büyük önem taşırlar ve her bir canlı hücrede bulunmaktadır. Bu tür membranlar, sentetik olarak elde edilen membranlardan yapı ve fonksiyonellik açısından oldukça farklıdır.

Sentetik membranlar, organik (polimerik) ve inorganik membranlar veya bunların değişik kombinasyonları kullanılarak hazırlanmaktadır. Polimerler, makroyapıdaki kimyasal moleküller olup, membran yapımında oldukça büyük önem taşımaktadır. Polimerlerdeki; molekül ağırlıkları, kimyasal ve mekanik özellikleri, ısısal özellikleri, geçirgenlik değerleri (permeability), zincir esnekliği, kimyasal yapısı, polimerdeki zincir etkileşimleri, kristalin ve amorf bölge düzeyleri gibi parametreler, elde edilen membran özellikleri üzerinde oldukça etkili olmaktadır. Membran

yapımında polimerik yapılar olarak değişik kimyasal yapılardaki homo ve kopolimerler veya bunların değişik karışımları kullanılmaktadır (Doğan, 2007).

Ayrıca membran morfolojisine göre olan sınıflandırma ise şekil 2.4'de verilmiştir.



Şekil 2.4 : Farklı membran morfolojisinin şematik olarak gösterilmesi (Mulder, 1996)

Simetrik membranlar sınıfında ise üç alt grup yer almaktadır (Mulder, 1996):

- Homojen gözeneksiz membranlar, kalınlıkları 10  $\mu\text{m}$ 'den daha büyük olup, gaz ayırma ve pervaporasyon ayırma işlemlerinde kullanılmaktadır. Polimer malzeme biliminin çalışma alanında yer almaktadır.
- Silindirik, gözenekli membranlar, sulu çözeltilerden enzim ve DNA gibi moleküllerin ayrılması gibi küçük çaplı laboratuvar çalışmalarında kullanılmaktadır.
- Süngerimsi yapıda gözenekli membranlar, gözenek çapı 0,2-5  $\mu\text{m}$  olan ve mikrofiltrasyon uygulamalarında kullanılan membranlardır.

Asimetrik membranlar da üç alt gruba ayrılmaktadır.

- Gözenekli membranlar, membran kalınlığı boyunca aynı gözenek boyutuna sahip olmayan membranlardır.

- Üst tabakalı gözenekli membranlar, gözenekli bir alt tabaka üzerine gözenek çapı daha küçük (5-500 nm) ikinci bir tabakanın yer aldığı membranlardır. Bu tür, yani tamamen kaplanmış, membranlar genellikle ultrafiltrasyon uygulamalarında kullanılmaktadır. Gaz ayırma uygulamalarında gözenekli üst tabaka, gazları Knudsen difüzyon veya Poiseuille mekanizmasına göre ayırmaktadır. Üst tabakanın yoğun, yani sürekli bir polimer faz, olması durumunda katı tanecikler tutularak sadece akışkan faz geçebilmektedir.
- Karma (composite) membranlar, destekleyici bir membran üzerine homojen bir tabakanın yerleştirilmesi ile oluşturulmaktadır. Gaz ve sıvıların ayrılmasında (pervaporasyon) kullanılan ve yüzeyi tamamen kaplanmış olan bu karma membranlar, 1 µm'den daha ince seçici bir tabakaya sahip olmaktadır (Doğan, 2007).

## 2.4 Membranlarda Ayırma

Membran kullanımının genel olarak saflaştırma, deriştirme ve fraksiyonlara ayırma gibi 3 farklı amacı vardır ve sanayide birçok kullanım alanına sahiptir.

- Deriştirme işlemiyle düşük derişimli çözeltilerden çözücü uzaklaştırılarak istenen çözeltilerin derişimi artırılır.
- Saflaştırma işlemiyle bileşendeki safsızlıklar uzaklaştırılır.
- Fraksiyonlara ayırma işlemiyle karışım iki ya da daha fazla istenen bileşenlerine ayrılır.

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

Membran teknolojisinin diğer ayırma işlemlerine göre üstünlükleri şöyle sıralanabilir (Başlıoğlu, 2012):

- Sürekli bir ayırma işlemi mümkün kılar;
- Operasyonel olarak basit ve esnektir;
- Özel bileşenlerin taşınımı için nispeten yüksek seçicilikte ve geçirgenliktedir;
- Çevresel uyumluluğa sahiptir;

- Enerji sarfiyatı genellikle düşüktür;
  - Diğer ayırma prosesleriyle kolaylıkla kombine edilebilirler (hibrit proses) (Salt ve Dinçer, 2006)
  - Ayırma işlemi ılıman şartlar altında gerçekleştirilebilir;
  - Kontrol altında tutma ve ölçek büyütme genelde kolaydır;
  - Membran özellikleri değişkendir ve ayarlanabilir;
  - Hiçbir katkı maddesi gerektirmez (ektraktör, adsorber gibi) (Wenten, 2003; Mulder, 1996; Salt ve Dinçer, 2006)
- Dezavantajları ise,
- Konsantrasyon polarizasyonu / membran kirlenmesi;
  - Düşük membran ömrü;
  - Düşük seçicilik ya da akı;
  - Ölçek büyütme sorunu.

Membran sistemleri damıtma, adsorpsiyon, absorpsiyon, ekstraksiyon gibi geleneksel ayırma tekniklerine alternatif teşkil edebilen bir ayırma teknolojisidir. Bütün membran proseslerinde anahtar faktör ayırma aracı olarak kullanılan membrandır (Salt ve Dinçer, 2006; Kaya, 2007).

## **2.5 Membran Modül Konfigürasyonları**

Membranların modül olarak adlandırılan cihazlara yerleştirilmesi gereklidir. Membran modülleri; kapiler, içi boş lif, levha-çerçeve, spiral sargı ve borusal olarak hazırlanabilirler. Spiral sargı ve içi boş lif modüller en çok kullanılanlarıdır. Levha-çerçeve modüller filtre pres prensibinden esinlenerek oluşturulmuştur. Spiral sargı membranlar birim hacim başına yüksek bir membran alanı verir. Borulu ısı değiştiricilere benzer şekilde imal edilen içi boş lif modüllerde en iyi alan hacim oranına ulaşılmaktadır (Singh, 1998; Paul ve Sikdar, 1998; Salt ve Dinçer, 2006).

## **2.6 Membran Prosesleri**

Membranlarla ayırma işlemi yürütücü kuvvetlerin etkisiyle gerçekleşir. Yürütücü kuvvetler, akımın membranın bir tarafından diğer tarafına geçişini sağlar. Bu yürütücü kuvvetler iki faz arasındaki basınç, sıcaklık, konsantrasyon ve elektriksel

potansiyel farklarıdır. Tablo 2.3'de çeşitli membran prosesleri ve etkin yürütücü kuvvetleri verilmektedir.

Tablo 2.3: Membran proseslerinin kullandıkları yürütücü kuvvete göre sınıflandırılması (Mulder, 1996; İmer, 2011)

| Membran Prosesi      | Fazlar  |         | Yürütücü Kuvvet     |
|----------------------|---------|---------|---------------------|
|                      | Çözelti | Süzüntü |                     |
| Mikrofiltrasyon      | Sıvı    | Sıvı    | $\Delta P$          |
| Ultrafiltrasyon      | Sıvı    | Sıvı    | $\Delta P$          |
| Nanofiltrasyon       | Sıvı    | Sıvı    | $\Delta P$          |
| Ters Ozmoz           | Sıvı    | Sıvı    | $\Delta P$          |
| Pervaporasyon        | Sıvı    | Gaz     | $\Delta P$          |
| Gaz ayırma           | Gaz     | Gaz     | $\Delta P$          |
| Diyaliz              | Sıvı    | Sıvı    | $\Delta C$          |
| Buhar geçişi         | Gaz     | Gaz     | $\Delta P$          |
| Membran destilasyonu | Sıvı    | Sıvı    | $\Delta T/\Delta P$ |
| Termo-ozmoz          | Sıvı    | Sıvı    | $\Delta T/\Delta P$ |
| Elektrodiyaliz       | Sıvı    | Sıvı    | $\Delta E$          |

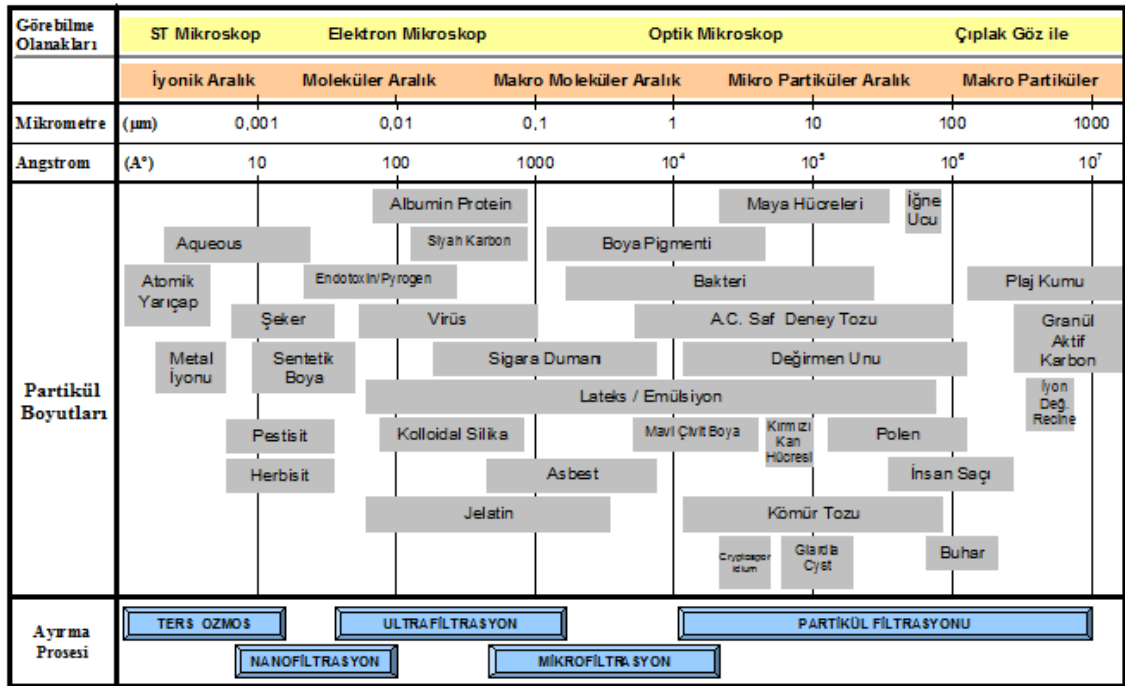
P: basınç, E: elektrik potansiyeli, C: konsantrasyon, T: sıcaklık.

Basınç yürütücülü membran prosesleri, diğer membran proseslerinden endüstriyel alanda daha yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Basınç yürütücülü membran prosesleri, por büyüklüklerine göre sırasıyla Mikrofiltrasyon (MF), Ultrafiltrasyon (UF), Nanofiltrasyon (NF) ve Ters Ozmoz (RO) olarak dört gruba ayrılırlar. Tablo 2.4'de basınç yürütücülü membran proseslerinin özellikleri gösterilmektedir (Kaya, 2007).

Tablo 2.4: Basınç yürütücülü membran proseslerinin özellikleri (Mulder, 1996)

| Membran Prosesi | Ayırma Büyüklüğü                 | Transmembran Basıncı (Bar) | Ayırma Mekanizması   | Akı    |
|-----------------|----------------------------------|----------------------------|----------------------|--------|
| Mikrofiltrasyon | 0.05-10 µm<br>(mikropartiküller) | 0-2                        | Eleme                | Yüksek |
| Ultrafiltrasyon | 1-100 nm<br>(makromoleküller)    | 1-10                       | Eleme                | Yüksek |
| Nanofiltrasyon  | 0.5-5 nm<br>(moleküller)         | 5-30                       | Çözünme-<br>Difüzyon | Orta   |
| Ters Ozmoz      | < 1 nm<br>(moleküller)           | 10-100                     | Çözünme-<br>Difüzyon | Düşük  |

Basınç yürütücülü membran proseslerin sudan ayırabildikleri çeşitli parça büyüklükleri Şekil 2.5'de verilmiştir.



Şekil 2.5 : Kirletici boyutuna bağlı olarak filtrasyon (Mert, 2009)

## 2.6.1 Mikrofiltrasyon

Mikrofiltrasyon (MF) bilinen en eski membran teknolojisidir. MF teknolojisi, 0,1-10 µm büyüklüğündeki partikülleri tutmak amacıyla kullanılır. Çoğunlukla borsal ve kapiler membran modülleri tercih edilir. Ayırma mekanizması boyut farklılığına dayanır. MF membranları inorganik ya da organik yapıda olabilmelerinin yanısıra

genellikle %80 gözenek yoğunluğu ve üniform gözenek büyüklüğüne sahip ince film polimerlerden üretilmektedirler. Membran direnci düşük olduğu için düşük basınç (0-2 bar) altında işletilmektedirler. MF'de sadece porlu membranlar kullanılır. Mikrofiltrasyon membranları “Nominal Por Çapı” ile karakterize edilirler. Nominal por çapı, por büyüklüğü dağılımında en çok sayıda bulunan por büyüklüğüdür. MF teknolojisinde ayırma, eleme mekanizması ile gerçekleşir. Membran por büyüklüğünden daha büyük boyuta sahip olan partiküllerin daha çok membran yüzeyinde birikmesiyle meydana gelen eleme mekanizmasına yüzey filtrasyonu (surface filtration) adı verilir ve mikrofiltrasyon proseslerinde en çok karşılaşılan durumlardan birisidir. Partikül boyutunun membran por büyüklüğünden daha küçük olduğu durumlarda, partiküller membran içine geçebilmekte ve membranın porlarında tutulabilmektedirler. Bu tip filtrasyona ise derin filtrasyon (in-depth filtration) adı verilmektedir. Her iki tip filtrasyonda, süzüntü akısında azalma görülmektedir (Davis,1992; Çapar, 2005; Kaya, 2007; Özçeleb, 2009).

MF'de akım, membran yüzeyine paralel olarak uygulanmakta membrandan geçemeyen konsantre kısım membran yüzeyinde birikmektedir. Zamanla membran yüzeyinde oluşan direnç artmaktadır. Membran filtrasyonu ekonomik olmayan bir konuma geldiği zaman, yani akı değeri azaldığı zaman membran temizlenmekte ya da değiştirilmektedir. Mikrofiltrasyon uygulamalarında karşılaşılan en büyük problem zamanla akıda meydana gelen azalmadır. Bunun sebebi gözenek içlerinde ve membran yüzeyinde çözelti içinde bulunan katı maddelerin birikmesi sonucunda oluşan konsantrasyon polarizasyonu ve tıkanmadır. Bu etkileri azaltmak için çapraz hızı değiştirme, ultrasonik ses dalgaları, titreşimler, elektriksel alanlar ve benzeri çeşitli yöntemler uygulanmaktadır (Koyuncu, 2001; Kaleli, 2006).

Mikrofiltrasyon'nun ana uygulama alanları şu şekilde sıralanabilir (Demirciyeva, 2006)

- Analitik uygulamalar,
- Sterilizasyon (gıda ve ilaç endüstrisi),
- Ultra saf su (elektronik endüstrisi),
- Berraklaştırma (içecek endüstrisi),
- Membran biyoreaktör (biyoteknoloji),
- Atık su arıtma,
- Fermantasyon,

- Yağ-su emülsiyon ayırma.

### **2.6.2 Ultrafiltrasyon**

Ultrafiltrasyon (UF) 1-100 nm arasındaki partikülleri tutmak amacıyla kullanılır. Membranlardaki ayırma işlemi partikül boyutlarına bağlı olmakla birlikte molekül ve kolloid şekilleri, membran ve tutulan maddeler arasındaki ilişkilere de bağlıdır. UF işletme açısından MF'ye benzemektedir (Kaya, 2007).

Ultrafiltrasyon (UF) teknolojisi, ayırma işleminin esas olarak moleküler büyüklük farkına dayandığı bir basınç yürütücülü membran teknolojisidir. 1-100 nm arasındaki partikülleri tutmak amacıyla kullanılır ve 1-10 bar basınç altında işletilirler. UF membranları ile ayırma mekanizmasında temel etken moleküler büyüklük olmakla birlikte pH, iyonik kuvvet gibi çözeltiliye ait özellikler ve çözeltili-çözücü membran yüzeyi arasındaki fizikokimyasal etkileşimler de rol oynamaktadır (Scott, 1996). UF teknolojisi, süt, yiyecek, ilaç, tekstil, kimya, metalurji, kağıt ve deri endüstrilerinde atıksuların arıtılması ve geri kazanılması amacıyla yönelik olarak kullanılmaktadır. Ayrıca içme suyunun ileri arıtımında ve ters osmoz membranları öncesinde ön arıtım amaçlı olarak da kullanılmaktadır (Mulder, 1996; Koyuncu, 2001; Özçeleb, 2009).

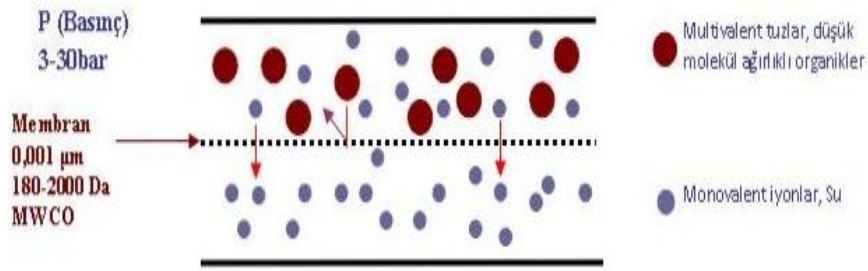
### **2.6.3 Nanofiltrasyon**

Ters osmoz ve UF membran boyutları arasında gözenek boyutuna sahip membranlar nanofiltrasyon (NF) membranlar (gözenek boyutu 0.002 µm) olarak adlandırılırlar. NF, genelde sulardan çok değerlikli iyonları ve yüksek molekül ağırlıklı organik maddeleri gidermek amacıyla kullanılmaktadır. Tek değerlikli tuzların büyük bir kısmı bu proses ile tutulamamaktadır. Daha az geçirgen olan membran tabakasının göstermiş olduğu dirençten dolayı, MF ve UF'den daha yüksek basınçlarda işletilirler. NF membranları ile genellikle 5-30 bar arasında çalışılır. NF prosesi ters osmoz (RO) prosesine göre daha düşük işletme basınçlarında çalışmaktadır. Ters osmoz'dan farklı olarak yüksek tuz konsantrasyonlarında ve daha düşük basınçlarda bile yüksek akı sağlanabilmektedir (Kaya, 2007).

Nanofiltrasyon esasında, ürün suyu kalitesinin çok saf olması gerekmeyen durumlarda veya giderilmesi gereken çözünmüş madde miktarının tipik kuyu suyu ya da deniz suyu tuzluluğunda olmadığı durumlarda, ters osmoz sisteminin daha düşük basınçlı bir versiyonudur. Bu nedenle enerji maliyeti de ters osmoz prosesine oranla



daha düşüktür (Akgül, 2006). Şekil 2.6'da nanofiltrasyon ile gerçekleştirilen ayırmaya ait şematik bir gösterim yer almaktadır.



Şekil 2.6 : Nanofiltrasyon ile ayırma işlemi (Url 1)

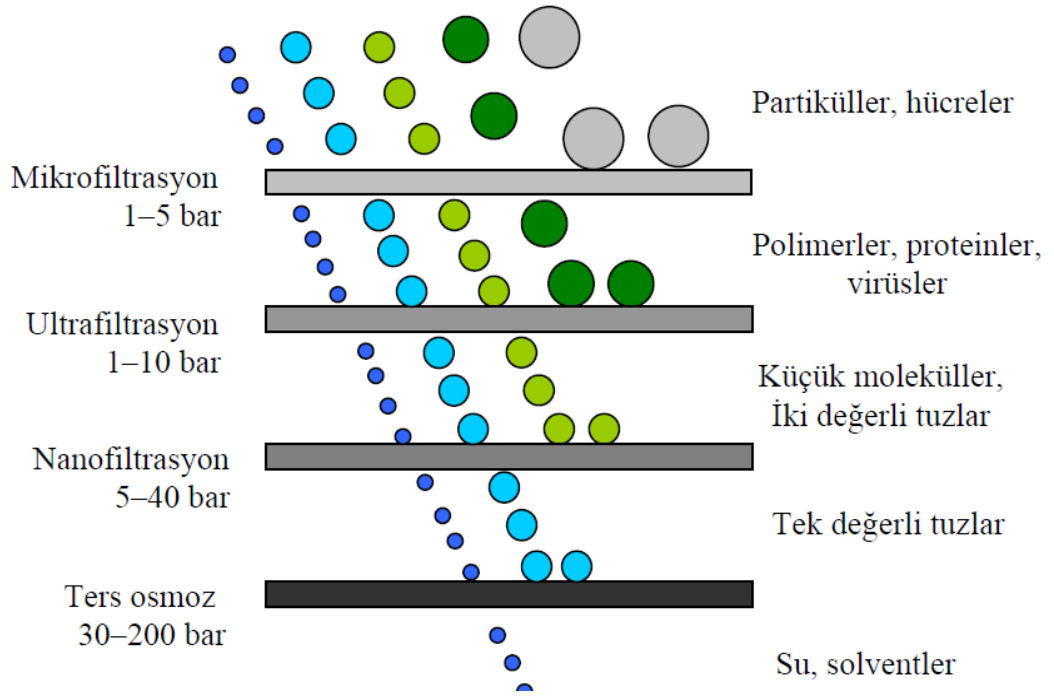
Nanofiltrasyon prosesi, kalsiyum ve magnezyum gibi sertlik yapan iyonları giderebilmesinden ötürü, kireç ile yumuşatma veya sodyum klorür zeolit teknolojilerine cazip bir alternatiftir. Aynı zamanda, bakteri ve virüsler ile istenmeyen klorlanmış hidrokarbonlar ve trihalometanlar oluşturmadan organik kökenli rengi de gidermektedir. Ayrıca, içme suyu güvenliğini sağlamak için yüzey ve yeraltı suyundan pestisit ve diğer organik kirleticileri de ayırabilmektedir. Nanofiltrasyon prosesi, tekstil sanayi, kağıt sanayi, elektro kaplama endüstrisi, boya endüstrisi ve gıda endüstrisi atıksularının arıtımında da kullanılmaktadır (Akgül, 2006).

#### 2.6.4 Ters ozmoz ( Hiperfiltrasyon )

Ters ozmoz, molekül ağırlığı çok düşük olan maddelerin çözelti içinden ayrılması prosesi olarak bilinmektedir. Ozmoz, suyun yarı geçirgen bir membranın her iki tarafında ozmotik denge sağlanıncaya kadar, saf su tarafından konsantre çözelti tarafına doğru akmasıdır. Denge halinde membranın her iki tarafında ozmotik basınç aynı olmaktadır. Suyun akış yönünü değiştirmek için sisteme ozmotik basınçtan daha büyük bir basınç uygulanmaktadır. Bu durumda su, saf su tarafına doğru akmaktadır. Bu olaya ters ozmoz denmektedir (Yalçın, 1998). Şekil 2.7'de ozmoz ve ters ozmoz görülmektedir (Sınmaz, 2007).



Yukarıda anlatılan membran prosesler, çözeltilerde bulunan katıların boyut aralıklarına göre seçilirler. Şekil 2.8 membran proseslerinin ayırma kategorilerini göstermektedir.

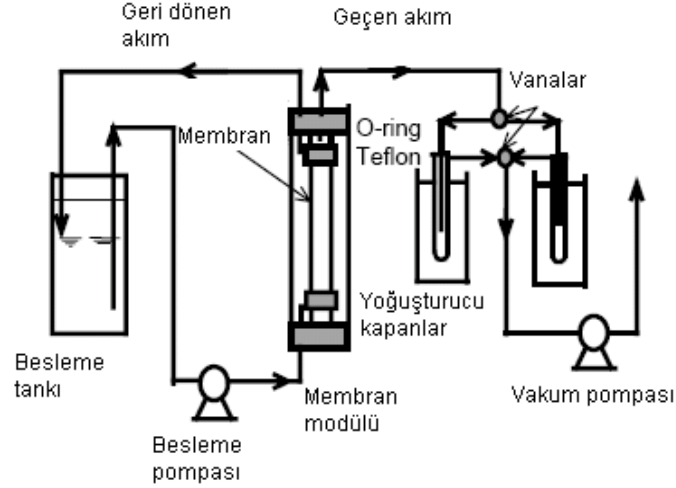


Şekil 2.8 : Membran prosesler ve ayırma kategorileri (Baker, 2004, Dizge, 2011).

### 2.6.5 Pervaporasyon

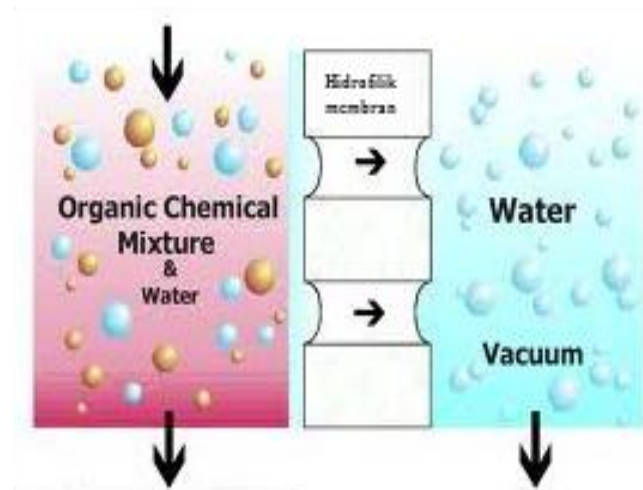
Ayrılması zor veya geleneksel ayırma işlemleriyle fazla enerji maliyeti gerektiren organik-su veya organik-organik karışımların ayrılmasında veya bu karışımlardan bazı bileşenlerin geri kazanımında kullanılan bir ayırma aracıdır (Feng ve Huang, 1997; Zhang ve Drioli, 1995). Şekil 2.9'da gösterildiği gibi standart vakumlu bir PV sisteminde besleme tankından membran hücreğine gelen çözelti, membran ile temas eder ve membranın seçiciliğine göre maddelerden birinin sorpsiyonu gerçekleşir. Konsantrasyon farkına bağlı olarak membran içinde difüze olan madde, vakum basıncı etkisi ile diğer tarafa buhar olarak geçer ve buhar kaparlarda yoğunlaştırılarak sıvı olarak elde edilir. Dolayısı ile işlemin performansı membranın fiziksel ve kimyasal kararlılığına bağlıdır. Pervaporasyonda; inorganik, polimerik ve kompozit membranlar kullanılmaktadır. İlk ticarileşen; kimyasal, mekanik ve ısı kararlılıklarından dolayı inorganik membranlardır ancak hazırlaması zor ve maliyetlidir. Polimerik membranlar; kolay süreçlendirilebilen, ucuz membranlardır ancak ısı ve mekanik kararlılıkları düşüktür. Kompozit membranlar; her iki membranın avantajlarını kapsayan kararlı ve uzun ömürlü membranlardır. Uygulanan

her farklı ayırma işlemi için uygun membranların kullanılması pervaporasyonun etkinliğini arttıran en önemli faktördür. Ayırma esnasında herhangi bir ısıl işlem uygulanmaz, ek kimyasallar kullanılmaz. Sonuç olarak yüksek seçicilik değerinde verimli ve ekonomik bir ayırma işlemi gerçekleştirilir (Gonzalez-Marcos ve diğ., 2004; Sumesh ve Bhattacharya, 2006; Shah ve diğ., 2006; Url 2). Şekil 2.9'da pervaporasyon ünitesinin şematize edilmiş hali gösterilmiştir.



Şekil 2.9 : Pervaporasyon ünitesi

Aşağıdaki şekil 2.10'da ise pervaporasyon işleminde kullanılan membran modülünün daha ayrıntılı gösterimi bulunmaktadır (Url 3).



Şekil 2.10 : Pervaporasyon ünitesindeki membran modülü

Pervaporasyon uygulamaları üç şekilde gerçekleşmektedir;

1) Organik çözücülerden suyun ayrılması,

- 2) Sulu çözeltilerden organik bileşenlerin uzaklaştırılması,
- 3) Organik karışımların birbirinden ayrılması.

Pervaporasyon, çok çeşitli çözeltilerde organik bileşenlerin dehidrasyonundan, sudan organik bileşenlerin geri kazanılmasına ve organik karışımların ayrılmasına kadar çok geniş alanlı uygulamalara olanak sağlar. Bu uygulamalar içinde pervaporasyon, tek bir proses olarak genelde destilasyon, sıvı-sıvı ekstraksiyon, adsorpsiyon ve sıyırma gibi güvenilir ve maliyeti endüstri tarafından kolayca hesaplanabilir geleneksel proseslere göre üstünlük sağlamaktadır. Genelde hem maliyet hem de ürün saflığının optimum olması açısından pervaporasyon, geleneksel proseslere hibrit olarak kullanılır (Kujawski, 2000; Çimenler, 2011).

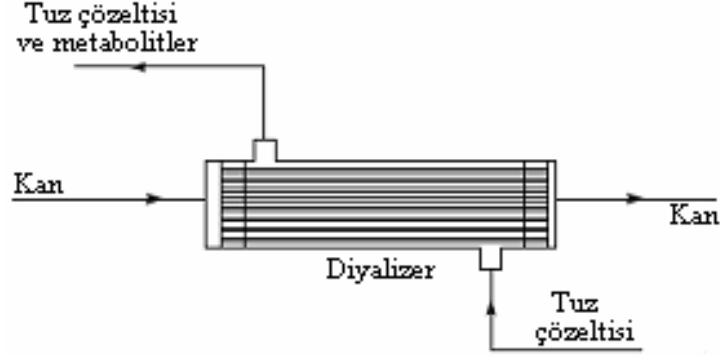
### **2.6.6 Gaz ayırma**

Bir gazın polimerdeki geçirgenliği, genellikle gazın boyutunun küçülmesi ve gazın çözünürlüğünün yükselmesi ile artar. Akı ve seçicilik temelinde membranlar gözenekli, gözeneksiz ve asimetric olarak sınıflandırılabilir. Gözenekli membranlarla gaz ayırımı yüksek akı ve düşük seçicilik verirken, gözeneksiz membranlar düşük akı ve yüksek seçicilik verir. Gözeneksiz membranların en büyük avantajı, permeantların boyutları aynı olsa bile membrandaki çözünürlükleri farklıysa ayrılabilmesidir. Asimetric membranlar ise ince bir ayırıcı üst tabaka ve çok daha kalın bir fiziksel destek tabakasından oluşur (Borchardt, 2003). Membran kullanımı ile gaz ayırmada, membran girişine basınç uygulanması ile gaz karışımındaki bileşenlerden biri membrandan geçer ve ayırma gerçekleşir. Genellikle ince film kompozit polimerik membranlar kullanarak havadan oksijen veya azot ayrılması (silikon kauçuk, polisülfon, etilselüloz, polianilin membranlar), hidrokarbonlardan CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>S ayrılması (selüloz asetat, polisülfon, polieterimid membranlar), havadan hidrokarbon buharlarının ayrılması (silikon kauçuk membranlar), CH<sub>4</sub> veya NH<sub>3</sub>'den H<sub>2</sub> ayrılması (polisülfon membranlar) gibi uygulamalar mevcuttur (Cassano ve diğ., 2006; Fried, 2003; Pandey and Chauhan, 2001; Degreve ve diğ., 2001; Onaç, 2013).

### **2.6.7 Diyaliz**

Diyaliz; vücutta birikmiş üre, kreatinin gibi zararlı maddelerin ve aşırı suyun bir membran aracılığıyla vücuttan uzaklaştırılması işlemidir. İlerlemiş böbrek yetmezliği tedavisinde kullanılır. Diyaliz tedavisi, bozulmuş böbrek işlevlerinin bir kısmını düzenleyerek yaşamın devam etmesini sağlar. Zaman içerisinde birçok değişiklik

geçiren diyaliz günümüzde yaklaşık 1 m<sup>2</sup>'lik membran alanına sahip modüller içinde içi boş lif membranlardan imal edilirler. Diyaliz prosesi Şekil 2.11'de gösterilmiştir. İzotonik tuz çözeltisi, diyalizat, liflerin dışından çapraz akımla pompalanırken, kan liflerin merkezinden sirküle ettirilir.



Şekil 2.11 : Kandan üre ve diğer toksik metabolitleri uzaklaştırmak için kullanılan içi boş lif membranlı suni böbrek diyalizeri

Kandaki üre, kreatinin ve diğer düşük molekül ağırlıklı metabolitler lif duvarından difüze olurlar ve tuz çözeltisiyle uzaklaştırılırlar. Ayırma için itici güç derişim gradyentidir. İşlem oldukça yavaştır ve gerekli miktarda metabolitin uzaklaştırılması birkaç saatte gerçekleşir ve haftada bir veya iki kez tekrarlanması zorunludur (Baker, 2004).

Diyalitik ayırmalar belirli şartlar altında çözünen ve membran arasındaki yüklerin geri itilmesi ile gerçekleşebilir. Buna Donnan diyalizi (DD) adı verilir. DD membranların belirli yüklü iyonların geçişini engellemesi esasına dayanır. Diyalizin bir başka türü de uçucu gazların bir sıvıdan bir diğerine aktarılması esasına dayanır ve gaz teması adını alır (Baker, 2004; Fried, 2003; Salt ve Dinçer, 2006).

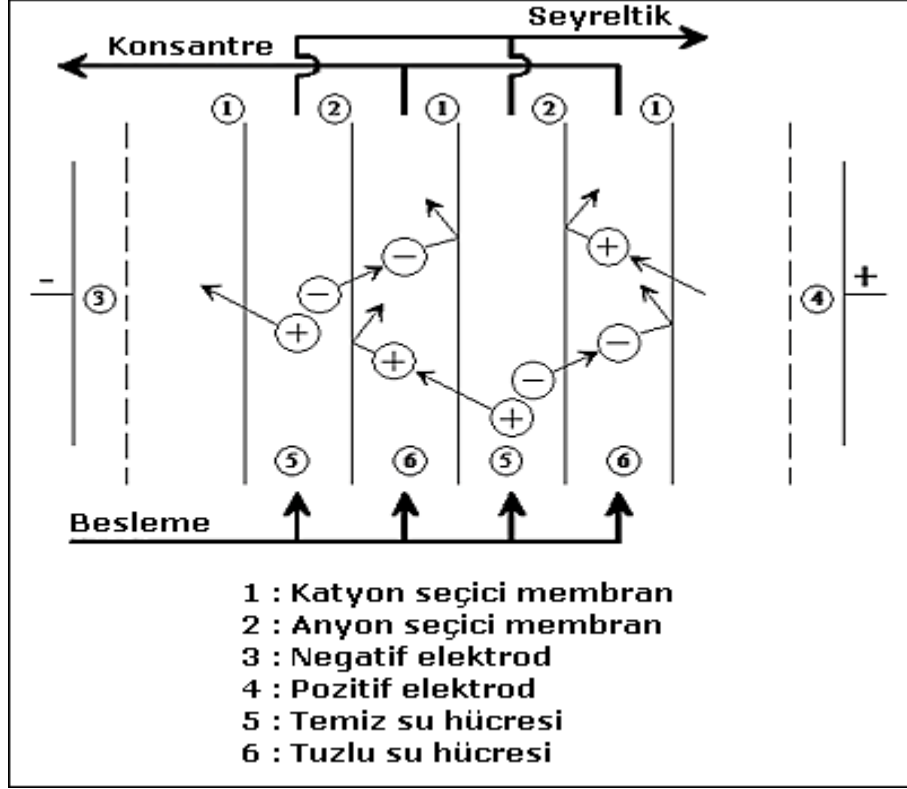
### 2.6.8 Buhar geçişi

Buhar geçişi (VP), sıvı karışımların ayrılması için kullanılan başka bir membran prosesidir. Ayırma verimi, karışımı oluşturan bileşenlerin gözenekli olmayan membran içindeki çözünürlükleri ve membran boyunca taşınım hızlarındaki farklılıklarla belirlenir. Besleme akımı membrana doymun buhar olarak beslenir. Permeat membrandan buhar olarak alınır ve düşük sıcaklıklarda yoğunlaştırılır. Metanol ve trimetilborat karışımlarının ayrılmasına yönelik olarak Sulzer Chemtech tarafından geliştirilen ve destilasyon ve buhar permeasyonunu içeren hibrid bir buhar permeasyon prosesinin ticari uygulaması mevcuttur (Jonquières ve diğ., 2002).

Buhar permeasyonunda besleme karışımı membranla temas etmeden önce buharlaştırılır ve membran içinde faz değişimi yoktur. Membran boyunca bir sıcaklık düşüşü meydana gelmez. İtici kuvvet besleme ve permeat tarafları arasındaki kısmi buhar basıncı farkıdır. Alkol, ester, eter ve keton gibi çözücülerden suyun ayrılmasında uygulanabilmektedir (Salt ve Dinçer, 2006).

### **2.6.9 Elektrodializ**

Bir elektrik alanının etkisi altında seçici geçirgenliğe sahip membranlar boyunca iyonların aktarıldığı bir elektrokimyasal ayırma prosesi olan elektrodializ (Perrez-Herranz ve diğ., 2000), diyaliz ve elektrolizin bileşiminden oluşan bir süreçtir. İyon değiştirici membranları kullanan elektrodializ, genel olarak hem elektriksel potansiyel hem de derişim farkının yürütücü gücü altında gerçekleşir (Baker, 2001). Elektrodializ sürecinin prensibi Şekil 2.12'de verilmiştir. Bu süreçlerde elektriksel yüklü membranlar kullanılarak sulu çözeltilerden iyonların uzaklaştırılması sağlanır. Katyon ve anyon değiştirici membranlar serisi, katot ve anot arasına sıralı olarak yerleştirilir. İyonik besleme çözeltisi (örneğin NaCl), hücre çiftlerine pompalandığında, hiçbir değişim olmayacaktır. Oysa, doğru akım uygulanmasıyla pozitif yüklü sodyum iyonları katoda, negatif yüklü klorür iyonları ise anoda doğru göç ederler. Sonuç olarak, elektrodializ hücresinde seyreltik ve derişik çözeltiler oluşur.



Şekil 2.12 : Elektrodializinin prensibi

Bir elektrodializ hücresi genellikle plaka ve çerçeve tasarımına sahiptir. Hücrenin içerisine elektrik akımının uygulandığı iki elektrot, bu elektrotlar arasına iyon değişim membranları yerleştirilmiştir. Membran tabakaları arasındaki uzaklık olabildiğince küçük olmalıdır. Endüstride bulunan elektrodializ hücrelerindeki membran mesafeleri 0,5 ile 2 mm arasında değişmektedir. Membran tabakalarını ayırmak, bölmeler oluşturmak ve türbülansı iletirmek için ayırıcılar kullanılır. Pek çok hücre tasarımında hem membranı desteklemek hem de besleme çözeltisini akış dağılımını kontrol etmek için membran tabakaları arasına bazı tip dağıtıcılar yerleştirilmiştir (Kraaijeveld ve diğ., 1995).

Elektrodializ sürecinde kesikli ve sürekli olmak üzere iki farklı işlem türü vardır. Tüm membran esaslı süreçlerde olduğu gibi, uzun süreli kullanımda elektrodializ verimi iyon değiştirici membranların kirlenmesi veya tıkanması ile bozulmasından etkilenebilir. Çoğu laboratuvar uygulamalarında kirlenmiş membran ve elektrotların yenileri ile değiştirilmesinin kolay olması bakımından kesikli işlemler tercih edilir. Endüstriyel uygulamalarda ise kesikli geri döngülü veya sürekli olarak uygulanır (Parulekar, 1998; Hacıoğlu, 2006).



Elektrodiyalizin endüstride bilinen pek çok uygulaması vardır. Temel alanlar su giderimi, tuz üretimi ve çeşitli uygulamaların olduğu gıda, süt, kağıt gibi diğer endüstrilerdir. Aşağıda elektrodiyalizin uygulama alanları verilmiştir (Scott, 1996).

- Atıklardan yararlı ürünlerin ve suyun geri kazanımı,
- Gıda süreçlerinden tuz ve asitlerin ayırımı,
- Medikal çözeltilerin giderimi,
- Deniz suyundan tuz eldesi,
- Tuzlu su atıklarından bipolar membranlar ile asit ve bazların üretimi,
- Asetik asidin geri kazanımı,
- Meyve sularından asit geri kazanımı,
- Proteinlerin saflastırılması,
- Fotoğrafik kimyasalların rejenerasyonu,
- Yakıt hücreleri,
- Analitik süreçler,
- Elektroforez kaplama banyolarının saflastırılması (Hacıoğlu, 2006).

## 2.7 Membran Performansını Etkileyen Faktörler

Membran performansına çalışma şartlarının, kullanılan membran tipinin ve sistem tasarımının çok büyük etkisi vardır. Kullanılacak membran tipi belirlenirken göz önünde bulundurulması gereken birçok değişken vardır. Bunlar;

- Sıcaklığa Dayanıklılık: Sıcaklık, plastik malzemenin performansını etkileyen başlıca faktörlerden biridir. Ters ozmoz sistemi, ultrafiltrasyona göre daha hassastır ve ters ozmoz prosesinde sistem verimliliği açısından 25 °C sıcaklıkta çalışılır. En çok kullanılan membran türü olan ve maliyeti diğerlerine göre daha düşük olan selüloz asetat membranlarının 35-40 °C' ye kadar dayanıklılığı vardır. Diğer bir membran türü olan seramik membranlara uygulanan sıcaklık 800 °C' ye kadar çıkabilmektedir (Barlas, 2002).

- Kimyasal Uygunluk: Membran polimerleri kimyasal olarak çözeltiye uygun ve dayanıklı olmalıdır. Çözelti içindeki kimyasal maddelere göre, membranda performans düşüklüğü meydana gelir. Selüloz asetat özellikle klor karşı dayanıksızdır. Bu sebepten bu tip membranların besleme suyunda klor olmamalıdır.

- Basınca Dayanıklılık: Her bir membran türü için ayrı basınçlar uygulanmaktadır. Düşük basınçtan yüksek basınca doğru membran prosesler; mikrofiltrasyon (< 2 bar), ultrafiltrasyon (1-8 bar), nanofiltrasyon (10-30 bar), ters ozmoz (10-100 bar) olarak sınıflandırılır. Normalden yüksek basınç uygulamaları, membranların yapılarını bozmaktadır.
- pH' ya Dayanıklılık: Asitlik ve bazikliğin bir belirtisi olan pH, membranın ömrü ve performansı açısından önemlidir. Genelde kullanılan pH aralığı 2-8'dir. Selüloz asetat membranları pH'ya çok hassastırlar ve kullanılan pH aralığı 4-6'dır. Yüksek pH'larda membran kullanımı sınırlıdır (Barlas, 2002).
- Mekanik Kararlılık: Kırılgan membran yüzeyinin yüksek basınçlardan minimum şekilde etkilenmesi için, yüksek basınçların kullanıldığı membranların mekanik dayanıklılığının da yüksek olması gerekir.
- Ekonomik Özellikler: Genel olarak membranlar yüksek geçirgenlik, iyi seçicilik, kararlı işletme özelliğine sahip olmalı ve düşük maliyet gerektirmelidir. Ekonomik özellikler membran seçiminde önemlidir (Kaleli, 2006; Kaya, 2007).

### 3. SIVI MEMBRANLAR

Sıvı membranlar üzerine ilk araştırmalar 1902 yılında Nernst ve Riesevelt tarafından yapılmıştır. 1968'de N. N. Li sıvı membran prosesini hidrokarbonların ayrılmasında kullanmıştır.

Sıvı membranlar çok basit bir fikirle açıklanabilir: İki homojen ve birbiriyle tamamen karışabilen sıvının (*donör faz/verici faz/besleme fazı (B)* ve *akseptör faz/alıcı faz/sıyırma fazı (S)* olarak anılır), bu sıvılarla karışmayan ve pratik olarak bu iki sıvıda çözünmeyen üçüncü bir sıvı (*membran faz (M)*) ile ayrılmasıdır. Birkaç istisna dışında, *B* ve *S* sulu çözeltilerdir. Verici faz ve organik membran ara yüzeyinde oluşan uygun termodinamik şartlar nedeniyle, bazı bileşenler verici fazdan ekstrakte edilir ve membran sıvısı içine taşınır. Aynı anda membran/alıcı faz arayüzeyinde ters taşınıma uygun şartların oluşmasıyla belirtilen bileşenlerin sıvı membrandan alıcı faza ekstraksiyonu veya sıyırılması suretiyle burada birikmesi sağlanır (Bal, 2006). Sistemde yer alan organik membran faz bir yarı geçirgen bariyer görevi görür ve homojen ya da heterojen (emülsiyon) olabilir (Othman ve diğ., 2004). Taşıyıcı, ayrılması istenen madde ile kompleks oluşturmak üzere hızlı ve tersinir bir reaksiyona girer (Başlıoğlu, 2012).

Sıvı membran prosesinde, sistemin bütün bileşenlerinin optimal duruma getirilmesi (akseptör ve donör faz türleri ve derişimleri, sıcaklık, karıştırma hızları, taşıyıcı türü ve derişimi, pH vb.) madde taşınımında yüksek seçicilik seviyesine ulaşılmasını sağlar. Membran olarak kullanılan organik sıvı, çözünmeyen, bozunmayan ve zararsız olmalıdır (Sönmezoğlu, 2008). Kalikserenler, ta eterler, kriptandlar gibi spesifik maddelerin özellikleri ortaya çıktıkça sıvı membran transport çalışmalarında kullanımı oldukça artış göstermiştir. Bu amaçla sıvı membran transport çalışmaları için özel taşıyıcılar sentezlenmeye başlanmıştır.

Sıvı membran prosesinin solvent ekstraksiyonuna göre üstünlükleri ve potansiyel avantajları söyle sıralanabilir (Sönmezoğlu, 2008; Gürel ve Büyükęüngör, 2006).

- Yüksek ayırma faktörleri,
- Katı membranlara göre daha yüksek kütle alanları,

- Çok yüksek selektivite (seçicilik),
- Düşük konsantrasyondan yüksek konsantrasyona ayırma ve zenginleştirme,
- Pahalı ekstraktanların kullanılması,
- Yüksek besleme/çözücü hacim oranları,
- Askıda katı madde içeren çözeltilerin işlenebilmesi,
- Ölçeklendirme kolaylığı,
- Düşük sermaye ve işletme maliyeti.

### **3.1 Sıvı Membranların Kullanım Alanları**

Son yıllarda membran teknolojisinin sanayide kullanımı yaygınlaşmış ve gün geçtikçe de önemi artmaktadır. Membran teknolojisinin alternatif metotlarından biri olan sıvı membran teknolojisi seyreltik çözeltilerden farklı karakterdeki maddelerin ayrılması için etkili sistemler olması nedeniyle, ayırma teknolojisi ve saflaştırma proseslerinde çok önemlidir (Danesi, 1984; Noble ve Way, 1987; Tavlarides ve diğ., 1987; Mulder, 1990). Sıvı membranların verimli ve ekonomik oldukları; değerli metallerin geri kazanılmasında, ağır metallerin ve organik moleküllerin uzaklaştırılmasında (Ho ve Srikar, 1992; Saito ve diğ., 1988; Friesen ve diğ., 1991), anyonlar, zayıf asitler ve bazların ayrılmasında ve atık sulardan gaz karışımlarının uzaklaştırılmasında kullanımı son derece uygun olduğu ifade edilmiştir. Son zamanlarda biyokimya ve biyolojik alanlarda sıvı membranların kullanımı oldukça ümit verici bir durum olmuştur. Taşıyıcı olarak proteinlerin, antibiyotiklerin veya hücre membranlarında doğal olarak bulunan diğer moleküllerin kullanımı araştırmacılar için hızlı, verimli ve sürekli bir işlem kolaylığı sağlamıştır. Ayrıca sıvı membranlar, enzim reaktörlerinin geliştirilmesinde ve fermantasyon ürünlerinin geri kazanılmasında da kullanılmaktadır (Noble ve Way, 1987). Ayrıca tekstil endüstrisi atık sularından çinkonun uzaklaştırılması, atık sulardan fenol, amonyak, alkali metallerin uzaklaştırılmasında, elektrokaplama proseslerinde nikel geri kazanımı ve biyokimyasal proseslerden aminoasit ve fosfo lipidlerin geri kazanılmasında uygulamaları görülmektedir (As, 1999; Kaya, 2008).

## 3.2 Sıvı Membranlarda Transport Mekanizmaları

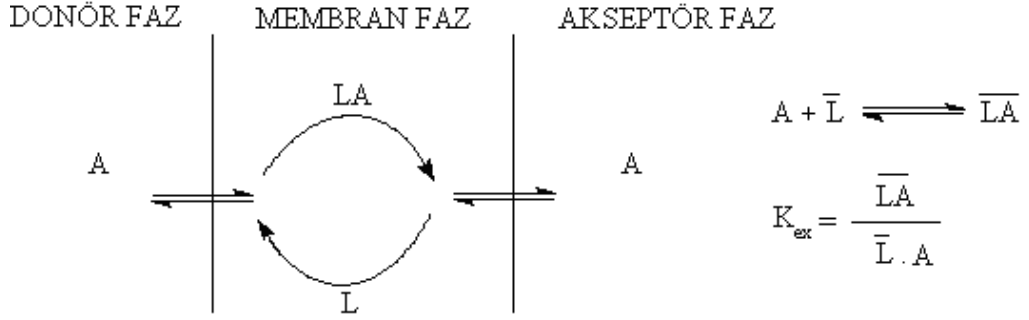
### 3.2.1 Taşıyıcı transportun temel ilkeleri

Sentetik membranlar ile yapılan transport modellerinin, taşıyıcı maddeler kullanılarak yapılan kolaylaştırılmış difüzyon proseslerine de uygulanabileceği varsayılmıştır. Sentetik membranlar için kullanılan transport mekanizmaları, kolaylaştırılmış transport mekanizmasına uygulanmaktadır. Taşıyıcı madde ile yapılan transport mekanizmaları için ileri sürülen matematiksel modellemeler; biyoloji, kimya ve mühendislik alanlarındaki deneysel değerlendirmeler sonucunda geçmiş 25 yılı aşkın bir süredir kullanılmaktadır (Osa ve Atwood, 1991). Taşıyıcı bulunan ortamlarda membran deneylerinin dizaynı ve gerçekleştirilebilmesi için bazı kriterler gereklidir. Bu nedenle bazı varsayımlar yapılmıştır (Morf, 1981; Behr ve diğ., 1985). Bu varsayımlar, gerek işlemlerin kolaylığı, gerekse hesaplamaların basitleştirilmesi açısından çok kullanışlı olup aşağıdaki gibi sıralanmaktadır (Alpoğuz, 2002).

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

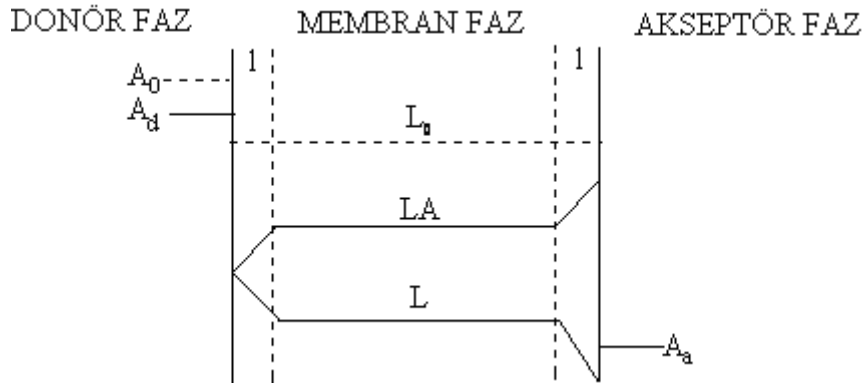
### 3.2.2 Tek maddeli transport

Donör fazdaki A maddesi, membran fazdaki bir L taşıyıcısı ile donör faz-membran faz ara yüzeyinde önce LA kompleksi oluşturmakta ve oluşan kompleks membran boyunca difüzlenererek, akseptör fazda kompleks çözünerek A maddesinin akseptör faza taşınması sağlanmaktadır ki bu basit proses Şekil 3.1'de şematik olarak verilmiştir. Kompleks, donör ve akseptör fazlardan difüzyon yoluyla iki sınır tabakası halinde ayrılmıştır. Bu proses, A maddesinin konsantrasyon değişimi ile yürütülmektedir.



Şekil 3.1 : Bir L taşıyıcısı ile tek bir A maddesinin şematik transportu

Kompleks oluşumu ve ayrışması hızlı olduğu için (denge varsayımı), ara yüzeylerdeki farklı maddelerin konsantrasyonu ile toplam ekstraksiyon denge ( $K_{ex}$ ) sabiti arasında bir ilişki vardır. Simetrik bir yapı olduğundan kabul edilen varsayımlar tüm konsantrasyon değişimleri için kararlı hallerde eşit olmalıdır. Buna bağlı olarak kararlı haldeki herhangi bir A maddesinin transport işlemine ait konsantrasyon profili Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.2 : Kararlı halde, bir A maddesinin transport işlemine ait konsantrasyon profilinin gösterilişi.

Kararlı haldeki bir A maddesinin akış hızı, Fick kanunlarına bağlı olarak;

$$J_A = \frac{D}{l} (LA_d - \overline{LA}) = \frac{D}{2l} (LA_d - LA_a) \quad (3.1)$$

şeklinde ifade edilmektedir (Morf, 1981). Burada D, difüzyon katsayısını, l ise sınır tabakası kalınlığını göstermektedir.  $LA_d$  ve  $LA_a$  ise, sırasıyla donör ve akseptör fazlardaki ara yüzeylerde oluşan kompleksin konsantrasyonlarıdır.

Taşıyıcının toplam konsantrasyonu her noktada eşit olacağı için, denge varsayımı ayrıca bir kütle-denge eşitliğine gereksinim vardır. Sonuç olarak; Eşitlik (3.1)'deki konsantrasyon terimleri, gözlenen  $A_d$  ve  $A_a$  terimleri ile yer değiştirilir ve  $K_{ex}$ ,  $L_0$  ifadeleri de dahil edilerek Eşitlik (3.2) halinde yazılabilir (Behr ve diğ., 1985; Alpoğuz, 2002).

$$J_A = \frac{DL_0}{2l} K_{ex} \frac{A_d - A_a}{(1 + K_{ex} A_d)(1 + K_{ex} A_a)} \quad (3.2)$$

Burada  $L_0$ , kompleks oluşmadan önceki taşıyıcının başlangıç konsantrasyonudur.

Daha anlamlı bir sonuç elde etmek için eşitlik (3.2)'de bazı sınır şartlarının kabul edilmesi gerekir. Bu sınır şartları başlangıç halinde  $A_a=0$  ve deney boyunca  $A_d \gg A_a$  varsayımı göz önüne alınmak suretiyle;

i)  $K_{ex} \cdot A_d \ll 1$  ( ve  $K_{ex} \cdot A_a \ll 1$  ) olduğunda  $K_{ex}$  oldukça küçük olacak ve Eşitlik (3.2),

$$J_A \approx \frac{DL_0}{2l} K_{ex} A_d \quad (3.3)$$

durumunu alacaktır. Böylece eşitlik daha basit hale getirilerek, hem  $L_0$  hem de  $A_d$  terimleri birinci mertebeden hale dönüşmektedir. Ayrıca J,  $K_{ex}$ 'in lineer bir fonksiyonu olmakta fakat bu durumda akış hızı düşük olmaktadır. Bu yüzden  $K_{ex}$  oldukça küçük olacaktır.

ii) Eğer  $K_{ex}$  terimi artarsa,  $(1 + K_{ex} \cdot A_d)$  terimi ihmal edilemez. Böylece Eşitlik (3.2),

$$J_A \approx \frac{DL_0}{2l} K_{ex} \frac{A_d}{(1 + K_{ex} A_d)} \quad (3.4)$$

halini alır. Eşitlik (3.4), enzim kinetiği çalışmaları için türetilmiş Michaelis-Menton eşitlik haline oldukça benzemektedir ve böylece  $J_A$ , doyurulmuş bir proses gibi

davranır (Neale ve Richards, 1972; Behr ve diğ., 1985).  $A_d$  arttığında ise, A maddesinin akış hızı ( $J_A$ ) bir maksimum değere ulaşmaktadır.

$$J_{\max} = \frac{DL_0}{2l} \quad (3.5)$$

Maksimum bir akış halinde, taşıyıcı yarı doymuş olup hız, madde konsantrasyonu ve  $K_{ex}$ 'den bağımsız olmaktadır.

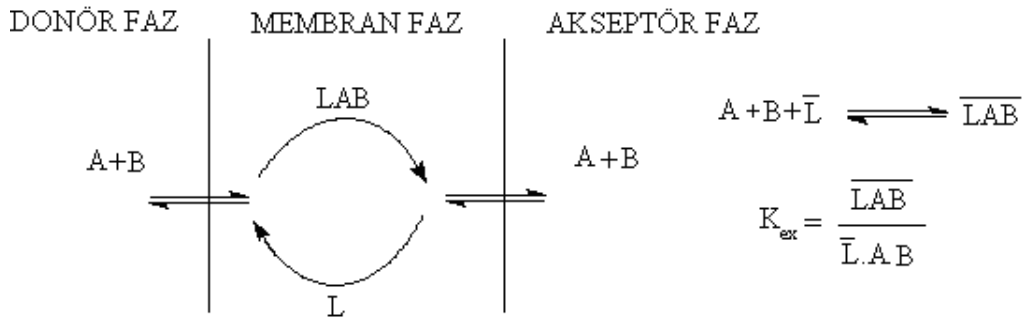
iii) Ayrıca  $K_{ex}$  terimi arttığı zaman,  $(1+K_{ex}.A_d)$  terimi asla ihmal edilemez ve Eşitlik (3.2),

$$J_A \approx \frac{DL_0}{2l} K_{ex} \frac{A_d}{(1 + K_{ex} A_d)(1 + K_{ex} A_a)} \quad (3.6)$$

halini alır. Böyle bir durum için konsantrasyon profili Şekil 2.3'te tanımlanmıştır. Taşıyıcının hem ara yüzeyde doyurulmuş olması hem de  $K_{ex}$ 'deki artışın,  $J_A$ 'daki azalmanın sonucu olacağı açıkça görülmektedir. Böylece Michaelis-Menton yaklaşımı bu şartlar altında geçersiz olmaktadır.

### 3.2.3 Ortak transport-İyon çiftlerinin kolaylaştırılmış difüzyonu

Ortak transport, katyonlar ve onlarla ilişkili anyonların transportu için çok yaygın bir şekilde incelenen bir modeldir (Lamb ve diğ., 1980; Lamb ve diğ., 1981; Lehn, 1983; Yoshida ve Hayano, 1986; Stolwijk ve diğ., 1989; Alpoğuz, 2002). Transport mekanizması Şekil 3.3'de şema halinde tanımlanır ve ekstraksiyon denge sabiti  $K_{ex}$  aşağıdaki denge reaksiyonuna göre ifade edilir. Bu transport modelinde  $K_{ex}$ , tek maddeli transport modeline göre hesaplama işleminden farklıdır.



Şekil 3.3 : Ortak transport işleminin şematik mekanizması



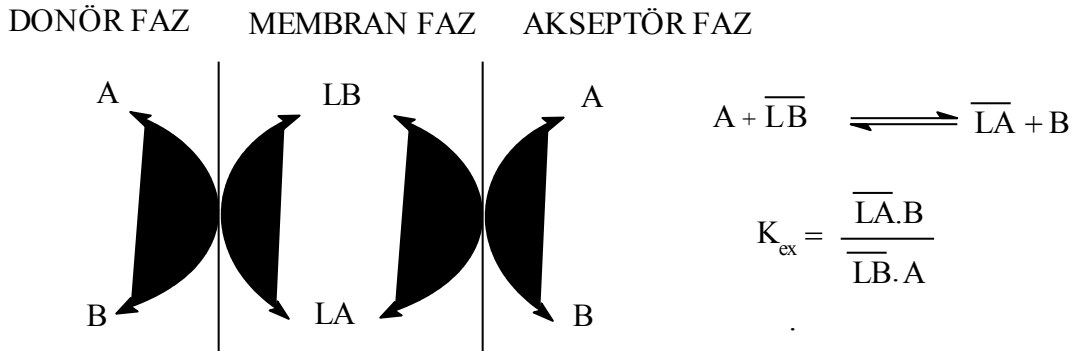
Şemada sunulan transport mekanizmasına bağlı olarak, MX şeklindeki tek değerlikli bir katyon tuzu  $M^+=X^-=A_0$  şeklinde yazmak suretiyle bu ifade (3.2) eşitliğine uygulanarak aşağıdaki akış hızına göre tanımlanabilir (Behr ve diğ., 1985).

$$J_A = \frac{DL_0}{2l} K_{ex} \frac{A_d^2 - A_a^2}{(1 + K_{ex} A_d^2)(1 + K_{ex} A_a^2)} \quad (3.7)$$

(3.2) ve (3.7) eşitlikleri birbirine oldukça benzerdir, tek farklılığı ise  $A_d$  ve  $A_a$  terimlerinden kaynaklanmaktadır. Bu farklılık ise, katyon ve anyon konsantrasyonlarının çarpımı ile ilgilidir (Osa ve Atwood, 1991).

### 3.2.4 Karşılıklı transport

Bu transport modeli, deprotonasyon işlemine bağlı olarak, taşıyıcı net bir yüke sahip olduğu zaman meydana gelmektedir (Osa ve Atwood, 1991). Elektronötralite şartı gerektiren geri yönde, Şekil 3.4'de tanımlandığı gibi bir karşılıklı iyon ile gerçekleşmektedir. Karşılıklı transport modelinde, ekstraksiyon sabiti tekrar belirlenmekte, iki substrat için taşıyıcının bağıl ilgisi Şekil 3.4'de gösterilmiştir.



Şekil 3.4 : Karşılıklı transport olayının şematik mekanizması

Başlangıçta donör fazda sadece A maddesinin, akseptör fazda ise sadece B maddesinin bulunduğu kabul edilmekte ve  $t=0$ 'da  $A_d=B_a=A_0$  (ve  $A_a=B_d=0$ ) olarak varsayılmaktadır. Şekil 3.4'deki bağlanma stokiyometrisinin gösterildiği transport mekanizmasına dayanarak,  $A_d=B_a$  ve  $A_a=B_d$  yazılabilir. Böylece,  $S_d=A_d=B_a$  ve  $S_a=A_a=B_d$  (böyle bir halde  $t=0$ 'da  $S_0=S_d$  olacak) şeklinde bir tanımlama yapmak uygun olacaktır. Bu sınır şartları altında Eşitlik (3.2), aşağıdaki durumda yeniden yazılabilir (Behr ve diğ., 1985; Alpoğuz, 2002).

$$J = J_A = -J_B = \frac{DL_0}{2l} K_{ex} S_0 \frac{S_d - S_a}{(S_d + K_{ex} S_a)(S_a + K_{ex} S_d)} \quad (3.8)$$

Daha önceki varsayımlarda olduğu gibi akış hızı (J), maksimum akış hızına ( $J_{max}$ ) bağlı olarak,  $K_{ex}$  ve  $S_0$  ile artmaktadır.

### 3.3 Sıvı Membranların Sınıflandırılması

Sıvı membranların sınıflandırılmasına genel olarak kullanılan kriterler modül konfigürasyonu ve taşınım mekanizmasıdır. Aşağıda sıvı membranların bu ölçekteki sınıflandırılmaları verilmiştir.

*Modül konfigürasyonuna göre sınıflandırma;*

1. Yığın sıvı membranlar (BLM)
2. Emülsiyon sıvı membranlar (ELM)
3. Destekli sıvı membranlar (SLM)
4. Polimer içerikli sıvı membran (PIM)

*Taşınım mekanizmasına göre sınıflandırma;*

1. Basit taşınım
2. Kolaylaştırılmış ya da taşıyıcı taşınım
3. Karşılıklı taşınım (counter transport) ya da birlikte taşınım (cotransport)
4. Aktif taşınım

Bununla birlikte genel kullanılan sınıflandırma şekli modül konfigürasyonuna göre yapılan sınıflandırmadır. Yani sıvı membran çeşitleri deyince modül konfigürasyonunda yapılan sınıflandırma belirtilmekte ve yoğun olarak kullanılmaktadır.

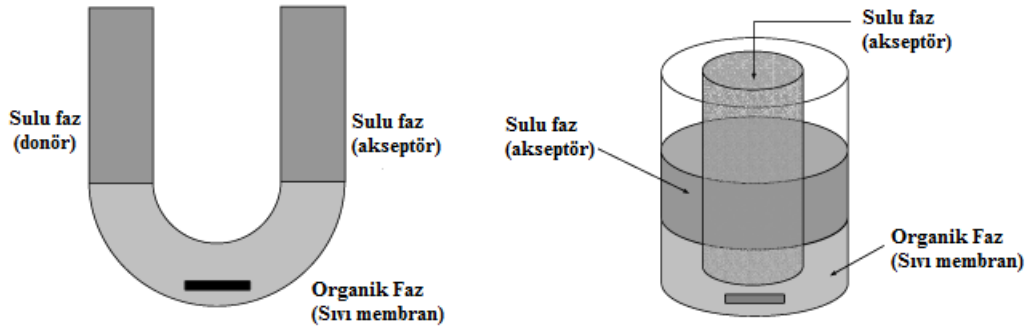
#### 3.3.1 Yığın sıvı membranlar (BLM)

Yığın tipi sıvı membranlar, sulu beslenme ve alıcı fazları birbirinden ayıran organik fazdan oluşmaktadırlar. Genellikle, sulu fazların organik faza oranı 2/1 dir ve taşınım mekanizması, çözücü ekstraksiyon işlemlerine benzerlik göstermektedir (Peterson ve Lamb; 1995, Gürel ve Büyükgüngör, 2006).

Yığın sıvı membranlarda bulunan iki sulu fazdan biri ayrılması istenen maddeyi ihtiva eden donör fazı (verici faz), diğeri ise bu maddeyi alacak olan akseptör fazıdır (alıcı faz). Organik membran fazı ise bir bariyer gibi bu iki fazın arasında olup,

fazların birbirine karışmasını engeller. Membran faz, uygun bir çözücüyle seyreltilmiş haldeki taşıyıcı maddeyi ihtiva eder. Membran faz her iki sıvı fazla da temas halindedir ve bu fazlar arasındaki transfer olayına etki eder (Başlıoğlu, 2012). Bununla birlikte donör ve akseptör fazların karışmasını engelleyecek bir hızda belirli bir faz veya bütün fazlar karıştırılır (Usanmaz, 2007). Genellikle çok kullanılan yığın tipi membran U-tüpü hücrelidir. Diğer bir bulk tipi membranda “eş merkezli halka” olarak adlandırılır. Bahsedilen yığın sıvı membranlara ait deneysel düzenekler Şekil 3.5'te verilmiştir.

Yığın sıvı membran sistemlerinde taşıma hızı ara yüzey alanının artırılması ve membran kalınlığının azaltılmasıyla artar. Yığın sıvı membranlar bu iki şartı tam olarak sağlayamazlar. Karıştırmayla bu sorunun üstesinden gelmek kısmen mümkündür. Böylece çözünmüş madde derişiminde homojenlik sağlanır ve sınır tabakaların kalınlığı en aza indirgenmiş olur (Christoffels ve diğ., 1995; Onaç, 2013).



Şekil 3.5 : Yığın (bulk) sıvı membranlar

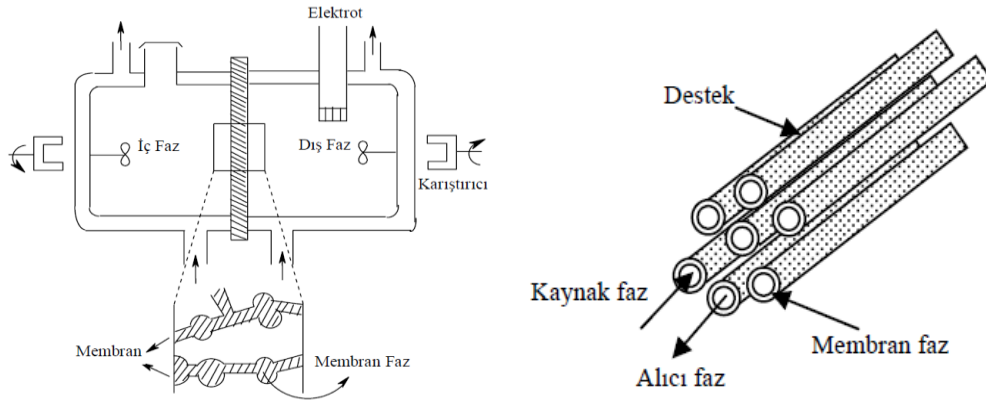
### 3.3.2 Destekli sıvı membranlar (SLM)

Sıvı membranların alternatif yöntemlerinden biri de destekli sıvı membranlardır. Destekli sıvı membranlar, sentezleme ve kullanım kolaylığı değiştirilmeksizin, membranın mekanik özelliklerini geliştirmektedir. SLM’lerde, sıvı membran faz, mikro gözenekli bir desteğin (örneğin mikro gözenekli polipropilen boşluklu fiberler) gözenekleri içerisine yerleştirilmiş organik sıvıdır. Organik sıvı mikro gözenekli destek ile temas ettiği zaman, kolayca gözenekleri ıslatır ve SLM oluşur. Bir hedef türün ekstraksiyonu için organik bazlı SLM, besleme ve sıyırma çözeltilerinin oluşturduğu iki sulu çözelti arasına yerleştirilir. SLM, hedef türün besleme

çözeltisinden sıyırma çözeltisine taşınımı için yarı geçirimli bir membran olarak davranır. SLM'deki organik faz, sulu besleme ve sıyırma akımlarıyla karışmaz haldedir ve genellikle inert bir organik çözücü veya ekstrakte edici maddeyi içermektedir (Ho ve Poddar, 2001; Gürel ve Büyükgüngör, 2006).

Destek maddesi olarak, mikroporöz teflon, polipropilen, polisülfon vb. maddeler kullanılmaktadır (Visser ve diğ., 1994). Membran, iki bölmeli bir difüzyon hücreesine konularak monte edilir ve transport çalışması yapılır. Alternatif olarak poröz destek materyali, delikli lifler formunda da olmaktadır. Destekli sıvı membranlarda konsantrasyon gradientinin, tüm organik faz kalınlığı ile genişlemesi yüzünden membran faz karıştırılmamaktadır. Bu tip membranlarda, düzlemsel geometri çok daha basittir fakat delikli lif geometrileri, çok verimli faz etkileşmelerine ve daha yüksek kütle transportuna izin vermektedir (Alpoguz, 2002; Kaya, 2008).

Destekli sıvı membranların sıklıkla kullanılan iki konfigürasyonu bulunmaktadır. Bunlar; düz levhalı (flat sheet) destekli sıvı membran ve boşluklu fiber destekli sıvı membran (HFCLM)'lardır. Bu membran konfigürasyonlarının şematik gösterimleri Şekil 3.6'da verilmiştir.



Şekil 3.6 : Destekli sıvı membranlar için kullanılan deney düzeneği

Destekli sıvı membranların avantajları; düşük işletme maliyeti, tek adımda gerçekleşmesi, sistemin seçiciliği ve esnekliği sayılabilir (Gefvert, 1989). Buna karşılık birim hacimdeki membran yüzey alanının daha az olmasıyla birlikte, gözenekler içerisindeki taşıyıcı ile çözücünün belirli zaman içerisinde boşalarak membranın etkinliğini kaybetmesi bir dezavantaj oluşturur. Dezavantajları arasında çözücü (solvent) kaybı meydana gelebilmesi, basınç farkıyla desteğin boşluk yapısının bozulması, yine basınçtan dolayı taşıyıcının boşluklu yapıdan

geçebilmesinden dolayı taşıyıcının kaybı olarak sayılabilir (Puvvada, 1999; Yıldız, 2008).

### **3.3.3 Emülsiyon sıvı membranlar (ELM)**

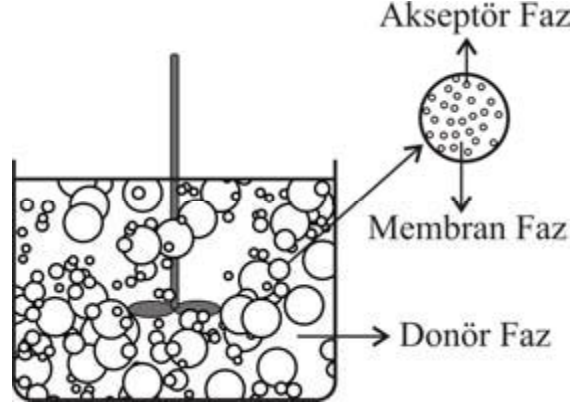
1968 yılında Norman Li tarafından keşfedilen emülsiyon sıvı membran ayırma sistemi üç fazdan oluşan bir sistemdir. Bu fazlar dış, membran ve iç fazlardır (Wan ve Zhang, 2002).

Bir ELM sistemi; birbirine karışmayan iki faz arasında su-yağ (W/O) emülsiyonu gibi stabil bir emülsiyon oluşturmak ve daha sonrasında bu hazırlanan emülsiyonu ekstraksiyon için karıştırma işlemiyle birlikte üçüncü, sürekli bir faza dağıtmak suretiyle oluşturulmaktadır (O'Brien ve Senske, 1989; Bhowal ve Datta, 1997; Lin ve Long, 1997; Okamoto ve diğ., 2000; Ho ve Poddar, 2001; Bhowal ve Datta, 2001, Gürel, 2005).

Dış faz (sürekli, kaynak veya besleme faz); ekstrakte edilecek olan çözünmüş maddeyi içermektedir. Membran faz; fiziksel olarak dış ve iç fazları ayırmakta olup emülsiyon stabilitesini korumak için bir yüzey aktif madde içermektedir. Çözünmüş madde iç fazda (kuşatılmış, sıyırma veya alıcı faz), dış faza geri difüze olamayan bir türe dönüştürülmektedir. Dış fazdan membran faza difüze olan çözünmüş madde membran faz içerisine nüfuz eder ve reaksiyonla diğer bir maddeye dönüştürüldüğü iç faza ulaşır. Kütle transferi çözünmüş maddenin dış faz ve iç faz arasındaki konsantrasyon farkına (sürücü kuvvet) bağlıdır. İç fazdaki çözünmüş madde konsantrasyonu ELM sistemlerinde daima sıfırdır, böylece konsantrasyon sürücü kuvveti maksimize edilir (Devulapalli ve Jones, 1999). Membran, üçlü su-yağ-su ya da yağ-su-yağ sistemlerinde organik faz olarak bulunmaktadır. Membran kalınlığının düşük, damlacık alanının fazla olması sebebiyle gözlenen akış yüksektir (Osa ve Atwood, 1991; Koyuncu, 2005).

ELM sistemleri gerçekte çoklu emülsiyonlar olup, su-yağ-su (W/O/W) ve yağ-su-yağ (O/W/O) şeklinde dizayn edilebilmektedirler. W/O/W sisteminde; iki sucul fazı ayıran yağ fazı sıvı membran görevini üstlenirken, O/W/O sisteminde ise iki yağ fazı ayıran su fazının membran olarak işlev görmesinden söz edilebilir. W/O/W çoklu emülsiyonunda, yağ kürecikleri küçük su küreciklerini içermektedir ve yağ kürecikleri kendi başlarına sürekli su fazında dağılmaktadırlar. O/W/O çoklu emülsiyonları diğer taraftan büyük su kürecikleri içinde tutulmuş küçük yağ

küreciklerinden ibaret olup sürekli bir yağ fazında dağılmaktadırlar (Bandyopadhyaya ve diğ., 1998; Paul ve Sikdar, 1998; Lizon ve Ortiz, 2000, Kutlu, 2012; Onaç, 2013). Şekil 3.7'de gösterildiği gibi, uygulamada çoğunlukla su-yağ-su (W/O/W) sistemi kullanım alanı bulmaktadır (Lin ve Long, 1997; Bhowal ve Data, 2001).



Şekil 3.7 : Emülsiyon sıvı membran (Usanmaz, 2007).

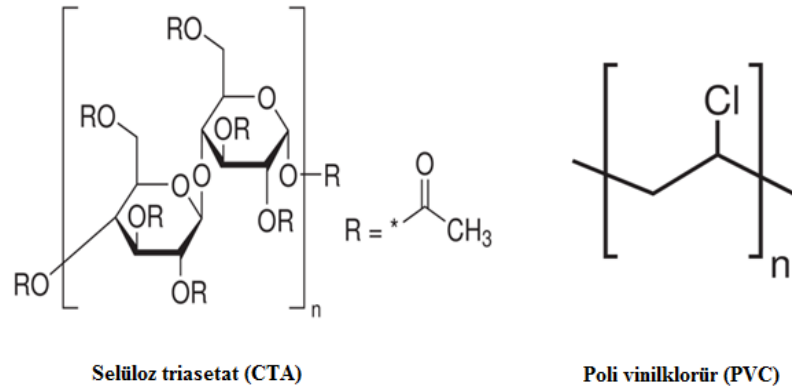
Emülsiyon sıvı membranlardaki en büyük problem membranın kararsızlığıdır. Emülsiyon kararlılığı ve diğer etkenler (besleme ve su çözeltilerinin emilimi, ikinci emilim ve fizikokimyasal parametrelerin kontrol gereksinimi) nedeniyle kullanımı yaygın değildir (Boyadzhiev, 1990; Xuan-cai ve Fu-quan, 1991; Alpoguz, 2002; Onaç, 2013).

#### **4. POLİMER İÇERİKLİ MEMBRANLAR (PIM)**

Polimer içerikli membranlar (PIM), sulu çözeltilerden kimyasal türlerin (iyonlar veya moleküller) ekstraksiyonu ya da transportunu yapabilmek için ana polimer ve ekstrakte edici ajan diye de adlandırılan, sıvı membranlarda genel kullanılan ismiyle taşıyıcı içerirler. Genellikle membran özelliklerini geliştiren "polimerleştirici" de içerirler. Polimer içerikli membranlar ince, esnek ve kararlı film yapıda olup, temel polimer, taşıyıcı ve plastikleştiricinin uygun bir çözücünde hazırlanıp, daha sonrada çözücünün yavaş yavaş buharlaştırılması ile elde edilirler. Polimer içerikli membranlarda taşıyıcı, sulu çözeltideki türler ile kimyasal bir etkileşimi olan genellikle kompleks yapıcı ya da iyon değiştirici maddelerdir. Polimer içerikli membranların diğer sıvı membran türlerine göre yüksek difüzyon katsayısı, yüksek seçicilik, düşük maliyet ve düşük enerji ihtiyacı gibi üstünlükleri söz konusudur. Bu avantajlarının yanı sıra polimer içerikli membranların diğer sıvı membran türlerine göre yüksek kimyasal kararlılığı ve mekanik direncinin yüksek olması da ayırma proseslerinde istenen bir durumdur. Klasik filtrasyon gözenekli membranlarda ayırma sadece aynı boyutta bulunan bileşenlerde kullanılırken, polimer içerikli membranlarda ise karışımlardan tek bir hedef bileşenin yüksek seçicilikte ayrılması sağlanmaktadır. Bu sebeple polimer içerikli membranlar, toksik bileşenlerin sulu ortamlardan uzaklaştırılması veya değerli metalleri atık sulardan geri kazanılmasında yüksek seçiciliği, kararlılığı ve transport veriminden dolayı diğer ayırma teknolojilerine göre önem kazanmaya başlamıştır.

##### **4.1 Temel Polimerler**

Ana polimer (base polymer), membranın mekanik direncinin sağlanmasında çok kritik bir rol oynamaktadır. Birçok endüstriyel uygulamalarda katı polimer çeşitleri kullanılmasına rağmen, polimer içerikli membran çalışmalarında genellikle sadece polivinil klorür (PVC) ve selüloz triasetat (CTA) kullanılmaktadır. Bununla birlikte son zamanlarda selüloz asetat propiyanat (CAP), selüloz asetat bütrat (CAB), selüloz tribütrat (CTB) polimerleri polimer içerikli membranlarda kullanılmaya başlanmıştır. Şekil 4.1'de en yaygın olarak kullanılan polimerlerin molekül yapıları verilmiştir.



Şekil 4.1 : CTA ve PVC nin yapısı

PIM'in yapısını oluşturan polimerler termoplastiktirler. Polimerler lineer zincirlerden meydana gelir çünkü bu zincirler arasında çapraz bağlar yoktur ve bu zincirler uygun organik çözücülerde çözülebilirler. Termoplastik ince film membranın mekanik dayanıklılığı, moleküller arası kuvvetin bir kombinasyonudur. İlk olarak katı membranda materyalin esnekliğini, yüksek moleküller arası kuvvetler belirler. İkinci olarak, solün çözücü içinde buharlaşması gibi esnek polimer liflerinin düzensiz (rastgele) difüzyonu da belirleyici etken faktördür. Sonuç olarak, çok kararlı ince bir filmde herhangi bir moleküller arası kovalent bağ olmamasına rağmen yapının bozunup ayrışması uzun bir zaman aralığında oluşur. Tablo 4.1'de PIM de kullanılan bazı polimerlerin camısı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) veya erime sıcaklığı ( $T_e$ ) ile birlikte molekül ağırlığı değerleri de verilmiştir (Nghiem ve diğ., 2006; Onaç, 2013).

Tablo 4.1: PIM'de çoğunlukla kullanılan üç polimerin fiziksel özellikleri.

| Polimer                 | PIM'de kullanılan molekül ağırlığı (kDa) (MW) | Kritik Molekül Ağırlığı (MWc) | $T_g$ (°C) | $T_e$ (°C) |
|-------------------------|---|-------------------------------|------------|------------|
| Polivinilklorür (PVC)   | 90 - 180                                      | 12.7                          | 80         | -          |
| Selüloz triasetat (CTA) | 72 - 74                                       | 17.3                          | -          | 302        |
| Selüloz tribütrat (CTB) | 120   | 47.4                          | -          | 207        |



CTA, hidroksil ve asetil gruplarının sayısı ile kuvvetli hidrojen bağı oluşturma yeteneğine sahip polar bir polimerdir. Bunun aksine temel polimer destek maddesi olarak PVC kullanılan membranlarda, PVC'de bulunan C-Cl fonksiyonel grubunda, polar ve spesifik dağılım kuvvetleri olmayan moleküler arası etkileşimler baskındır. Dolayısıyla, CTA genellikle yüksek kristal yapıya sahip iken PVC düşük kristallik derecesiyle amorf bir polimerdir. Ayrıca CTA'da az miktarda hidrat bulunurken, PVC'de hemen hemen hiç bulunmaz. CTA ve diğer selüloz türevlerinin bu hidratasyon özelliği onları özellikle asidik ortamda hidrolize eğilimli hale getirir. Bununla birlikte PIM uygulamaları için özellikle yararlı olan selüloz bazlı polimerlerin ısı dayanımı oldukça yüksektir.

Amorf polimer için Tg veya kristal polimer için Te saf polimerin mikroyapısal karakterini ve esnekliğini karakterize etmek için kullanılır. Hem amorf hem de kristal etkilerin herhangi bir termoplastik polimerde var olduğunu belirtmek gerekir (Nghiem ve diğ., 2006). Tg'nin altında, polimer katı-camsı ve polimer bağları tek tek kendi konformasyonlarını değiştiremezler. Bu koşullarda membranın metal iyonlarını taşımasının elverişsiz olduğu düşünülebilir, bu yüzden genellikle polimere Tg değerini düşürmek, daha esnek ve daha az kırılğan membranlar yapmak için plastikleştirici eklenir. Aslında plastikleştiricisiz saf polimerin Tg veya Te değerleri genellikle oda sıcaklığından daha yüksektir. Sonuç olarak literatürde belirtildiği gibi bütün PIM'ler plastikleştirici içerir, taşıyıcının kendisi de plastikleştirici gibi hareket edebilir.

#### **4.2 Taşıyıcılar**

PIM'de taşıma, iyon değiştirici veya kompleksleştirici madde ile gerçekleştirilir. Metal iyonu ve taşıyıcı arasındaki kompleks veya iyon çifti membran boyunca metal iyonunun taşınmasını kolaylaştırır. İyi bilinen ekstraksiyon çözücü reaktifleri bazik, asidik ve şelat, nötr veya çözelti ve makrosiklik ve makromoleküler sınıflarının hepsi PIM'de çalışılmıştır. Araştırmacıların çoğu yeni sentezlenen taşıyıcıların kullanımına vurgu yapmalarına rağmen taşıyıcı olarak piyasada mevcut bulunan hazır reaktifler de kullanılmaktadır.

PIM araştırmalarının temel amacı; ekstraksiyon verimini ve ilgili çözücü ekstraksiyon sisteminin seçiciliğini korurken membran akısını maksimize etmektir.

PIM ve SLM'de asıl taşıma olayı biraz karmaşıktır. Taşıma olayı, hem taşıyıcının hem de hedef türün fizikokimyasal özelliklerinden fazlasıyla etkilenmektedir. Bunun yanı sıra membran fazın kimyasal yapısı, transport olayını gerçekleştirebilmek için dönör ve akseptör fazla uyum içerisinde olmalıdır. Taşıyıcıların fizikokimyasal özelliklerinde ve transport mekanizmasında önemli farklılıklar vardır. Mevcut ticari taşıyıcılar varlığında sentezlenen taşıyıcıların daha yaygın olarak kullanılması dikkat çekicidir (Nghiem ve diğ., 2006).

#### **4.2.1 Temel Taşıyıcılar**

PIM'leri oluşturan temel taşıyıcılar genellikle tert-amin ve kuaterner amonyum tuzları gibi amin bazlı bileşiklerdir. Tablo 4.2'de; PIM çalışmalarında sıklıkla kullanılan bu taşıyıcıların listesi, plastikleştiriciler, temel polimerler ve taşınan metallerle birlikte verilmiştir.

Aliquat 336 plastikleştirici özelliği içerdiğinden dolayı ekstra plastikleştirici kullanımına ihtiyaç duyulmaksızın sıklıkla uygulama alanı olan bir taşıyıcıdır.

Blitz-Raith ve diğ., (2007), 7 mol/L HCl içeren Ni(II) çözeltisinden Co(II)'nin ayrılması için Aliquat 336/PVC içeren PIM çalışması yapmışlardır. %40 Aliquat 336 ve %60 PVC içeren membranla Ni(II) ekstraksiyonu gözlemlenmeksizin 60 dakikadan daha kısa bir sürede Co(II)'nin ekstraksiyon dengesine ulaştığını gözlemlemişlerdir. Bu seçiciliğin nedeni Co(II)'nin Aliquat 336 katyonunun iyon çifti formu olan tetrahedral anyonik kloro kompleksine olan eğiliminden dolayıdır.

Tablo 4.2: Temel taşıyıcılar ile gerçekleştirilen PIM çalışmaları  
(Almeida ve diğ., 2012)

| Temel taşıyıcı             | Polimer | Plastikleştirici                      | Hedef tür  |
|----------------------------|---------|---------------------------------------|--|
| <i>Quaterner Aminler</i>   |         | -                                     | Co(II), Ni(II), Cd(II), Cu(II), Cr(VI), 1-bütanol  |
|                            | PVC     | NPOE<br>1-dodekanol<br>1-tetradekanol | Cr(VI), tiyoüre, 2,4 dikloro fenoksi asetik asit<br>AuNPs, Au(III), SCN <sup>-</sup><br>SCN <sup>-</sup>   |
| Aliquat 336/Capriquat      |         | -<br>DOP                              | As(V)<br>Cr(VI), AuNPs, I  |
|                            | CTA     | NPOE<br>NPPE<br>TEHP<br>DOS<br>TBEP   | Organik anyonlar, amino metil fosforik asit, Cr(VI), Cd(II), Pt(IV), AuNPs, I, ReO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , 2,4 dikloro fenoksi asetik asit<br>Cr(VI)<br>AuNPs, I<br>2,4 dikloro fenoksi asetik asit<br>2,4 dikloro fenoksi asetik asit |
| <i>Tersiyer aminler</i>    |         |                                       |  |
| TOA                        | CTA     | NPPE                                  | Cr(VI), Cu(II), Co(II), Ni(II)   |
| TDA, TBA, THA, TDDA        |         | NPPE                                  | Cr(VI)   |
| TIOA                       |         | NPPE                                  | Cu(II), Co(II), Ni(II)   |
| <i>Tiadiazin türevleri</i> |         |                                       |  |
| FFAT                       | CTA     | NPOE                                  | Cr(VI)   |

#### 4.2.2 Asidik ve Şelat Taşıyıcılar

PIM'de sıklıkla kullanılan asidik taşıyıcılar; organofosforik asitler, sülfonik asitler ve karboksilik asit türevleridir. Diğer bir grup ise şeladik özelliklerin yanı sıra asidik özellik gösteren taşıyıcılardır. Bunlar hidroksi oksimler, kinolinler ve  $\beta$ -diketonlardır. Tablo 4.3'de sıklıkla kullanılan bu tür taşıyıcıların ayrıntılı listesi, membran bileşimi ve taşınan metallerle birlikte verilmiştir.

Tablo 4.3: Asidik ve şelat taşıyıcılar ile gerçekleştirilen PIM çalışmaları  
(Almeida ve diğ., 2012)

| Temel taşıyıcı                       | Polimer | Plastikleştirici | Hedef tür   |
|--------------------------------------|---------|------------------|---|
| <b><i>Alkil fosforik asitler</i></b> |         |                  |   |
|                                      | PVC     | -                | Zn(II), U(VI), Pb(II)   |
|                                      |         | DOP              | Zn(II)  |
| D2EHPA                               |         | TBEP             | Pb(II), In(III)   |
|                                      | CTA     | NPPE             | Zn(II), Pb(II), Cd(II), Co <sup>60</sup> (II)                       |
|                                      |         | NPOE             | Cd(III), Cr(III), Fe(III)   |
|                                      |         | Aliquat 336      | Cr(III)   |
|                                      |         | NPPE             | Zn(II), Cd(II), Pb(II)  |
| Cyanex 272                           | CTA     | NPOE             | In(III), Zn(II)   |
|                                      |         | TBEP             | In(III)   |
|                                      |         | TEHP             | In(III)   |
| Cyanex 301                           | CTA     | NPPE             | Zn(II), Pb(II), Cd(II), Co <sup>60</sup> (II)                       |
|                                      |         | TBP              | Am(III)   |
| Cyanex 302                           | CTA     | NPPE             | Zn(II), Pb(II), Cd(II)  |
| Cyanex 471X                          | CTA     | NPOE             | Hg(II)  |
| <b><i>Sülfonik Asitler</i></b>       |         |                  |   |
| DNNS                                 | CTA     | NPPE             | Co <sup>60</sup> (II), Sr <sup>90</sup> (II), Cs <sup>137</sup> (I) |
| <b><i>Karbosilik Asitler</i></b>     |         |                  |   |
| Lasalocid A                          | CTA     | NPOE             | Cd(II), Pt(II)  |
| t-DAPA                               |         | NPOE             | Cu(II)  |
| <b><i>Hidroksioksimler</i></b>       |         |                  |   |
| LIX 84I                              | CTA     | TBEP             | Cu(II)  |
| LIX 984, LIX 54-100                  |         | TBEP             | Cu(II)  |
| <b><i>Hidrokinolin</i></b>           |         |                  |   |
| Kelex 100                            | CTA     | NPOE             | Au(III)   |
| <b><i>β-diketonlar</i></b>           |         |                  |   |
| HPBI                                 | CTA     | NPOE/DNPE        | Cu(II)  |

Asidik taşıyıcılar çözücü ekstraksiyonunda daha yaygın kullanılan reaktiflerdir ve birçok hidrometalurjik uygulamalarda kullanılmaktadır (Cox, 2004; Stevens ve diğ., 2001; Stevens ve diğ., 1997).

Asidik taşıyıcıların seçiciliği nispeten düşük olmakla birlikte genellikle pH ile kontrol edilir (Nghiem ve diğ., 2006). Bunun aksine belirli şelat taşıyıcıları spesifik ve konformasyonel etkileşimleri nedeniyle metal iyonları ile daha iyi bir seçicilik göstermektedir. Hedef metal dışındaki iyonların varlığı hedef metalinin akış hızında herhangi bir etki göstermemektedir.

### 4.2.3 Nötral veya Çözücü Taşıyıcılar

Aşağıda Tablo 4.4'de literatürde sıkça kullanılan nötral veya çözücü taşıyıcılarla birlikte membran yapısı ve taşınacak olan metallerin listesi verilmiştir. Tribütil fosfat (TBP) ve tri-n-oktilfosfin (TOPO) gibi ticari olarak elde edilebilen aktanit ve lantanitlere karşı yüksek seçiciliği olan fosfor bazlı ekstraktantlar nötral veya çözücü türü taşıyıcılara örnek olarak verilebilirler (Almeida ve diğ., 2012).

Tablo 4.4: Nötral ve çözücü taşıyıcılar ile gerçekleştirilen PIM çalışmaları (Almeida ve diğ., 2012)

| Temel taşıyıcı                 | Polimer | Plastikleştirici | Hedef tür  |
|--------------------------------|---------|------------------|--|
| <b>Fosforik asit esterleri</b> |         |                  |  |
| TBP                            | CTA     | NPOE/TEHP        | Cd(II), Pb(II)                                       |
| <b>Diğerleri</b>               |         |                  |  |
| TOPO                           | CTA     | NPOE             | U(VI), Mo(VI)  |
| TODGA+CMPO                     | CTA     | NPOE             | Ce(III)  |
| TODGA                          | CTA     | NPOE             | Ce(III), La(III), Eu(III), Lu(III), Cm(III), Am(III) |
| TETDS                          | CTA     | NPOE             | Ag(I)  |
| LSI                            | CTA     | DOP              | Pb(II)   |
| <b>İyonik sıvılar</b>          |         |                  |  |
| Cyphos IL 101                  | CTA     | NPOE             | Zn(II)   |
|                                | PVC     | -                | 1-bütanol, Zn(II)                                    |
| Cyphos IL 102                  | PVC     | -                | 1-bütanol  |
|                                | (PVDF)  | -                | 1-bütanol  |
| Cyphos IL 104                  | PVC     | -                | 1-bütanol  |
|                                | (PVDF)  | ILs              | Cr(VI)   |
| Bif-ILEs                       | PVDF    | ILs              | Cr(VI)   |

Arous ve diğ., (2010), Pb(II) ve Cd(II)'nin transportu için iki adet CTA içeren PIM geliştirip karşılaştırmışlardır. İlk hazırlanan PIM sırasıyla, taşıyıcı olarak TBP, plastikleştirici olarak ise NPOE içermektedir. İkinci membran ise, Pb(II) klasik PIM' den daha yüksek transport verimliliği sergileyen ve polarize fotoelektrotu olarak kullanılan çiftleşmiş CuFeO<sub>2</sub> ile ve taşıyıcı olarak TBP ve plastikleştirici olarak NPOE veya TEHP içermektedir. Bu modifiye edilmiş sistemde, metal iyonları transporttan sonra termodinamiksel fotoelektrotuyla yerleşir ve bunun membran boyunca metal iyonlarının hızlandırılmış difüzyon prosesinin CuFeO<sub>2</sub> elektrotunun taşınmasıyla olduğunu önermişlerdir. Aynı araştırma grubu ayrıca, uranyum ve

molibdenyum iyonlarının transportu için TOPO, CTA ve NPOE içeren bir membran karakterize edip önermişlerdir.

#### **4.2.4 Makrosiklik ve Makromoleküler Taşıyıcılar**

Makrosiklik ve makromoleküler bileşiklerine genellikle mükemmel ayırma seçicilikleri nedeniyle birçok PIM araştırmacıları tarafından ilgi duyulmuştur. Bu bileşiklerin sentezlenmesi ve büyük ölçekli uygulamalar için kullanılması pahalı olabilir fakat geleneksel çözücü ekstraksiyonunda ihtiyaç duyulan miktarla karşılaştırıldığında membran hazırlanması için çok az bir miktar taşıyıcı kullanılmaktadır.

Tablo 4.5'de, literatürde kullanılan makrosiklik ve makromoleküler taşıyıcıların isimleri, poimer destek maddesi, plastikleştiriciler ve taşınacak hedef metaller ile birlikte verilmiştir (Almeida ve diğ., 2012).

Tablo 4.5: Makrosiklik ve makromoleküler taşıyıcılar ile gerçekleştirilen PIM çalışmaları

| Temel taşıyıcı                     | Polimer   | Plastikleştirici | Hedef tür                              |
|------------------------------------|-----------|------------------|--|
| Undesil-aza-18-crown-6             | CTA       | NPOE             | ReO <sub>4</sub> <sup>-</sup>          |
| PNP-lariat eterleri(+DNNS)         | CTA       | NPPE             | Zn(II), Cd(II), Pb(II)                 |
| İmidazol azo tiya crown eterler    | CTA       | NPOE             | Pb(II)                                 |
| <i>p</i> -ter-Bütil kaliks[4] aren | CTA       | NPOE             | Pb(II)                                 |
| 1-Alkil imidazol                   | CTA       | NPPE             | Cu(II)                                 |
| 1-Desil imidazol                   | CTA       | NPOE             | Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II)         |
| 1-Desil-2-metil imidazol           | CTA       | NPPE             | Cu(II), Zn(II), Co(II), Ni(II)         |
| Kaliks[4] aren+DNNS                | CTA       | NPOE             | Hg(II)                                 |
| Kaliks[4]pirol                     | CA        | -                | O <sub>2</sub> , Na(I), Ni(II), Cu(II) |
|                                    |           | NPPE             | Zn(II), Cd(II), Pb(II)                 |
| Kaliks[4]-crown-6                  | CTA       | NPOE             | Zn(II), Cd(II), Pb(II)                 |
|                                    |           | DEHA             | Zn(II), Cd(II), Pb(II)                 |
|                                    |           | NPPE             | Pb(II)                                 |
| İmidazol azo crown eterler         | CTA       | NPOE             | Pb(II)                                 |
|                                    |           | DEHA             | Pb(II)                                 |
| Kaliks[4]resorsin arenler          | CA        | -                | Pb(II)                                 |
|                                    | CTA       | NPOT/NPOE        | Zn(II), Cd(II), Pb(II)                 |
| Lipofilik akrilik poliesterler     | CTA + PVC | NPOE             | Ba(II)                                 |
| Krown eterler                      | CTA       | TBP              | Cs <sup>137</sup> (I)                  |
| Krown eterler ve kırıptanlar       | CTA       | NPOE             | Ag(I), Cu(II)                          |
| β-siklodekstrin (+DNNS)            | CTA       | NPPE             | Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II) |
| Tiyakaliks[4]arenler               | CTA       | NPOE             | Au(III), Pd(II), Pt(IV)                |

Walkowiak ve diğ. (2000), alkil dibenzo-16-crown-5-okza asetik asit içeren PIM'de alkali metal katyonlarının taşınımını çalışmışlardır. İkiz taşıyıcı olarak lariat eter ekleyerek farklı alkil uzunluğunda yan kollar elde etmişlerdir. Yan alkil kolları dokuz karbon atomu içerdiği zaman en yüksek akıyı gözlemlemişlerdir. Alkil zincir uzunluğu dokuz karbondan daha uzun veya daha kısa tutulduğu zaman ise transport hızında önemli ölçüde azalma gözlemlemişlerdir.

Aguilar ve diğ. (2001b), gerçekleştirdikleri bir çalışmada membran seçiciliğini ve taşıma verimliliğini incelemiştir. Membran seçiciliğinin ve taşıma verimliliği üzerine substitie grupların ve halka boyunun etkisini göstermiştir.

Bazı önemli gözlemler yapılmış olmasına rağmen, deneysel verilerin yetersizliği nedeniyle sistematik bir şekilde taşıyıcı özellikleri ile taşımanın verimliliğini ve seçiciliğini ilişkilendirmek mümkün değildir. Örneğin daha düşük baz sabitli taşıyıcıların zayıf seçiciliği fakat bunun aksine yüksek taşıma verimliliğine sahip olduğu gözlemlenmiştir. Burada dikkati çeken nokta; farklı türdeki taşıyıcıların kompleksleşme mekanizmasındaki farklılıkları nedeniyle önemli ölçüde farklı transport verimliliği göstermektedirler. Taşıyıcının molekül yapısı, kompleksleşmesi ve taşıma prosesi membran seçiciliğini yöneten en önemli faktörlerdir (Nghiem ve diğ., 2006).

### **4.3 Plastikleştiriciler**

PIM'de temel moleküler zinciri çeşitli türdeki çekici güçlerin kombinasyonu ile birlikte tutulur. Aralarında Wander Waals kuvvetleri çoktur fakat zayıf olup spesifik değildir, polar etkileşimleri ise daha güçlüdür ancak zayıf ve spesifik değildir ve molekülün polar merkezinde meydana gelir (Sears and Darby, 1982).

Polimerlerin varlığı, membran matriksi içerisinde esnek olmayan üç boyutlu sert ince bir film yapı ile sonuçlanır. Bu membran yapısının sertliği polimer matriks içerisinde metalin transportu ve akısı için elverişli değildir. Bu yüzden genellikle membranın yumuşaklığının ve esnekliğinin yanı sıra metal türlerin akısını da artırmak için plastikleştiriciler kullanılır (Nghiem ve diğ., 2006).

PIM çalışmalarında plastikleştiricilerin rolü; polar gruplar veya sadece polimer molekülleri arasındaki mesafeyi arttırmak dolayısıyla moleküller arası kuvvetlerin gücünü azaltmak sureti ile polimer moleküllerin arasına nüfuz etmek ve polimerin polar gruplarını nötralize etmektir.

Ticari olarak piyasada oldukça fazla sayıda plastikleştirici bulunmasına rağmen 2-nitro fenil oktil eter ve 2-nitro fenil pentil eter çok verimli olmaları nedeniyle PIM çalışmalarında da sıklıkla kullanılan plastikleştiricilerdir.

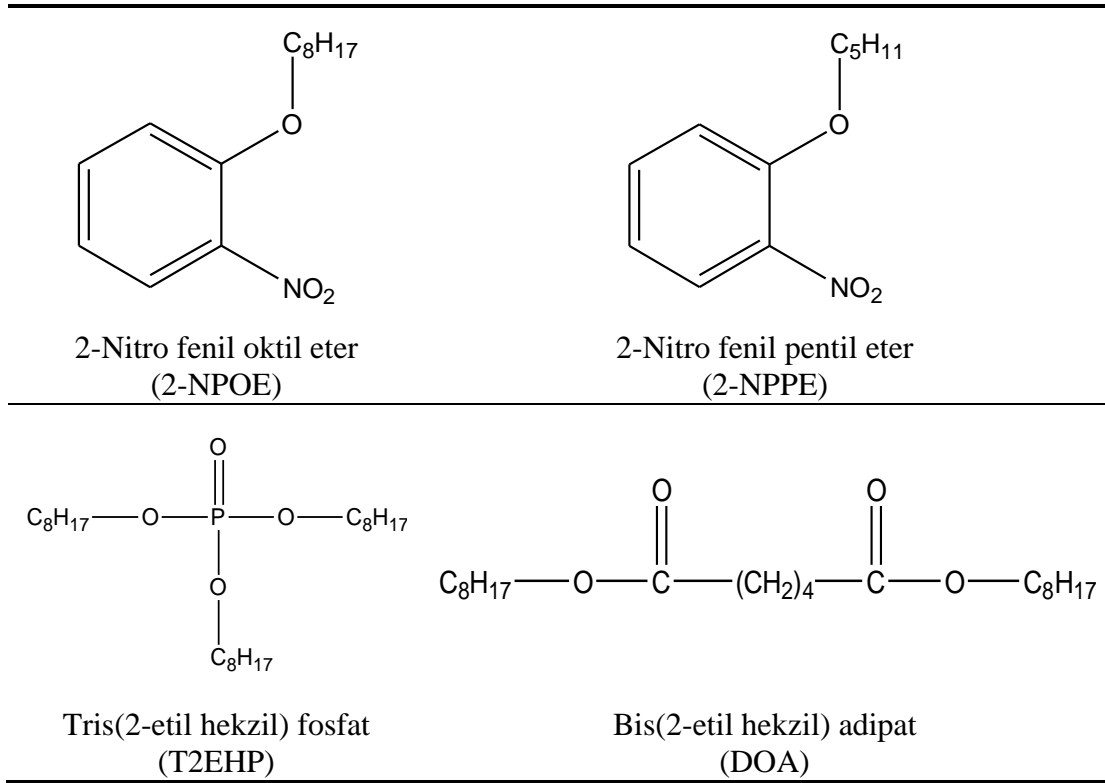
Tablo 4.6'da PIM çalışmalarında kullanılan plastikleştiricilerin isimleri ve fizikokimyasal özellikleri verilmiştir.



Tablo 4.6: PIM çalışmalarında sıklıkla kullanılan plastikleştiriciler ve fizikokimyasal özellikleri (Almeida ve diğ., 2012).

| <b>Plastikleştirici</b> | <b>Dielektrik sabiti</b><br>( $\epsilon_r$ ) | <b>Çözünürlüğü</b><br>(g/kg $H_2O$ ) | <b>Vizkozitesi</b><br>(cP) |
|-------------------------|--|--------------------------------------|----------------------------|
| NPOE                    | 24 (25 °C)                                   | -                                    | 11,1 (25 °C)               |
| NPPE                    | 24 (-)                                       | -                                    | 7,58 (-)                   |
| DEHA                    | 5 (-)  | -                                    | 13,7 (-)                   |
| DBP                     | 6,58   | 0,0112 (25 °C)                       | 16,6 (25 °C)               |
| TEHP                    | 4,8 (25 °C)                                  | -                                    | 13,1 (25 °C)               |
| DBS                     | 4,54 (20 °C)                                 | 0,04 (20 °C)                         | 9,3 (-)                    |
| TBEP                    | 8,7 (-)                                      | -                                    | -                          |
| 2-FP2-NPE               | 50 (-)                                       | -                                    | 13 (-)                     |
| DOP                     | 5,22 (20 °C)                                 | 0,00027 (25 °C)                      | 40,4 (-)                   |
| TBP                     | 8,34 (250 °C)                                | 0,39 (25 °C)                         | 3,32 (-)                   |
| EB                      | 6,20 (20 °C)                                 | 0,83 (25 °C)                         | -                          |
| NPOT                    | 5,88 (-)                                     | -                                    | -                          |
| 1-dodekanol             | 5,82 (30 °C)                                 | 0,004 (25 °C)                        | -                          |
| 1-tetra dekanol         | 4,42 (45 °C)                                 | 0,00031 (25 °C)                      | -                          |

Şekil 4.2'de açık yapıları bulunan ve sıklıkla kullanılan plastikleştiriciler genellikle bir veya birkaç polar çözücü gruplarla hidrofobik alkil yapı içeren organik bileşiklerdir. Polar gruplar membranla plastikleştiricinin uyumluluğunu yönetirken polar olmayan gruplar temel polimer gruplar ile etkileşerek onları nötralize eder.



Şekil 4.2 : Genellikle PIM'de kullanılan plastikleştiricilerin kimyasal yapıları

Plastikleştirici molekülünün polar ve apolar kısımları arasındaki dengenin Suguira, (1992) tarafından yapılan bir çalışmada önemli bir faktör olduğu gösterilmiştir. Bu çalışmada; lantanit iyonunun akışı, farklı alkil zincir uzunluğu ve farklı sayıda polar oksietilen grupları içeren polioksietilen alkil eterle hazırlanan membranlar ile değerlendirilmiştir. Yapılan çalışma sonucunda, optimum karbon atomu sayısının alkil zincirinde 12, polar gruplarda 2 veya 3 olduğu gösterilmiştir. Yani, alkil zincir boyunun artırılması daha hidrofobik sonuçlar vererek, viskoz plastikleştiriciler plastikleştiricinin polar özelliklerini bastırır. Bunun aksine, polar gruplarının sayısının artırılması viskoziteyi düşürür ve plastikleştiricinin hidrofilitasını artırır.

Plastik sanayiinde plastikleştiricilere hayati bir rol verilmiş olup plastikleştiriciler uzun yıllardır bilimsel kapsamlı araştırmaların konusu olmuştur. Bu kadar çok araştırma konusu olmasına rağmen yine de pek çok açıdan plastikleştirme prosesi tam olarak anlaşılamamıştır. Membran performansı ve plastikleştirici konsantrasyonu arasındaki ilişkinin yanı sıra plastikleştiricinin fizikokimyasal karakteristiği karmaşık olup tam olarak anlaşılamamıştır. Plastikleştiriciler ile temel polimerler arasında kayda değer bir uyumluluk (düşük uçuculuk, düşük viskozite, yüksek dielektrik sabiti değeri gibi.) vardır. Membran performansı üzerinde plastikleştirici etkisinin aydınlatılması için yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar, plastikleştiricilerin

PIM'lerin önemli bir maddesi olup hayati bir rol oynadığını ortaya koymuştur (Nghiem ve diğ., 2006).

Kuaterner amonyum tuzları ve fosforik asit esterleri gibi bazı taşıyıcıların plastikleştirici gibi davranmaları ise şaşırtıcıdır. Dolayısıyla bu tür durumlarda ilave plastikleştiriciye bile gerek olmamaktadır.

#### 4.3.1 Plastikleştiricinin konsantrasyonu

Düşük plastikleştirici konsantrasyonu anti plastikleştirici etki olarak adlandırılan bir olay olup membranın sert ve kırılğan olmasına neden olduğu için istenmez (Sears and Darby, 1982). Plastikleştiricinin minimum konsantrasyonu hem plastikleştiriciye hem de ana polimere bağlı olarak değişir. PVC için bu konsantrasyon %20 aralığındadır.

Barshtein ve Kotlyarevskii, (1961 ve 1965) yaptıkları araştırmalarda, polimer yapısı üzerinde bütün polar gruplar için verilen plastikleştiricinin gerekli olan miktarının tayin edilebilmesinin mümkün olduğunu göstermiştir. Bu daha sonra plastik sanayinde yaygın olarak kullanılan bir parametre haline gelmiştir. Genellikle  $Phr_{min}$  olarak ifade edilir (polimer kütlesinin her 100 parçasındaki plastikleştirici kısmı).

$Phr$  plastikleştiricinin molekül kütlesine ve polimerin tek sarmal biriminin molekül ağırlığına bağlıdır.

PVC membranı için bir sarmal birimin molekül kütlesi 875 g/mol'dür ve şu şekilde hesaplanır.

$$Phr_{min} = \frac{\text{Plastikleştirici Molekül Kütlesi}}{875} \times 100 \quad (4.1)$$

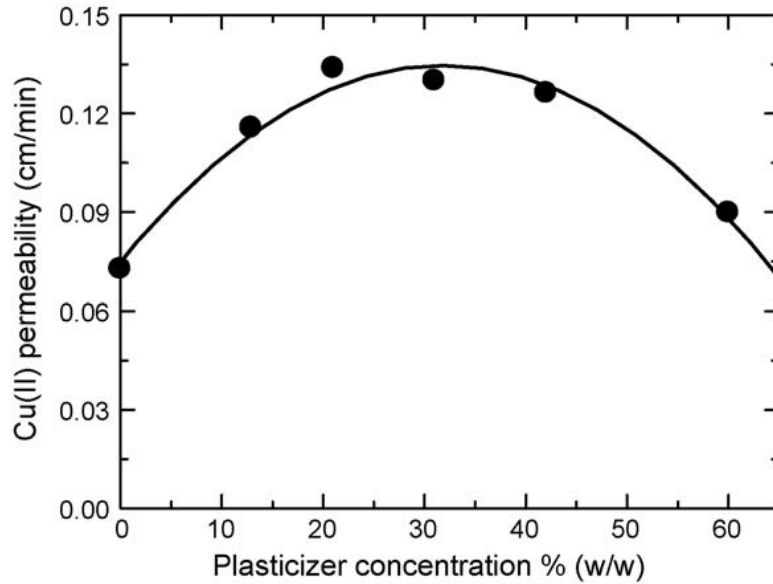
Bu ifade özellikle temel polimer olarak PVC kullanılan ISE membranlar (iyon seçici membranlar) için plastikleştirici konsantrasyonunu belirlemek için yararlıdır.

Bu araştırmalar serisinde plastikleşmiş PVC elektrot membranının dielektrik karakteristiği ve mekanik özellikleri birkaç plastikleştirici kullanarak sistematik olarak incelenmiştir. Gibbons ve Kusy (1998), membran performansının gerçekten  $Phr_{min}$  değerine yakın plastikleştirici konsantrasyonu kullanıldığında geliştiğini göstermiştir.

Aşırı plastikleştirici konsantrasyonu istenmeyen bir durumdur çünkü metal iyonlarının geçişi karşısında ek bir bariyer oluşturan membran yüzeyi üzerindeki fazla plastikleştirici, membran/sulu faz yüzeyinde taşınmayı zorlaştırır. Geçen miktar ana polimerle plastikleştirici arasındaki uygunluğa bağlıdır ve uygun konsantrasyon seviyesinde daha çok geçiş olur. Ayrıca aşırı plastikleştirici ince filmin mekanik kuvvetini önemli ölçüde azaltır bundan dolayı pratikte ince filmi (membranı) kullanılmaz hale getirir (Nghiem ve diğ., 2006).

Birkaç çalışmada plastikleştirici konsantrasyonunun artırılmasının metal iyon taşınımını arttırdığı gözlenmiştir. Ancak geniş konsantrasyon aralığı dikkate alındığı zaman optimum plastikleştirici konsantrasyonu, maksimum metal iyon akısı (flux) meydana geldiğinde olmaktadır.

Sugaira, (1992) yaptığı araştırmalarda CTA membranı aracılığıyla lantanit iyon akısında optimum değere ulaştıktan sonra, plastikleştirici konsantrasyonu 0'dan 2M'a arttırdıkça akının azaldığını gözlemlemiştir. Benzer şekilde, plastikleştiricinin fonksiyonu olarak TBEP'nin konsantrasyonu ile Cu(II)'nin geçirgenliği Gyves ve diğ. (2006) tarafından incelenmiş ve Cu(II)'nin geçirgenliğine karşı plastikleştirici konsantrasyonunun grafiği Şekil 4.3'de verilmiştir.



Şekil 4.3 : TBEP'nin konsantrasyonu değişimi ile Cu(II)'nin geçirgenliği (Gyves ve diğ., 2006)

Cu(II)'nin geçirgenliğindeki azalmanın plastikleştirici konsantrasyonu optimum noktası aşıldığında viskozitenin artışından dolayı olduğunu belirtmişlerdir. Bu Cu(II)'nin taşınımı için istenmeyen bir durum ortaya çıkarmaktadır.

Plastikleştirici ilavesi her zaman daha düşük bir Tg ve dolayısıyla daha düşük bir viskoziteli ortamda eklenmelidir (Nghiem ve diğ., 2006).

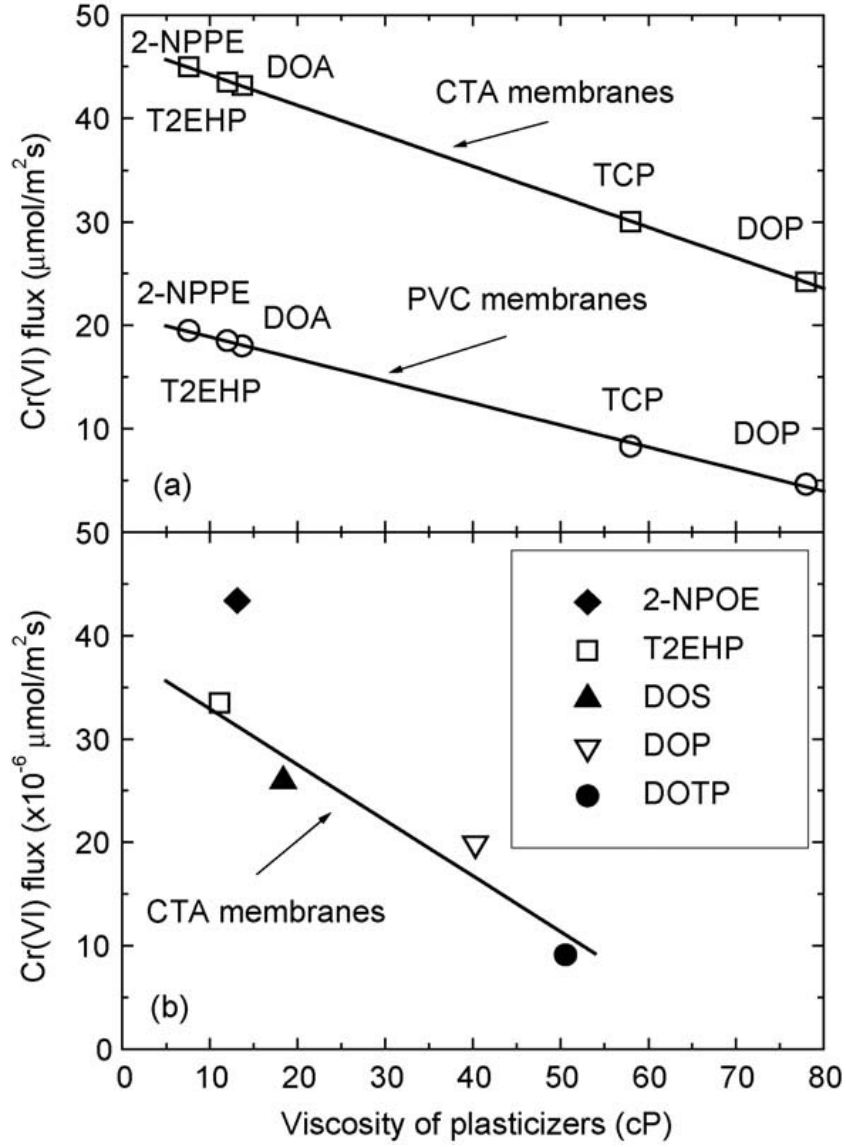
#### 4.3.2 Plastikleştiricinin viskozitesi

PIM'de metal iyonlarının taşınımı difüzyon katsayısı ile viskozite arasındaki ilişkiyi ortaya koyan Stokes-Einstein eşitliği ile verilmektedir. Bu yüzden plastikleştirici viskozitesi PIM yoluyla taşımada önemli bir parametredir.

$$D = \frac{k_B \cdot T}{6\pi\eta r} \quad (2.2)$$

Stokes-Einstein eşitliğinden anlaşılacağı gibi Difüzyon katsayısı ile viskozite ters orantılı olarak değişmektedir. Viskozitesinin artması difüzyonu azaltacağından bu da dolayısıyla transport çalışmalarında taşımının azalmasına yani akının azalmasına neden olmaktadır.

Kozlowksi ve Walkowiak (2004), tri-n-oktilamin (TOA) içeren hem PVC hem de CTA membranı vasıtasıyla krom(VI) iyonu akısı ile plastikleştirici viskozitesi arasındaki ilişkiyi çalışmışlardır. Bu ayrıca, plastikleştirici viskozitesinin fonksiyonu olarak krom(VI) iyonu akısını inceleyen Scindia ve diğ. (2005) tarafından yapılan çalışma ile uyumludur. Sonuçlar Şekil 4.4'de verilmiştir.



Şekil 4.4 : Cr(VI) akısının plastikleştirici viskozitesi ile değişimi a) Kozłowski ve Walkowiak (2004) b) Scindia ve diğ. (2005)

Benzer bir ilişki; 12 farklı plastikleştiriciden hazırlanan CTA membranında Zn(II)'nin akısını inceleyen Sugiura ve Kikkawa'nın (1987) çalışmalarında da görülmektedir.

Ancak, Şekil 4.4 b'ye bakıldığında 2NPOE ile tris-2 etil hekzil fosfat (T2EHP) benzer bir viskoziteye sahip olmasına rağmen 2NPOE'nin kullanımı diğer plastikleştiricilere göre daha yüksek bir Cr(VI) akısıyla sonuçlanmıştır. Aslında bu durum, Stokes-Einstein eşitliğinde beklenilmeyen bir sonuçtur ve araştırmacılar bu iki plastikleştiricinin dielektrik sabitlerindeki farklılığa dikkat edilmesi gerektiğini belirtmişlerdir.

2NPOE ve T2EHP'nin dielektrik sabitleri sırasıyla 24 ve 4,8'dir. Bu durum, CTA membranında Sr(II)'nin taşınımına bu iki plastikleştiricinin etkisini inceleyen Mohapatra ve diğ., (2004) tarafından bağımsız bir çalışmayla da desteklenmiştir.

#### **4.3.3 Plastikleştiricinin dielektrik sabiti**

Difüzyon olayında viskoziteye ilave olarak plastikleştiricilerin dielektrik sabiti önemli rol oynamaktadır. Bir önceki bölümde verilen Cu(II) iyonu taşınımının konsantrasyonuna bağımlılığında yapılan araştırmalar sonucunda bu bağımlılık dielektrik sabitinin etkisiyle açıklanabilir.

Yüksek dielektrik sabitinde iyon çiftleri daha kolay ayrışır. Her bir iyon saf halden daha yüksek bir difüzyon katsayısına sahiptir, hedef çözeltiler ve taşıyıcılar yığın iyon çiftleri içerirler. Ayrıca ilaveten bu komşu grupların aktif bölgeleri ile taşıyıcı arasındaki iyonların daha kolay yerleşmesine izin verir (Duffey ve diğ., 1978).

Yukarıda Şekil 4.3'de gösterilen eğri plastikleştirici konsantrasyonu üzerinde dielektrik sabitinin ince bir filme bağımlılığını andırır. Diğer çalışmacılar ayrıca; PIM'de nitro fenil alkil eter plastikleştiricilerinin başarısını düşük viskozitesinin yanı sıra yüksek dielektrik sabitine bağlamışlardır.

### **4.4 PIM Karakterizasyonu**

#### **4.4.1 Morfoloji ve yapı**

PIM' in yapısını aydınlatmak ve morfolojisi hakkında bilgi edinmek için birçok teknikler uygulanmaktadır. Çıplak gözle veya optik mikroskop altında bakıldığında membranın yapısının SLM'deki membran yapısına benzer homojen veya mikro gözenekli bir yapıda olduğu belirlenmiştir. Membranda gerçekleşen transport ve ekstraksiyon özelliklerini, membran bileşenleri arasındaki etkileşimlerin etkisini daha iyi anlayabilmek için daha gelişmiş karakterizasyon teknikleri kullanılmıştır.

Membran yapısını aydınlatmada tek başına veya birlikte kullanılan teknikler sırasıyla; Taramalı elektron mikroskobu (SEM) veya SEM-enerji dağılım spektroskopisi (SEM-EDS), Atomik kuvvet mikroskobu (AFM), Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR), Transmission infrared mapping mikroskopi (TIMM), X-ray kırınımı (XRD), Termogravimetrik analiz (TGA), Diferansiyel

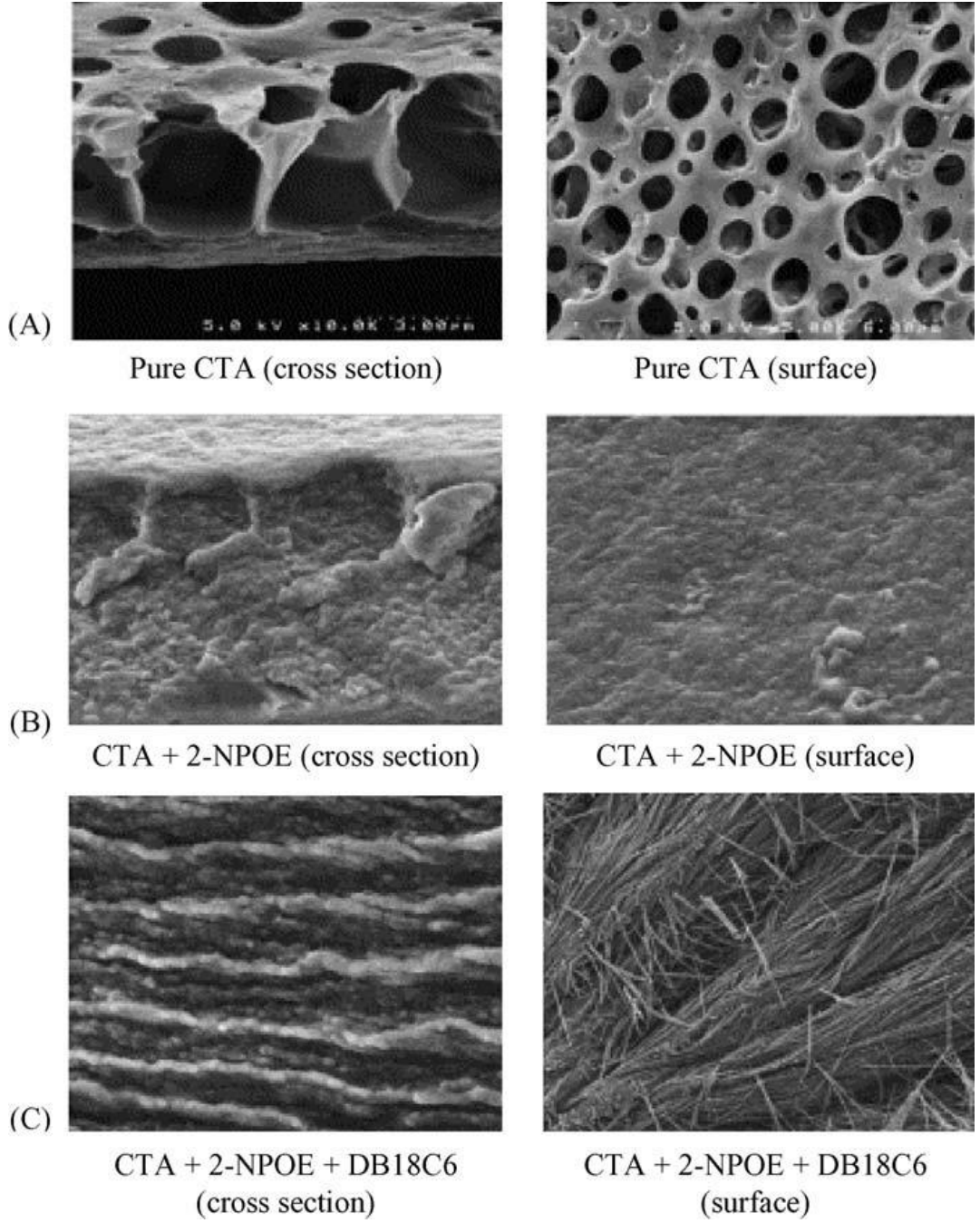
taramalı kalorimetri (DSC), Reflection infrared mapping mikroskonu (RIMM) ve temas açısı ölçümleridir (Nghiem ve diğ., 2006).

SEM ve AFM yüzey teknikleri, plastikleştirici ve taşıyıcının temel polimerde nasıl dağıldığı hakkında bize bilgi vermede sıklıkla kullanılan tekniklerdir. Polimer matriksinde, taşıyıcıların dağılımını tayin eden ve membranın taşıma verimliliğini etkileyen membran metaryallerinin mikroyapısıdır.

Membran morfolojisi üzerinde polimerik kompozisyonun etkisi incelendiğinde SEM ve AFM çalışmalarından elde edilen sonuçlar önemli bir gösterge olarak karşımıza çıkar.

Arous ve diğ. (2004), üç farklı membran hazırlayarak (saf CTA membranı, taşıyıcısı olmadan plastikleştirici ilave edilmiş CTA membranı ve farklı makrosiklik taşıyıcı ve plastikleştirici içeren CTA membranı) bunlar arasındaki farklılıkları ortaya çıkarmışlardır. Şekil 4.5'de görüleceği gibi ilk hazırlanan yani saf CTA membranına ait SEM resminde nispeten homojen yapıya sahip çok gözenekli bir polimer yapı görülmektedir. İkinci hazırlanan membranda bu gözenekler, plastikleştirici olarak 2-NPOE eklendiğinde membranın daha yoğun bir hale gelmesinden dolayı kaybolmaktadır. Üçüncü hazırlanan membranda ise kullanılan makrosiklik taşıyıcıların ilavesiyle membranda ayrı katmanların oluştuğu gözlemlenmiştir. Taşıyıcı olarak dibenzo 18-crown-6 kullanılan membranın SEM görüntüsünde membrana ait lifli yapı oldukça belirgindir. Yüksek taşıyıcı (crown eter) konsantrasyonunda çoklu katmanların oluşumu zayıf metal iyon taşınımına sebep olduğunu gözlemleyen araştırmacılar bu durumu morfolojiyle ilişkilendirmişlerdir. Bu etki, membran matriks içindeki taşıyıcıların farklı dağılımları ile ilişkilendirilir.





Şekil 4.5 : Farklı membran bileşimlerinde membran morfolojisi  
A) saf CTA B)CTA + NPOE C) CTA + NPOE + DB18C6

Bir diğer çalışmada, Xu ve diğ. (2004) Aliquat 336'nın farklı konsantrasyonlarında PVC/Aliquat 336 içeren membranın morfolojisini incelemiştir. Arous ve arkadaşlarının yaptığı çalışmadaki gözlemlerin aksine, düşük derişimli Aliquat 336 taşıyıcısının PVC membranları, gözenekleri belirgin olmayan yoğun ince bir film halinde karakterize etmişlerdir. Araştırmacılar, Aliquat 336'nın konsantrasyonu %40'ın üzerine arttırdıklarında birkaç mikron veya daha az gözenek boyutunda ve düzensiz gözenek şeklinde net bir membran yapısı gözlemlemiştir.

AFM genellikle çözünürlüğü arttırmak için SEM ile birlikte kullanılır. AFM kullanılarak yapılan birçok çalışma, SEM çalışmalarından elden edilen sonuçlar ile uyum içerisindedir.

PIM'ler genellikle cam bir yüzey üzerine dökülüp membran elde edilir. Membran yüzey morfolojisi cam yüzeyde açık havaya maruz bırakılırsa çözücünün hızlı buharlaşmasından dolayı yüzey morfolojisinde farklılıklar oluşabilir. Wang ve diğ. (2000) PVC/Aliquat 336 membranının yüzey morfolojisini inceledikleri zaman cam ara yüzünde pürüzsüz bir yüzey olduğunu gözlemlemişlerdir. Bu farklılığın Aliquat konsantrasyonun %50'nin üzerine çıkmasından kaynaklandığını belirtmişlerdir. Bu noktada, Aliquat 336 plastikleştirici gibi davranmakta olup, membran/hava yüzeyine geçmektedir. Bunun sonucunda; membran yüzey pürüzlülüğü üzerine plastikleştiricinin olası bir etki gösterdiğini bildirmişlerdir.

Plastikleştiricili ve plastikleştiricisiz CTA/TOA membranının yüzey pürüzlülüğü arasındaki fark Walkowiak ve arkadaşları tarafından da çalışılmış olup, CTA/TOA'nın kombinasyonun, plastikleştirici ilavesinin pürüzsüz membran yüzeyiyle ilişkiliyken bunun aksine 2-NPPE kullanılarak hazırlanan membranın yüzey pürüzlülüğünü büyük ölçüde arttırdığını vurgulamışlardır.

Hem SEM hem de AFM teknikleri çok yönlü ve membran yüzeyine iyi bir görsellik sağlamasına rağmen bugüne kadar yapılan çalışmalar membran içindeki plastikleştiricinin ve taşıyıcının net dağılımını aydınlatmak için yine de yeterli olmamaktadır. Sonuç olarak daha gelişmiş karakterizasyon tekniklerine de başvurulmuştur.

FT-IR cihazı PIM'in bileşenleri arasındaki etkileşimlerin türünü anlamak için sıklıkla kullanılmaktadır. Saf ve diğ. (2011), tek ve birleşik membran bileşenlerinin (CTA/FFAT, CTA/NPOE/FFAT ve CTA/NPOE) absorpsiyon bantlarını araştırmışlardır. Elde edilen sonuçlardan, membran bileşenleri arasında sadece zayıf etkileşimlerin yer alıp kovalent bağların yer almadığını göstermişlerdir.

Bazı araştırmacılar da, membran bileşenlerinin dağılım profillerini TIMM eğrileri kullanarak elde etmişlerdir. San ve diğ. (2008) sadece CTA/TBEP ve CTA/TBEP ve taşıyıcı olarak LIX 84-I/LIX 984 içeren membranlarının TIMM görüntülerini incelemişlerdir. Bu araştırmacılar, PIM oluşumu süresince ilave edilen etanolün varlığında PIM'lerin daha homojen olduğunu göstermişlerdir. Ansari ve diğ. (2010)

'de TIMM kullanmışler ve membran çalışmalarında TODGA taşıyıcısının düzensiz dağılımını gözlemlemişlerdir

Salazar-Alvarez ve diğ. (2005), Pb(II) taşınımının 3 saati sonunda D2EHPA ve TBEP içeren CTA bazlı membranın çapraz kesitinin SEM görüntüsünü çekmişlerdir.

San ve diğ. (2011) benzer şekilde DSC ve RIMM kullanarak PIM'i karakterize etmişlerdir. Membran transport performansı ve plastikleştirme karakteristiği arasındaki ilişkiyi kurmak yerine PIM'in elastikiyetini-camsı geçiş sıcaklığını (Tg) uygulamışlardır. Membranda artan TBEP miktarı ile yüksek geçirgenliğe sebep olan düşük Tg değerlerini gözlemlemişlerdir.

#### 4.4.2 Geçirgenlik

PIM'de metal iyon taşınım oranı muhtemelen bu teknolojinin ticarileştirilmesini etkileyen bir faktördür. Bugüne kadar bu durum mevcut PIM çalışmalarının çoğunda çok önemli bir parametre olarak ortaya konulmuştur.

Yapılan incelemede TOA içeren ve 2-NPPE plastikleştiricisi bulunan CTA membranında Cr(VI) için akış hızı  $45 \mu\text{mol.m}^2\text{s}^{-1}$  gibi yüksek bir değer olarak bulunmuştur. Çoğu durumda PIM için akış hızı SLM den daha düşüktür (Kozłowski ve Walkowiak, 2004). Gerçekte taşınım mekanizması oldukça farklı olmasına rağmen hem PIM'de hem de SLM'de taşınım olayı; membran morfolojisi, membran kompozisyonu ve alıcı fazdaki çözelti yapısının yanında sıcaklık tarafından da yönetilir (Nghiem ve diğ., 2006).

PIM ve SLM'nin yüzey morfolojilerinin yanı sıra içyapılarında belirgin farklar vardır. Çünkü SLM, taşıyıcıyla doyurulmuş gözenekli destek katmanı içerir. SLM'de metal iyonları sıvı dolu mikro kanallar aracılığıyla taşınır. Sonuç olarak taşınma mevcut yüzey alanı ile sınırlıdır. Bunun aksine PIM'ler gözeneksiz olarak bulunur ve metal iyon taşınımının yer alabileceği SLM'deki gibi mikrokanal ağına dair bir iz yoktur ve bütün membran taşınım için uygundur.

Her iki membran (PIM ve SLM) benzer ekstraksiyon koşulları altında incelendiği durumlarda PIM'de daha yüksek difüzyon katsayısı değerleri bulunmuştur. Bu durum dikkate alınarak taşınma daha ince bir membran hazırlanarak daha da geliştirilebilir (Nghiem ve diğ., 2006).

Membran yüzeyinin pürüzlüğü ayrıca önemli bir morfoloji parametresidir. Wang ve arkadaşlarına göre PIM' in dış yüzeyi besleme çözeltisine maruz kaldığı zaman metal iyon taşınımında daha fazla bir artış olduğunu belirtmişlerdir (Wang ve diğ., 2000). Bu sonuç diğer çalışmalarla uyumludur ve metal iyonu geçirgenliği ve membran yüzey pürüzlüğü arasında pozitif bir ilişki olduğunu ortaya koymuştur. Ancak yüzeydeki pürüzlülüğün artması plastikleştiricinin miktarına son derece bağlıdır. Sonuçta, membran yüzey pürüzlüğü membran bileşimiyle ilişkilidir (Scindia ve diğ., 2005; Kozlowski ve Walkowiak, 2005).

Bazı PIM çalışmalarından çıkan sonuç hedef çözeltilerin taşınım oranı üzerinde membran bileşiminin önemli bir etkisi olduğunu göstermektedir. Membran bileşimindeki herhangi bir değişiklikten sonraki akış hızı değişimi, ilgili her bir bileşenin yapısına önemli ölçüde bağlıdır. Plastikleştiricinin optimum konsantrasyonu maksimum taşınım oranı elde edildiğinde ortaya çıkar.

Yüksek hidrofobik ve kristalizasyon kapasitesi nedeniyle makrosiklik taşıyıcıların konsantrasyonları için de benzer gözlemler belirtilmiştir. Bunun aksine bazı araştırmacılar, CTA bazlı membranda, TOA, Lasalocid A ve Aliquat 336 konsantrasyonunun artmasıyla akış hızının arttığını gözlemlemişlerdir.

Bir başka çalışmada Kozlowski ve Walkowiak (2005), CTA ve PVC'li membran arasındaki taşınım verimliliğini karşılaştırmışlardır. PVC membranı; plastikleştirici olarak 2NPPE ve plastikleştirici hacmine bağlı olarak 0,9 ile 1,45 M arasında TOA konsantrasyonu içermektedir. 0,9M TOA'da, CTA'lı membran PVC'den daha yüksek bir akış hızı göstermiştir. Araştırmacılar, bunu CTA ve PVC arasındaki hidrofobik farka bağlayıp, polimer membran matriksi içerisinde taşıyıcının yüksek konsantrasyonu ile uyum içerisinde olması gerektiğini söylemişlerdir. Hem besleme hem de alıcı çözeltilerinin iyonik kompozisyonu metal iyon taşınım prosesinin yönetilmesinde hayati bir rol oynamaktadır. Aynı çalışmada CTA membranı boyunca (TOA/2-NPPE) Cr(VI)'nın taşınımında besleme çözeltisinin pH etkisini çalışmışlar ve Cr(VI)'nin akış hızının besleme fazının pH'sı azaldığında arttığını gözlemlemişlerdir. Bu durum, besleme ve alıcı çözeltileri arasındaki pH farkı, membran boyunca proton konsantrasyonu farkını oluşturur. Sonuç olarak membran sayesinde protonların taşınması her iki sıvı fazda elektronötralenin korunması için  $\text{HCrO}_4^-$ 'ün az yoğun ortamdan çok yoğun ortama taşınmasıyla sonuçlanmıştır.

PIM sistemindeki yürütücü güç ayrıca organik membran faz içindeki iyon taşıma çiftlerinin hareketliliğinden etkilenebilir. Genel olarak taşınan iyon çiftlerinin verimi hidrat yarıçaplarının aksine aşağıdaki gibi artmaktadır.



#### 4.4.3 Kararlılık

SLM'nin sınırlı kullanımının en önemli nedeni endüstriyel alanda membran kararlılığının ve ömrünün ticari uygulamalar için düşük olmasıdır. Bu da PIM'in geliştirilmesinde büyük rol oynamıştır (Sastre ve diğ., 1998; Gyves ve diğ., 1999; Kemperman ve diğ., 1996; Danesi ve diğ., 1987; Cussler, 1991).

SLM'de kapiler etki veya ara yüzey gerilimi, destekleyici gözeneklere membran sıvısının dağılımından sorumludur. Bu etkiler zayıftır ve membran kırılması, emülsiyon formasyonu, membrandaki bileşenlerin sıvı faza geçmesi dahil olmak üzere birçok kararsız mekanizmalar ile membran kolaylıkla bozulabilir. Bunun aksine, PIM'lerde taşıyıcı, plastikleştirici ve temel polimer homojen ince bir film içinde iyi bir şekilde bağlanmıştır. Taşıyıcı, plastikleştirici ve temel membran yapısı arasında kovalent bağ yoktur ve büyük olasılıkla bunların hidrofobik gibi (Wander waals veya hidrojen bağları) ikincil bağlanma birimi ile birbirine bağlıdırlar. Bu ikinci kuvvetler kapiler kuvvetlerden veya yüzey geriliminden daha güçlüdürler. Sonuç olarak PIM çalışmalarında açıkça kanıtlandığı gibi, PIM'ler SLM'den önemli ölçüde daha kararlıdırlar. Bu iki membran arasındaki kararlılığın araştırılması için Kim ve diğ. (2000, 2001) benzer deneysel koşullar altında PIM ve SLM'nin kararlılığını karşılaştırmışlardır. Makrosiklik taşıyıcı, 2NPOE ve CTA içeren PIM ile 15 gün devam eden transport deneylerinde madde kaybına veya transport akışında herhangi bir azalma olmadığını tespit etmişlerdir. Bunun aksine; SLM'de ise 48 saat sonra sulu çözeltide organik çözelti sızıntısına rastlamışlardır.

Bir başka çalışmada ise; taşıyıcı olarak Aliquat 336 kullanıldığında PIM membranlarında kararlılığın SLM'ye göre daha iyi olduğu gözlemlenmiştir. Benzer koşullar altında SLM'den organik çözücü sızıntısı 7 günün sonunda gözlenirken, PIM' de ise aynı durum 30 gün olarak belirlenmiştir (Scindia ve diğ. 2005).

PIM çalışmalarında elde edilen membran ömürleri Tablo 4.7'de verilmiştir. Genellikle SLM'nin kararlılığını belirlemek için sıvı membrandaki sızıntı dikkate alınırken, PIM'ler için Tablo 4.7'de belirtilen membran ömürleri akış kararlılığı

kullanılarak değerlendirilmektedir. Çünkü birçok çalışmada taşıyıcı ve plastikleştirici kaybı gözlenmemiştir. Genellikle PIM'ler taşıyıcı ve plastikleştirici sızıntılarına karşı oldukça dayanıklıdır (Nghiem ve diğ., 2006).

Tablo 4.7: Çeşitli şartlarda sentezlenen PIM'lerin dayanıklılık süreleri

| Membran (temel polimer/taşıyıcı/ plastikleştirici) | Raporlanan membran performansı ve ömürleri   | Araştırmacılar           |
|--|--|--------------------------|
| CTA/ kaliks[6]aren / 2-NPOE                        | 30 günden sonra akışta küçük azalma  | Kim ve diğ., 2002        |
| CTA/ Lasalocid A / 2-NPOE                          | 10 gün sonra taşıyıcı, plastikleştirici akışında azalma gözlenmemiştir.                        | Tayeb ve diğ., 2005      |
| CTA/ asiklik polieter amit / 2-NPOE-TBEP           | 15 günden sonra akışta küçük azalma fakat taşıyıcı ve plastikleştirici kaybı yoktur.           | Kim ve diğ., 2001        |
| CTA/ kaliks[4]aren / 2-NPOE                        | 20 günden sonra akışta küçük azalma fakat taşıyıcı ve plastikleştirici kaybı yoktur.           | Kim ve diğ., 2000        |
| CTA/ kaliks[4]aren / 2-NPOE                        | 1 aydan sonra sabit akış   | Levitskaia ve diğ., 2002 |
| CTA/ DC18C6 / 2-NPOE, TBEP                         | 100 günden sonra akış yavaşça azalmaya başlar fakat taşıyıcı ve plastikleştirici kaybı yoktur. | Schow ve diğ., 1996      |
| CTA/ Aliquat 336 / 2-NPOE, DOS, DOTP               | Taşıyıcı/plastikleştirici ve akışta azalma 30 günden sonra başlar.                             | Scindia ve diğ., 2005    |
| CTA/ Aliquat 336 / T2EHP                           | Akışta azalma 18 günden sonra başlar.  | Scindia ve diğ., 2005    |
| CTA/ t-BuDC18C6 / 2-NPOE-DNNS                      | Birkaç hafta stabildir.  | Nazarenko ve Lamb, 1997  |

Gardner ve diğ. (2004), taç eter, 2 NPOE ve çeşitli selüloz polimer türleri içeren CTA, CAP, CAB ve CTB'den hazırlanan PIM'in kararlılığını çalışmışlardır. Bu çalışmada, temel polimerin kararlılığının selüloz glikoz yapı birimine uzun alkil zincirleri eklendiğinde kararlılığın arttığını gözlemlemişlerdir. Ancak membran geçirgenliğinin ters orantılı olarak azaldığını vurgulamışlardır. Ayrıca, membranın asidik koşullar altında daha uzun ömürlü iken (3M HNO<sub>3</sub>), bazik koşullar altında

(3M KOH) kolaylıkla bozunduğunu belirtmişlerdir. CTA'lı membranın hidrolizi bazik koşullar altında 2,9 gün kararlı iken, asidik koşullar altında ise 12,3 gün kararlıdır.

Diğer bir çalışmada, CTA membranının besleme fazı 1M LiOH içerdiği zaman kolaylıkla bozunduğu belirtilmiştir (Levitskaia, 2002).

Literatürde, şimdiye kadar sistematik olarak PVC'li PIM'lerin kararlılıkları çalışılmamasına rağmen, temel polimerik yapılarından dolayı, PVC'li membranların aşırı asidik ve bazik koşullar altında hidrolize daha dayanıklı olmaları beklenir.

PIM'ler bilindiği üzere ince, esnek ve katı bir filmde oluşmaktadır. Deneysel çalışmalar gerçekleştirilirken deney düzeneğinin gerekliliği sonucu donör ve akseptör fazlardaki sulu çözeltilerle sürekli temas halindedir. Sonuç olarak hidrofobiklik ve sudaki çözünürlük muhtemelen taşıyıcının çözünme davranışlarını yöneten en kritik parametreler arasındadır.

Nazerenko ve Lamb (1997), taşıyıcı olarak DC18C6'nın kullanıldığı CTA/2NPOE-DNNS membranında kayde değer bir taşıyıcı kaybının olduğunu gözlemleyip bu problemi daha hidrofobik bir taşıyıcı olan t-BuDC18C6 kullanarak membranın bir kaç hafta daha kararlı kalmasını sağlamışlardır.

Argiropoulos ve diğ. (1998) taşıyıcı olarak Aliquat 336'nın kullanıldığı PVC'li membranı 10 gün boyunca distile suya bıraktıkları zaman Aliquat 336'nın kütle kaybına uğradığını gözlemlemişlerdir. Ancak, 2,5 M HCl çözeltisi kullandıkları zaman Aliquat 336'da kütle kaybının önemsiz olduğunu gözlemlemişlerdir (10 gün içinde % 2,5). Bu da bize Aliquat 336'nın sulu çözeltinin pH'sından kolaylıkla etkilendiğini göstermektedir.

Membran ömrü için tatmin edici genel bir kriter yokken, taşıyıcı, temel polimer ilavesi ve plastikleştiricilerin araştırılması, membran yapısının ve koşullarının optimize edilmesiyle PIM'lerin ömürlerini uzatmak için yapılan çalışmaların devam edeceği aşikardır.

Yine de; mevcut elde edilen ömrü ile PIM'lerin ticari olarak yakın gelecekteki uygulamalarda kullanışlı olabileceği düşünülmektedir.

## 5. YÜZEY KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİ

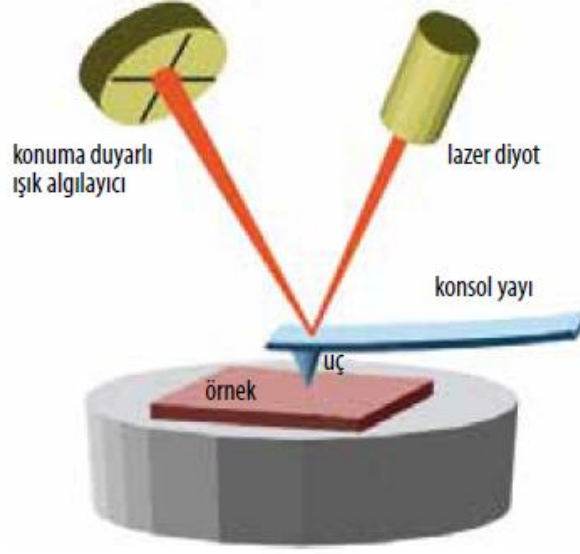
### 5.1 Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Atomik kuvvet mikroskobu, materyallerin yüzey özelliklerini angstrom (Å) mertebesinden 100 mikrona ( $\mu$ ) kadar görüntüleyebilen yeni kuşak mikroskoptur. Mikroskop olarak en önemli avantajı, özel hazırlama işlemi gerektirmeden örneklerin doğrudan ve hemen hemen her ortamda görüntülenebilmesidir. AFM, malzemelerin yüzey özelliklerini nanometre (nm) boyutlarında inceleyebilmektedir.

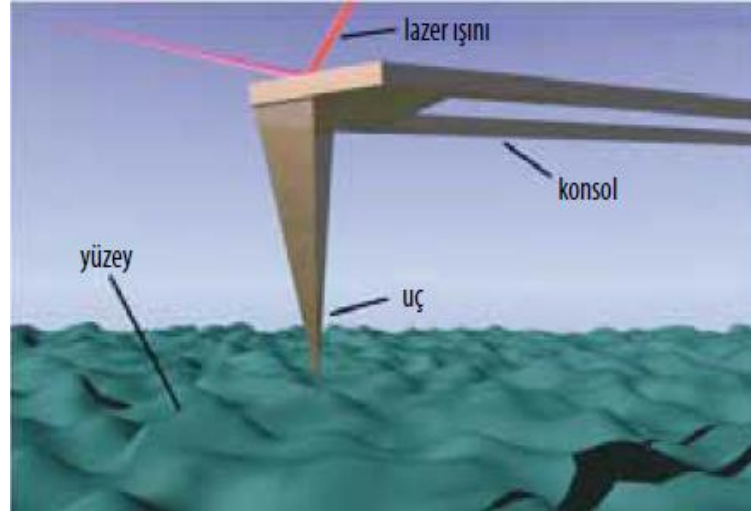
AFM, hassas bir iğnenin yüzeyi taramasıyla, materyalin yüksek çözünürlüklü üç boyutlu görüntüsünü vermektedir. En önemli özelliklerinden biri araştırılan örneğin iletken olma koşulunun olmamasıdır. Örnek hazırlama ve kullanım kolaylığı ve kapladığı hacim ile SEM'e alternatif bir mikroskobik tekniktir.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

Tipik bir AFM'nin çalışma prensibi oldukça basittir. Şekil 5.1'de görüldüğü üzere cantilever'in sonuna yerleştirilmiş birkaç mikron uzunluğunda atomik sivrilikte bir uç ile numune yüzeyi taranır. Şekil 5.2'de ise daha mikro düzeyde yüzey ve uç etkileşimi görülmektedir. Tarama esnasında uç-yüzey arasındaki atomlar arası kuvvetler ( $10^{-11}$ - $10^{-6}$  N) 'cantilever'in sapmasına sebep olur. Bu sapma bir sensörle ölçülerek numune yüzeyinde taranan alanın yüzey topografisi elde edilir (Çörekçi, 2008).





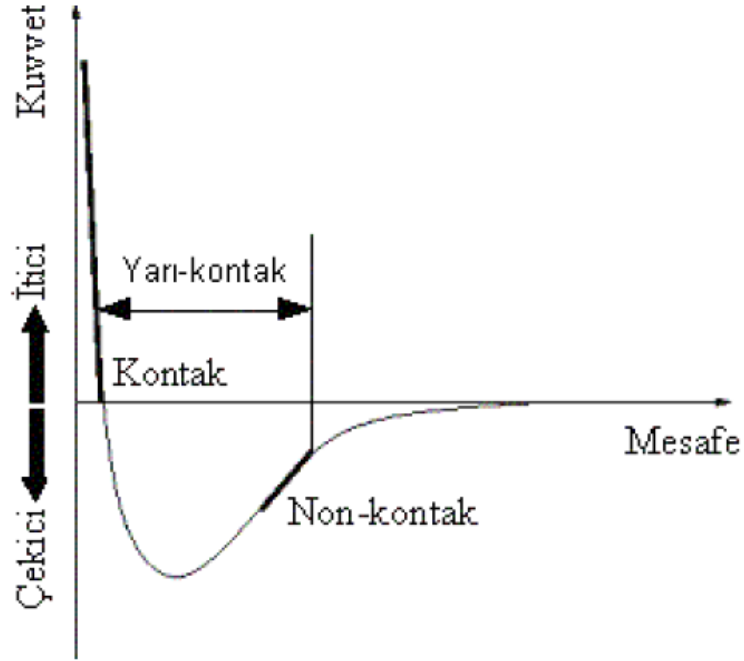
Şekil 5.1 : Tipik bir AFM'nin çalışma prensibi



Şekil 5.2 : Mikro düzeyde uç ile yüzey görünümü (Kibar ve Güvener, 2009)

AFM ölçümleri *kontak*, *non-kontak* ve *yarı-kontak* (*semicontact or tapping*) olmak üzere üç farklı moda gerçekleştirilir. İşlemin modu uç-numune mesafesine göre belirlenir. Bunun için öncelikle uç ve numune yüzeyi arasındaki kuvvetlerin mesafeye bağlı değişiminin verildiği Şekil 5.3'ü göz önüne alalım. Uçun numuneye yaklaştırıldığı ilk durumda uç, numune yüzeyi tarafından zayıf bir biçimde çekilir (eğrinin sağ tarafı). Uç-numune mesafesinin azalmasıyla bu çekim, uç ve numune yüzeylerindeki atomların elektron bulutlarının birbirlerini elektrostatik olarak itmeye başladığı mesafeye kadar artar. Mesafenin biraz daha azalması durumunda itici kuvvet artar ve net kuvvet kimyasal bağ uzunluğu mertebesinde (birkaç Å) bir mesafede sıfır olur. Bu noktada uç ile numune yüzeyi arasında fiziksel kontak başlar.

Bundan sonraki daha yakın mesafelerde ise itici kuvvet baskındır (eğrinin sol tarafı) (Çörekçi, 2008).



Şekil 5.3 : Uç-numune arasındaki van der Waals kuvvetinin mesafe ile değişimi

Temas modu; en çok kullanılan yöntemdir. Bu yöntemin en önemli dezavantajı, numunenin temas sırasında yan kuvvetlere maruz kalmasıdır. Temas modunda, kantilever, Wader Walls, adezyon veya kapılar (yüzey gerilim kuvvetleri) kuvvetlere maruz kalabilmekte ve bu nedenle kantileverin ucu yüzeye doğru çekilmektedir. Ancak bu şekilde numuneler zarar görebilmekte ve elde edilen görüntü çok sağlıklı olmamaktadır (Karahana, 2007).

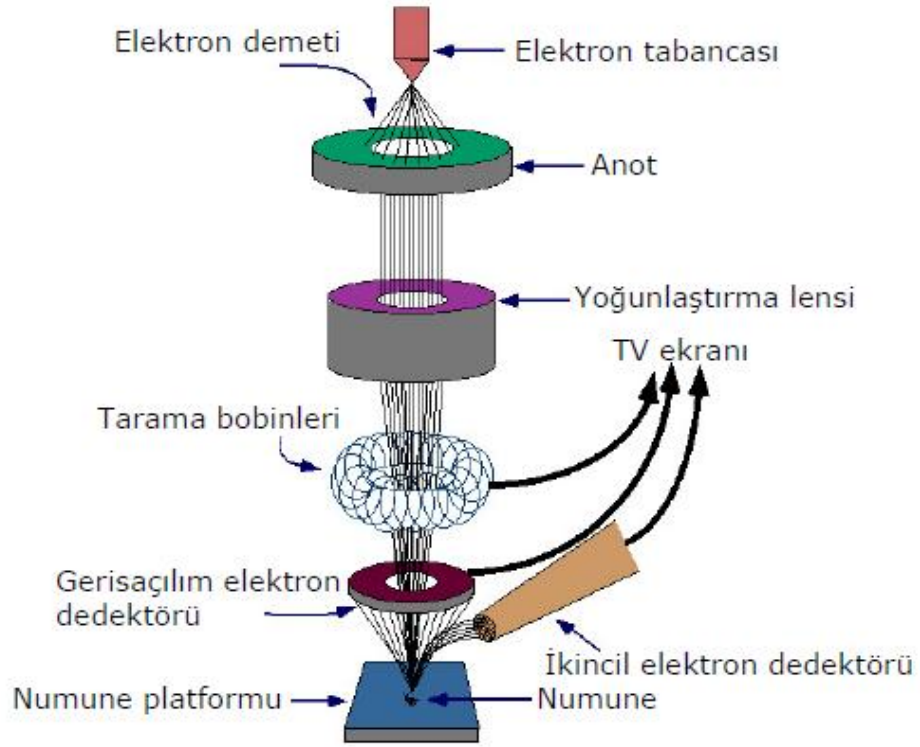
Titreşimli mod; temas modundan sonra en çok kullanılan yöntemdir. İşlem hava veya diğer gazların olduğu ortamda yapıldığında, kantilever rezonans frekansında salınım yapmakta ve salınım süresince yüzey ile fazla temas etmemektedir. Numune ile uç temas etmekte ancak titreşim sayesinde yüzey analizi sırasında oluşan yan kuvvetler olabildiğince azaltılmaktadır. Yumuşak yüzeylerin analizi sırasında diğer yöntemlere kıyasla daha avantajlıdır. Hem yüksek çözünürlük elde edilmekte hem de sürtünme ve adesif kuvvetlerden fazla etkilenilmemektedir. Temas olmayan yöntemin kullanılma amacı, ucun malzemenin bazı özelliklerini değiştirebilme riskidir. Numune ile uç arasında 50-150 Å bir mesafe bulunmaktadır. Bu mesafeden etkili

olan Wander Walls kuvvetleri belirlenmekte ve yüzey topografisi çıkarılmaktadır (Poletti ve diğ., 2003; Karahan, 2007).

## 5.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskopi (SEM) yönteminde katı numune yüzeyi yüksek enerjili elektron demetiyle raster düzeninde taranır. Yöntem, elektron demetindeki elektronların örnek yüzeyindeki atomlar ile yaptığı fiziksel etkileşimler sonucu ortaya çıkan sinyallerin görüntüye dönüştürülmesi temeline dayanır. Bu sinyallerin kaynağı, ikincil elektronlar (secondary electrons), geri saçılmış elektronlar (backscattered electrons), Auger elektronları ve X-ışınları fotonlarıdır (Şekil 5.4). SEM analizleri için ikincil elektronlar ve geri saçılmış elektronlardan elde edilen sinyaller, elektron mikroprob (EM) analizleri için ise X-ışınları floresansından elde edilen sinyaller kullanılır. Yayılan X-ışınları, elemente ve elektronun fırlatıldığı kabuğa özgü bir dalga boyuna ve enerjiye sahip olduğu için, yüzey hakkında hem nitel hem de nicel bilgi sağlar. Auger elektronları ise, Auger elektron spektroskopisinin temelini oluşturur. SEM ile katı maddelerin yüzey topografisi, bileşimi ve elektriksel iletkenliği gibi özelliklerine ilişkin bilgiler elde edilir.

Bir SEM cihazı temel olarak optik kolon, örnek hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç bölümden oluşur (Şekil 5.4). Optik kolon kısmı; elektron tabancası, anot plakası, manyetik mercekleme sistemi ve tarama bobinlerinden oluşur. Elektron tabancası, elektriksel olarak yüksek sıcaklığa ısıtılmış tungsten telin katot olduğu bir sistem içerir ve elektron demetinin oluşumunu sağlar. Elektron tabancasından çıkan ve 0,5 keV-40 keV enerjiye sahip elektronlar, anot plakasında yüksek gerilim uygulanarak hızlandırılırlar. Plakadan çıkan elektron demetinin örneğe yönlendirilmesinden ve örneğe çarpan demetin boyutlarından ise manyetik mercekleme sistemi sorumludur. Bu sistem genellikle bir çift kondansör mercekleme ve bir çift objektif mercekleme sisteminden oluşur. Odaklama çapı genellikle 0,4 nm ile 5 nm arasında değişir. Örnek yüzeyinin raster düzeninde taranması ise iki adet tarama bobini ile sağlanır. Tarama bobinleri objektif mercekleme çifti arasına yerleştirilmiştir ve bobinlerden biri elektron demetini örnek yüzeyinde x ekseninde diğeri ise y ekseninde kaydırır (Url 4).



Şekil 5.4 : Bir SEM cihazının şematik olarak görünüşü (Url 5)

Çalışması en kolay olan numuneler elektriği iletkenlerdir. Çünkü engellenmemiş veya yavaşlatılmamış bir şekilde toprağa akan elektronlar, yük birikimi nedeniyle oluşan gerçek olmayan yapay verileri en aza indirir. Ayrıca, elektrikçe iyi iletken numuneler genellikle ısıyı iyi iletiklerinden ısısal bozunma olasılığı da en azdır. Ancak, ne yazık ki çoğu biyolojik ve mineralojik numuneler iletken değildir. İletken olmayan numunelerin SEM görüntülerini elde etmek için çeşitli teknikler geliştirilmiştir. Fakat en çok uygulanan tekniklerde numune yüzeyine tozlaşma veya vakum da buharlaştırma uygulanarak ince bir metalik film tabakasıyla kaplanır. Kaplama işlemlerinde dikkat edilecek nokta, aşırı kalın kaplamanın yüzey ayrıntılarını örtmesidir. Bu nedenle optimum bir kalınlığın seçilmesi gerekir (Bulun, 2010).

SEM'in bir uygulaması olarak karşımıza çıkan EDS (Elektron Dağılım Spektroskopisi) ise her elementi karakteristik X-ışını spektrumlarına göre tanıyarak, onların numune içindeki oranlarını yüzde olarak belirleyen bir analiz cihazıdır. Bu cihazın çalışma prensibi şu şekildedir. Numunenin yüzeyine yüksek enerjili elektronlar çarptığında bu çarpışmalardan dolayı, numune yüzeyinden bazı elektronlar kopar. Eğer bu elektronlar içteki (çekirdeğe yakın) orbitallerden koparılmışlarsa atomlar kararlılıklarını kaybederler. Tekrar kararlı hale gelebilmek için dış orbitallerdeki elektronlar iç orbitallerdeki boşlukları doldururlar. Dış

orbitallerdeki elektronların enerjileri iç orbitallerdeki elektronların enerjilerinden daha yüksek olduğu için, dış orbital elektronları iç orbitalleri doldururken belli bir miktar enerji kaybetmek zorundadırlar. Bu kaybedilen enerji X-ışını şeklinde ortaya çıkar. Ortaya çıkan X-ışınlarının enerjisi ve dalga boyu sadece atomla ilgili olmayıp o atomun alışverişte bulunan orbitalleri ile ilgili karakteristik bir özelliktir. Bu yansımalar her elementin numune içinde bulunma miktarına bağlı olarak farklı bir şiddettedir. EDS analiz cihazı da geri doğru yansıyan bu şiddetleri yüzdeye çevirerek her bir elementin numune içinde bulunma miktarını yüzde olarak gösterir (Url 6).

### 5.3 Temas Açısı

Temas açısı, bir sıvı ile bir katının ilk tabakası arasındaki etkileşim kuvvetlerinin bir ölçüsüdür. Bu fazlar arasındaki etkileşimlerin güçlü olması durumunda sıvı damlası katı yüzeyi üzerinde yayılır ve onu ıslatır. Temas açıları, aynı zamanda sıvı-katı sistemlerine ait karakteristik sabitlerin ve katıların yüzey enerjilerinin elde edilmesinde önemli bilgiler sağlar (Tekin, 2008).

Sıvının katıyla ve aynı zamanda buharla teması esnasında dengede bulunan kuvvetler arasındaki ilişki (5.1) numaralı denklemde (Young-Dupre Denklemi) verilmiştir:

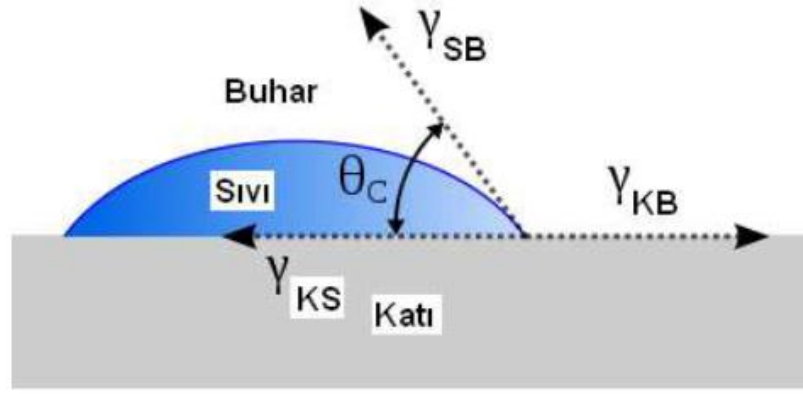
$$\gamma_{KB} - \gamma_{KS} = \gamma_{SB} \cdot \cos\theta \quad (5.1)$$

Burada,

$\gamma$  : yüzeyler arasındaki gerilimler

$\theta$  : denge halinde katı yüzeyle bu yüzeyle temas halindeki sıvı yüzey arasındaki temas açısıdır (Şekil 1). K, B ve S indisleri sırasıyla katı, buhar ve sıvıyı temsil eder.

$\gamma_{SB} \cdot \cos\theta$  "adezyon gerilimi" veya "özellik ıslanabilirlik" olarak tanımlanır. Denklem (5.1) yalnızca, düz, homojen, su geçirmez ve deforme olmayan yüzeyler üzerinde dengedeki bir damla için geçerlidir. Temas açısı ölçümleri, polimer membranların kısmi hidrofobik yüzeylerini belirlemekte de kullanılır (Aksoy ve Kaplan, 2011).



Şekil 5.5 : Temas açısı

Islanma teorisine göre, bir damlacık sert bir yüzey üzerine bırakıldığında, katı ve sıvı fazın her ikisinin akışkan dinamikleri, yüzey gerilimi, yoğunluk ve katı-sıvı sıcaklıkları, sıvının viskozitesi, yüzey pürüzlülüğü ve katının şekli gibi farklı fiziksel ve kimyasal faktörlerden etkilenir (Aksoy ve Kaplan, 2011).

Mükemmel bir ıslatma için temas açısının  $\theta=0^\circ$  olması gerekir. Bu durumda sıvı katı yüzey üzerine ince bir film halinde yayılır.  $\theta=180^\circ$  durumu pratikte gözlenmez. Damla üzerine etki eden yerçekim kuvveti damlayı katı yüzeyine çeker. Teflon üzerinde su, cam üzerinde civa bu duruma örnektir. Eğer  $\theta<90^\circ$  ise sıvının katı yüzeyi ıslattığı,  $\theta>90^\circ$  ise ıslatmadığı söylenebilir.  $\theta<20^\circ$  güçlü bir ıslatma,  $\theta>140^\circ$  ise güçlü bir ıslatmama özelliğini gösterir.

#### 5.4 Spektroskopi

Işık ile madde arasındaki etkileşmeyi inceleyen bilim dalı olan spektroskopi; görünür ışınların yanı sıra X- ışınları, ultraviyole (morötesi) ve infrared (kızılötesi) bölgeleri, mikro dalgaları ve radyo frekanslarını da içine alır. Spektrokimyasal yöntemler, inorganik ve organik bileşiklerin nicel ve nitel tayinlerinde yaygın kullanımının yanı sıra, molekül yapılarının aydınlatılmasında da en sık başvurulan araçlardır (Skoog ve diğ., 1999).

Spektroskopi, bir örnekteki atom, molekül veya iyonların, bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri sırasında absorplanan ya da yayılan elektromanyetik ışımının ölçülmesi ve yorumlanmasıdır. Her atom, molekül veya iyonun elektromanyetik

ışığa ile kendine özgü ilişkisi vardır ve bunların dönme, titreşim ve elektronik enerjilerindeki değişiklikler spektroskopinin temelini oluşturur (Adataş, 2011).

#### 5.4.1 Ultraviyole (UV) ve görünür bölge (Vis) spektroskopisi

Ultraviyole (UV veya Mor ötesi) ve görünür bölgeye (Vis) karşılık gelen elektromanyetik ışının enerjisi, maddenin bileşimindeki atomların *bağ elektronlarının uyarılmasına* neden olur. Bu uyarılma, temel haldeki titreşim ve dönme enerji seviyelerinden uyarılmış haldeki titreşim ve dönme enerji seviyelerine olacak şekilde de gerçekleşir. UV bölgesi, 10 - 200 nm aralığında uzak Ultraviyole (vakum bölgesi) ve 200-400 nm aralığında ise Ultraviyole (yakın Ultraviyole) olarak adlandırılır. Görünür bölge de 400 - 800 nm aralığında yer almaktadır.

Ultraviyole ve görünür alanlarda ışın ( $h\nu$ ) absorplayan bir iyon veya molekül (M), önce uyarılmış hale geçer. Uyarılan tür ( $M^*$ ),

$$M + h\nu = M^*$$

bu halde yaklaşık  $10^{-8}$  saniye kadar kalır ve absorpladığı ışın enerjisini, ortama vererek eski haline döner. Bir türün absorpladığı enerjiyi ortama vererek eski haline dönmesi olayına relaksasyon denir. Bir maddenin absorplaması, bağ elektronları üzerinden gerçekleşir.

UV/Vis. bölgesindeki geçişler:

- $\pi$ ,  $\sigma$  ve n orbitalleri arasındaki geçişler (organik moleküllerde)
- d ve f orbitalleri arasındaki geçişler (koordinasyon komplekslerinde)
- Yük aktarım geçişleri (hem organik moleküller ve hem de komplekslerde)

Absorpsiyonun nelere bağlı olduğunu matematiksel olarak ortaya koyan yasa "Lambert-Beer" yasası olarak bilinir. Monokromatik ve  $I_0$  şiddetindeki bir ışık demeti, kalınlığı b cm olan bir tüpte bulunan çözeltideki herhangi bir molekül tarafından absorplandığında şiddeti azalır ve tüpü I şiddetinde terk eder. Işımanın şiddetindeki bu azalmanın bir kısmı örnek kabının çeperlerinde ortaya çıkan yansımalar veya çözeltide bulunabilecek asılı taneciklerin yol açtığı saçılmalar sonucu oluşur. Sadece moleküllerin o dalga boyundaki ışımayı absorplaması sonucu ortaya çıkan azalma Lambert Beer eşitliği ile verilir. Bu eşitliğe göre, örnek kabına giren ve kabı terk eden ışık şiddetlerinin logaritmalarının farkı, ışıkla etkileşen

moleküllerin birim hacimdeki sayısı ile yani derişim ile orantılıdır (Yıldız ve Genç, 1993; Mihçioğur, 2007)

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot b \cdot c = A \quad (5.2)$$

Eşitlikte derişim C, mol/L, örnek kabının kalınlığı b ise cm birimindedir.  $\epsilon$ , molar sönüm veya molar absorpsiyon katsayısı ya da molar absorptivite olup, birimi L/mol.cm dir; A ise absorbans adını alır. A' ya optik yoğunluk veya sönüm adları da verilir. Derişim g/L olarak kullanılması halinde A' yı C' ye bağlayan eşitlikte katsayı a ile gösterilir ve birimi L/g.cm olarak verilir; a, sönüm veya absorpsiyon katsayısı ya da absorptivite adını alır.

$$A = abc \quad (5.3)$$

Örnek kabını terk eden ve kaba giren ışık şiddetleri arasındaki orana geçirgenlik, T, adı verilir:

$$\frac{I}{I_0} = T = 10^{-\epsilon bc} \quad (5.4)$$

Görüldüğü gibi, geçirgenlik ile derişim arasındaki ilişki üstel olup bunun uygulamada kullanılması zordur. A ile T arasındaki basit ilişki ise,

$$A = -\log T = 2 - \log \%T \quad (5.5)$$

Lambert-Beer eşitliğinin geçerli olabilmesi için uygulanan ışığın gerçekten monokromatik yani tek dalga boyu değerinde olması, absorpsiyon olayının örneğin her yerinde eşit miktarda olması yani, örneğin homojen olması, ayrıca birden fazla bileşenin ışığı absorplaması halinde, her bir bileşenin, diğerlerinin absorpsiyonunu etkilememesi gerekir. Bu koşulların sağlanması halinde A ile C arasındaki ilişki doğrusaldır (Yıldız ve Genç, 1993; Mihçioğur, 2007).

Aşağıda Şekil 5.6'da Cr(VI)'nın polimer içerikli membran transport çalışmalarında kullanılan UV cihazı verilmiştir.





Şekil 5.6 : Deneysel çalışmamızda kullanılan UV-Visible Spektrofotometresi

#### 5.4.2 İnfrared bölge (IR) spektroskopisi

İnfrared bölge elektromanyetik spektrumun görünür bölge ile mikro dalga bölgesi arasında yer alır. İnfrared absorpsiyon spektroskopisine titreşim spektroskopisi de denir. İnfrared ışınlarının dalga boyları 780 nm'den 1000000 nm'ye kadar değişir. Bu aralık çok geniş olduğundan, 4 absorpsiyon bölgesine ayrılarak incelenir. Bunlar;

- Yakın İnfrared absorpsiyon bölgesi
- Orta İnfrared absorpsiyon bölgesi
- Uzak İnfrared absorpsiyon bölgesi
- En çok kullanılan İnfrared absorpsiyon bölgesi

Bu bölgelerde kullanılan ışınların dalga boyları ve dalga sayıları Tablo 5.1'de verilmiştir (Gündüz, 2004).

Tablo 5.1: IR bölgesinde kullanılan ışınların dalga boyları ve dalga sayıları

| Bölge             | Dalga boyu (nm) | Dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> ) |
|-------------------|-----------------|----------------------------------|
| Yakın             | 780-2500        | 12800-4000                       |
| Orta              | 2500-50000      | 4000-200                         |
| Uzak              | 50000-1000000   | 200-10                           |
| En çok kullanılan | 2500-15000      | 4000-670                         |

IR bölgesindeki ışının enerjisi ile bileşikteki bağların titreşim veya dönme hareketi yapabilmesi için, bileşikteki bağların dipol momentinde bir değişme meydana gelmesi gerekmektedir. Diğer bir deyişle, bileşiklerin infrared bölgesinde aktif olabilmesi için polar bağlara sahip olmaları gerekir. Bileşiği oluşturan atomların kütlelerinin farklılığı, bağların gücü ve bileşiğin geometrisi bağların polar olmasına, yani dipol momentinin farklı olmasına neden olan etkilere (Url 4).

IR spektroskopisinde katı, sıvı, gaz ve çözelti halindeki örneklerin spektrumları alınabilir. İncelenecek numunelerin hazırlanması katı, sıvı ve gaz halindeki örnekler için farklılık gösterir. Bu yöntemde amaç herhangi bir bileşiğin yapısı hakkında bilgi sahibi olmak veya yapısındaki değişiklikleri incelemektir. Bileşiğin alınan IR spektrumu ile yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri, yapının aromatik veya alifatik olduğuna dair bir bilgi edinilebilir. Bu yöntem tek başına aydınlatıcı olmamakla birlikte ancak diğer spektroskopik yöntemlerle destekleyici olarak kullanılmaktadır. Uzak infrared bölgenin en önemli kullanım alanı, absorpsiyon ölçümlerine dayanan inorganik ve metal organik bileşiklerin yapılarının tayinidir. Orta infrared bölge ise, organik ve biyokimyasal maddelerin yapılarının aydınlatılmasında oldukça büyük bir öneme sahiptir. Spektrumun yakın infrared bölgesi, su, proteinler, düşük molekül kütleli hidrokarbonlar ve band aralığı enerjisi 1,5 eV'dan daha küçük olan yarı iletken maddelerin tayinlerinde kullanılır. Ayrıca, IR spektrumunda 4000-1300 cm<sup>-1</sup> arasını kapsayan bölge fonksiyonel grup bölgesi, 1300-400 cm<sup>-1</sup> arasını kapsayan bölge ise küçük yapısal değişiklikleri veren parmak izi bölgesi olarak adlandırılır (Ekinci ve diğ., 2008).

Aşağıda Şekil 5.7'de Cr(VI)'nın polimer içerikli membran transport çalışmalarında kullanılan FT-IR cihazı verilmiştir.

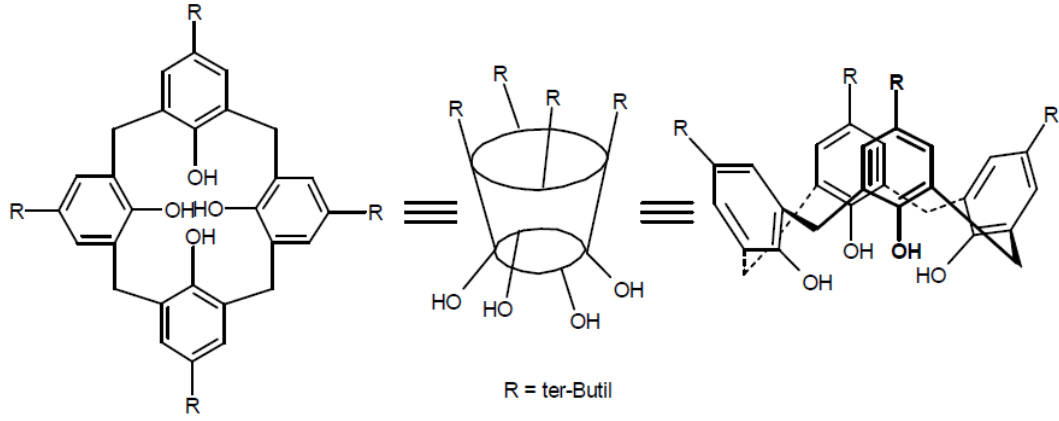


Şekil 5.7 : Deneysel çalışmamızda kullanılan FT-IR cihazı

## 6. KALIKSARENLER

Kaliksarenler, değişik moleküllerle kompleks yapabilme kabiliyetine sahip hidrofobik bir boşluk oluşacak şekilde *p-ter*-bütil fenol ile formaldehit sayesinde metilen köprüleriyle fenolik birimlerin birbirine bağlanmasıyla meydana gelen makrosiklik moleküllerdir (Erdemir, 2011). Burada “n” kaliksarendeki fenolik birimlerin sayısını ifade eder. Kaliksarenler, halkalı yapıda olması, kolaylıkla türevlendirilebilmesi ve farklı büyüklükte moleköl boşluğu oluşturabilmesi sebebiyle kation, anyon ve nötral moleküller için iyi birer taşıyıcıdırlar (reseptördürler) (Bohmer, 1995; Sap, 2009).

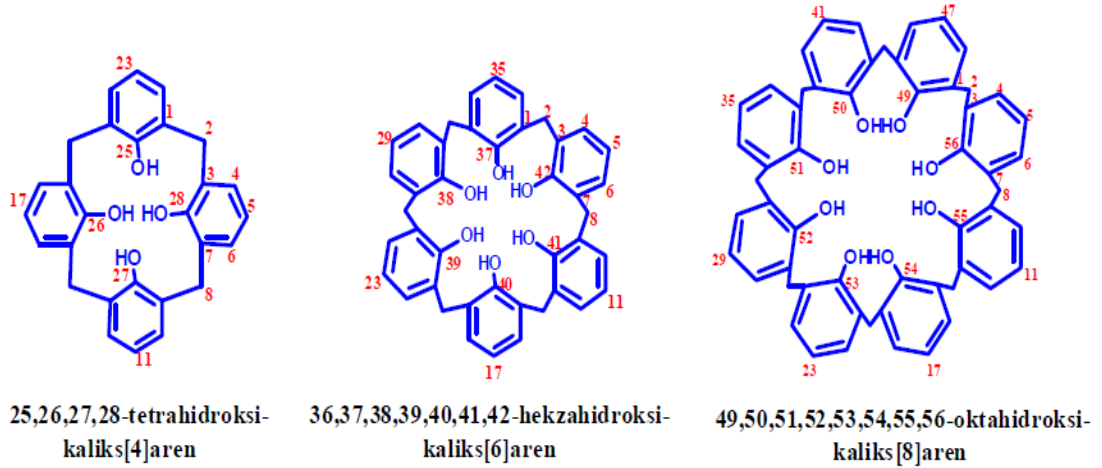
Kaliksarenler, ilk kez 1872 yılında Johann Friedrich Wilhelm Adolph von Baeyer tarafından sentezlenmiş, fakat yapısı aydınlatılamamıştır (Gutsche, 1989). Yirminci yüzyılda Leo Hendrick Baekeland, fenol ile sulu formaldehiti reaksiyona sokarak katı, esnek bir reçine elde etmiş ve bu ürün daha sonra “bakalit” adı altında ticari başarı sağlamıştır (Baekeland, 1908). Bu gelişmelerden sonra bu bileşiklerin yapısının aydınlatılması ve izole edilmesi üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır. 1980’lerde David Gutsche ve grubu halkalı yapıda 4, 5, 6, 7 ve 8 fenolik birimden oluşan kaliksarenleri sentezlemiş ve bu bileşikleri ayrı ayrı izole etmeyi başarmışlardır (Gutsche ve Iqbal, 1990). Bu bileşiklerden tetramer, hegzamer ve oktamer yüksek verimlerle elde edilirken, pentamer ve heptamer oldukça düşük oranda elde edilmiştir. Günümüzde farklı sayıda aromatik birimden oluşan (3-20) kaliksarenler sentezlenebilmektedir. Fakat bunlardan en çok sentezlenen türevi kaliks[4]arenlerdir (Şekil 6.1) (Sap, 2009).



Şekil 6.1 : *p-ter*-bütikaliks[4]arenin farklı gösterilişleri

### 6.1 Kaliksarenlerin İsimlendirilmesi

Kaliks[n]arenler 4,5,6,7,8,... gibi farklı sayıda fenolik birimlerden ve substitue gruplardan meydana gelebilirler. Farklı substitue fenoller için kaliksarenler isimlendirilirken fenolün substitue kısmı kaliksarenlerin önüne yazılır. Bununla ilgili olarak, literatürlerde *p*-alkilfenolden oluşan dört üyeli siklik tetramer yapıdaki kaliksaren, daha sistematik olarak 5,11,17,23-tetra-alkil-25,26,27,28-tetra hidroksi kaliks[4]aren şeklinde, daha kısa ise *p*-alkilkaliks[n]arenler şeklinde isimlendirilir (Şekil 6.2) (Gutsche, 1989; Erdemir, 2011).



Şekil 6.2 : Kaliks[4]aren, kaliks[6]aren ve kaliks[8]arenlerin yapıları ve numaralandırılması

## 6.2 Kaliksarenlerin Bazı Fiziksel Özellikleri

Kaliksarenlerin fiziksel özellikleri fenolik -OH grupları arasındaki molekül içi hidrojen bağları ile belirlenir. Erime noktaları 300 °C' nin üzerindedir. Kloroform, piridin, karbondisülfür, dimetil formamit ve dimetil sülfoksit gibi organik çözücülerde yeteri kadar çözünürler. Kaliksarenler fonksiyonlandırılarak organik çözücülerdeki ve sudaki çözünürlükleri artırılabilir.

Spektroskopik özelliklerine bakıldığında zaman 261, 288 ve 318 nm'de kaliks[6]arene ait üç absorpsiyon piki gözlenir. Aromatik halkaya ait olan bu piklerden 288 nm'deki pik o kadar kuvvetlidir ki 318 nm'deki piki örter. Kaliks[6]arenin konsantrasyonu artırıldığı zaman spektrumda bir değişiklik gözlenmez. *p-ter*-butilkaliks[4]aren ve kaliks[4]arenin UV-spektrumları kaliks[6]arenin UV-spektrumu ile benzerdir. Kaliksarenlerin IR spektrumları incelendiğinde ise parmak izi bölgeleri (900-1500 cm<sup>-1</sup>) aynıdır. Ayrıca fenolik -OH gruplarına ait 3150-3300 cm<sup>-1</sup> de titreşim bandı gözlenir. Kaliksarenlerin yapı tayininde ve konformasyonlarının tesbitinde en çok kullanılan yöntemlerden biri de <sup>1</sup>H-NMR çalışmalarıdır. Fenolik -OH gruplarına ait hidrojenlerin kimyasal kayma değeri 10 ppm'de olması gerekirken molekül içi hidrojen bağlarının perdeleme etkisinden dolayı aşağı alana kaymıştır ve bir singlet verir. Aril halkaları arasındaki metilen köprüsü hidrojenlerine ait kimyasal kayma değerleri ise konformasyona göre değişir ve 3,0-4,5 ppm arasındadır (Sap, 2009; Erdemir, 2011).

## 6.3 Molekül / İyon Taşıyıcı Olarak Kaliksarenlerin Kullanımı

Kaliksarenler, yapıları farklı konuk moleküllerin yerleşebileceği boşluklara sahip olduğundan, hem katı fazda hem de çözeltide katyon, anyon ve nötral bileşiklerle kompleks yapma özelliğine sahiptir. Bu nedenle molekül ve iyon taşıyıcı olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Asfari ve diğ., 2001). Şekil 6.3'de bu bileşiklerin *endo*- ve *ekzo*- tipindeki kompleksleri görülmektedir. Kompleks kararlılığı ve seçiciliğinin sağlanması için halka boşluğunun metal katyonunu taşıyabilecek yeterli büyüklükte olması gerekir ve ligantta yeterli sayıda donör atom bulunmalıdır.

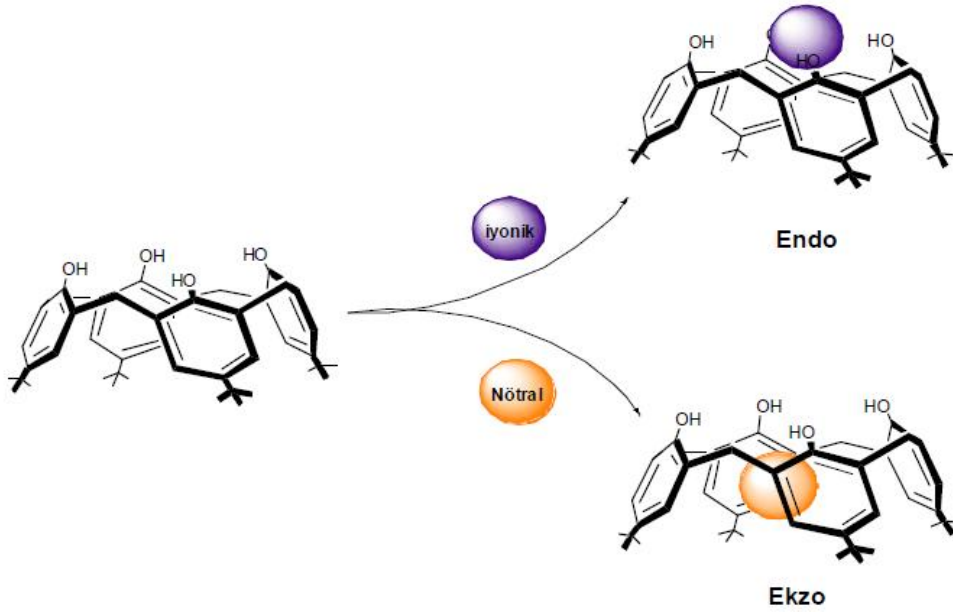
Kompleks oluşumu şöyle gerçekleşir;

a) Donör atomlar, koordinasyon küresine denk, uygun pozisyonda sınırlı esneklikleri ile kaliksaren molekülü tarafından tutunurlar.

b) Kaliksarenlerde görülen klasik kompleksleşme mekanizması, şelat ve donör grupların iyon değişimi ile veya iyon çifti oluşturarak bir molekül içinde birleştirilmesidir.

c) Kaliksaren molekülü üzerine değişik şelat grupları bağlamak mümkündür. Böylece şelat ve makrosiklik etki birleştirilmiş olur. Ancak şelat grupları ligandın esnekliğini artırır ve bu da seçiciliği azaltabilir.

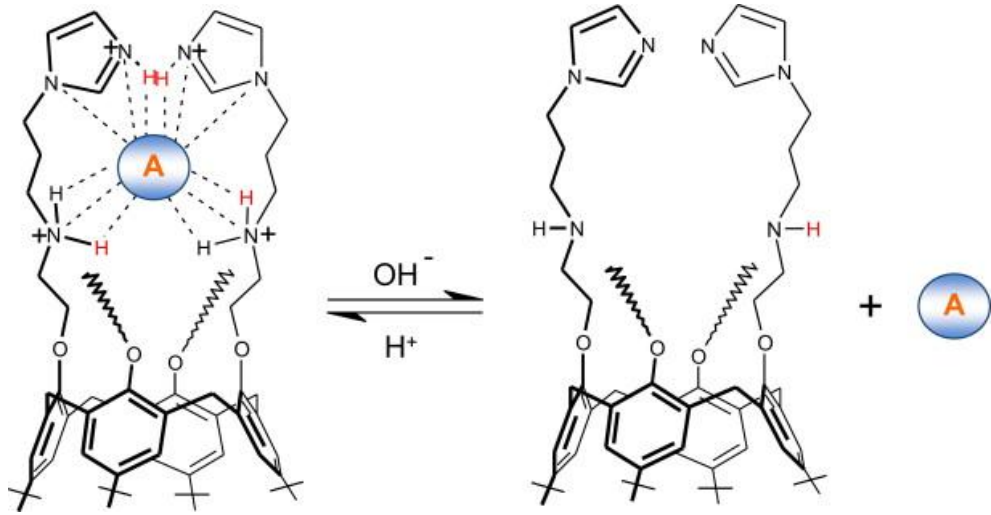
d) Alkil grupları, kristalize membran fazlardan kaçınmak ve yüksek hidrofobiklik için fenil halkalarına bağlanabilir ( Sap, 2009).



Şekil 6.3 : Kaliksarenlerin kompleks oluşturması (Erdemir, 2011)

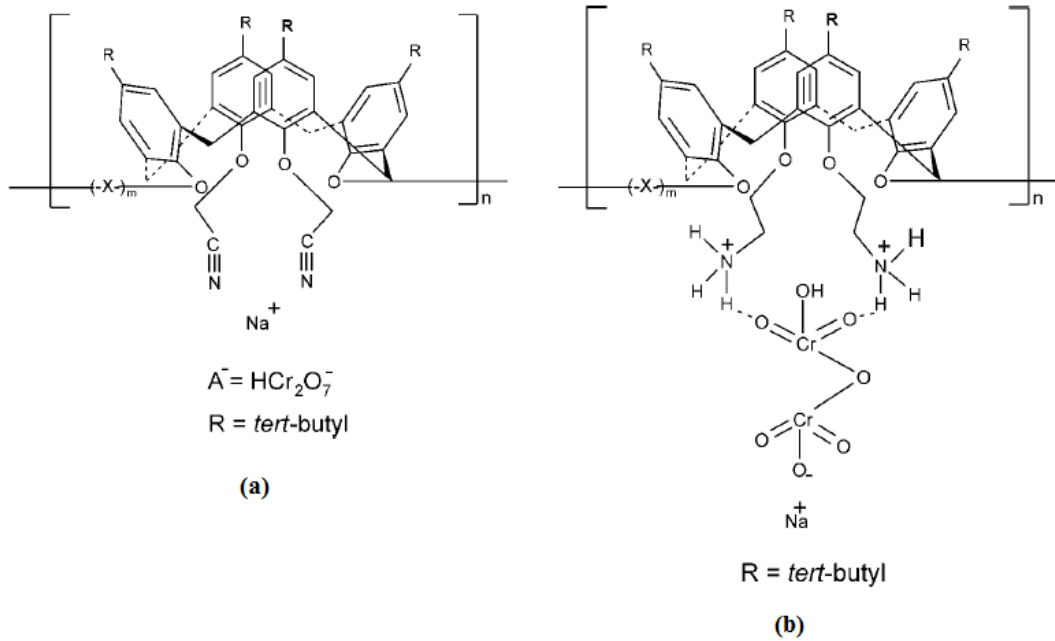
#### 6.4 Kaliksarenlerin Kromat Anyonu Kompleksleri

Tabakcı ve diğ. (2012), iki ve dört imidazol gruplu yeni kaliks[4]aren aminleri sentezlemişlerdir. Bu sentezledikleri bileşikleri karakterize ettikten sonra sıvı-sıvı ekstraksiyon metoduyla bu bileşiklerin Cr(VI) anyonik türlerine karşı ekstraksiyon özelliklerini incelemişler ve karşılaştırmışlardır. Ayrıca sentezledikleri imidazol gruplu yeni kaliks[4]aren aminin Cr(VI) anyonik türleri ile kompleksleşmesini de Şekil 6.4'deki gibi önermişlerdir.



Şekil 6.4 : İmidazol gruplu kaliks[4]aren aminleri ile Cr(VI) anyonik türlerinin asidik ortamda kompleks oluşumu

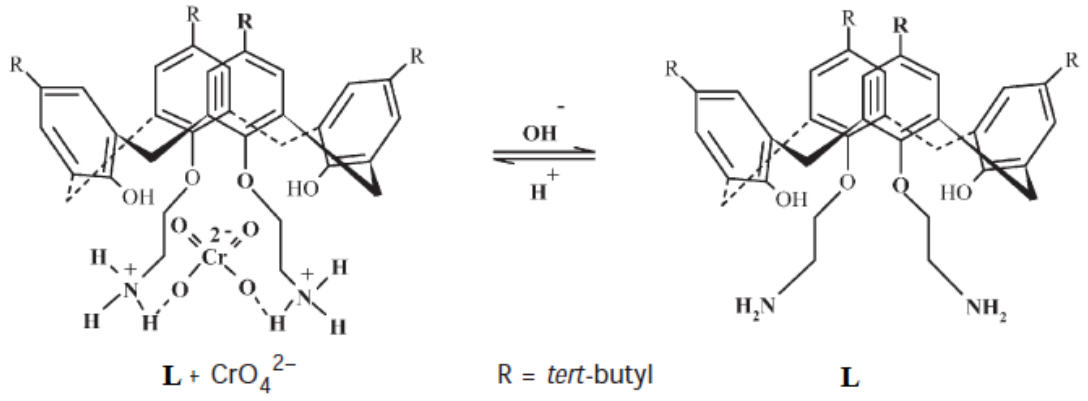
Memon ve diğ. (2004a), yeni sentezledikleri alkil nitril gruplu kaliks[4]aren türevinin  $\text{HCr}_2\text{O}_7^-$  anyonu ile yapılan ekstraksiyon özelliklerini düşük pH'larda incelemişler ve aşağıda Şekil 6.5'de verilen kompleks yapısını önermişlerdir.



Şekil 6.5 : (a) alkil nitril gruplu kaliks[4]aren (b) alkil nitril gruplu kaliks[4]arenin asidik ortamda dikromat kompleksi

Memon ve diğ. (2004b), kaliks[4]arenin alkil amonyum türevinin protonlanmış formunu kromat ve dikromat anyonlarının sulu fazdan kloroform fazına taşınmasında etkili olduğunu göstermişlerdir.





Şekil 6.6 : Kaliks[4]arenin alkilamonyum türevinin kromat anyonu ile değişik pH'lardaki şematik gösterimi

## 7. KROM

### 7.1 Tabiatta Bulunuşu

Krom, çelik-gri, parlak, sıkı, kırılğan, dövülebilien, metal yoğunluğu  $7,2 \text{ g/cm}^3$  olan yaklaşık  $1860^\circ\text{C}$  de eriyen ve  $2670^\circ\text{C}$  de kaynayan bir elementtir. Yüksek sıcaklıkta birçok elementle reaksiyona girer. Krom geniş olarak korozyon inhibitörü olarak kullanılabilir. Ancak saf krom yüzeyi ve alaşımları (krom çeliği), nitrik asit gibi geniş korozyona yol açan kuvvetli oksidatif madde varlığında etkisiz olabilir. Krom, seyreltik HCl ya da  $\text{H}_2\text{SO}_4$  içinde hızla çözünür, fakat nitrik asit ve fosforik asitte çözünmez (Öztekin, 2009). Krom elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 7.1'de verilmektedir.

Tablo 7.1: Krom elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

|  |  |
|--|--|
| Ortalama atomik kütle                    | 51,9961  |
| Kaynama noktası                          | $2945 \text{ K}$ $2672 \text{ C}^\circ$ $4828 \text{ F}^\circ$ |
| Boyca genleşme katsayısı                 | $62 \times 10^{-7} \text{ cm/cm/ C}^\circ (0 \text{ C}^\circ)$ |
| Yoğunluğu                                | $7,19 \text{ g/cc}$  |
| Elektrik iletkenliği                     | $0,0744 \times 10^6/\text{cm}$                                 |
| Isı iletkenliği                          | $0,937 \text{ W/cmK}$  |
| Niteliği                                 | Sert kırılğan gri renkli geçiş metali                          |
| Yanabilirlik Sınırlığı                   | Yanıcı olmayan katı  |
| Erime Noktası                            | $2130 \text{ K}$ $1857 \text{ C}^\circ$ $3375 \text{ F}^\circ$ |
| Molar hacmi                              | $7,78 \text{ cm}^3/\text{mol}$                                 |
| Fiziki Hali                              | Katı ( $20 \text{ C}^\circ$ $1 \text{ atm}$ )                  |
| Isınma Isısı                             | $0,45 \text{ J/gK}$  |
| Nötron/proton/elektron sayısı            | 28/ 24/ 24   |
| Atomik yarıçapı                          | $1,85 \text{ A}^\circ$   |
| Atomik Hacim                             | $7,23 \text{ cm}^3/\text{mol}$                                 |
| İyonik yarıçapı                          | $0,52 \text{ A}^\circ$   |
| Kovalent yarıçapı                        | $1,18 \text{ A}^\circ$   |
| Kristal yapısı                           | Kübik merkezli   |
| Elektron konfigürasyonu                  | $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^5 4s^1$                              |
| Her enerji seviyesindeki elektron sayısı | 2, 8, 13, 1  |
| Elektronegatiflik                        | 1,66 Pauling ölçeği  |

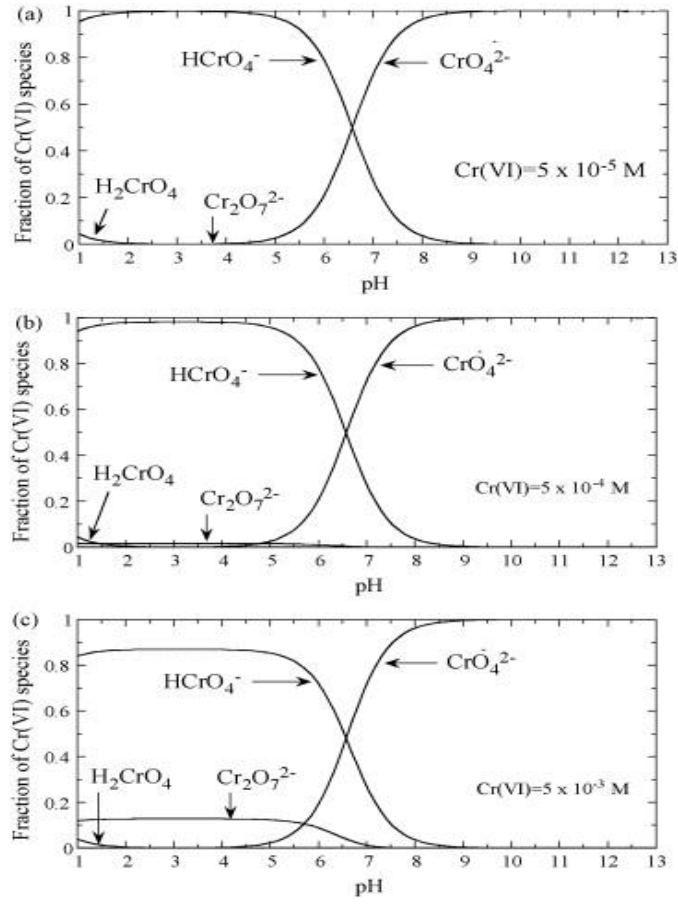
Krom çok farklı formlarda bulunabilmesine rağmen en yaygın ve kararlı formları, üç değerlikli krom(III) ve altı değerlikli krom(VI) türleridir. Krom(VI), krom(III)'e göre daha stabil ve 1000 kez daha toksiktir. Krom, çevrede doğal olarak trivalent (+3)

formuyla  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  şeklinde bulunmaktadır. Kromun en bilinen bileşiği kromittir ( $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Krom(III) yeraltı suyunda çok az çözünmekte ve toprak tarafından kuvvetlice tutunmaktadır. Krom(III)'ün çözünürlüğünün yok denecek kadar az olması, çevrede yaratacağı toksik etkiyi de en aza indirmektedir. Buna rağmen krom(VI) yüksek derecede çözünür olmakla birlikte oksijen ile birleşerek kromat ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) veya dikromat ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) iyonu şeklinde bulunmaktadır. Taşınabilirliği de krom(III)'e göre çok daha fazladır. Krom(VI) çok güçlü bir oksitleyici ajandır ve organik madde varlığında krom(III)'e indirgenmektedir. Bu indirgenme asit içeren topraklarda olduğu gibi, asitli çevrelerde daha hızlı olmaktadır. Krom(VI), prokaryotik ve ökaryotik hücrelerin membranlarından kolayca geçebilmektedir (Yüce, 2007). Bununla birlikte  $\text{Cr}^{6+}$ 'nın yüksek düzeyleri, ortamın indirgeme kapasitesinin üstünde olup bir kirletici olarak davranmaya başlar. Ayrıca Cr(III)'de aşırı oksijen varlığında Cr(VI)'ya yükseltgenebilir ve çok toksik bir forma tekrardan dönüşmüş olur (Onaç, 2013).

Krom(VI),  $d^0$  elektron konfigürasyonunda olup, kompleksleri okso veya hidrokso ligandları ile tetrahedral geometrik yapıya sahiptir. Cr(VI) sulu çözeltilerde farklı türlerde bulunur, bu türlerin kararlılığı sistemin pH'sına bağlıdır.  $\text{HCrO}_4^-$  sulu çözeltide pH 7'ye kadar en kararlı haldedir.  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  türü de düşük pH'larda kararlıdır ve pH artışıyla konsantrasyonu azalır.  $\text{CrO}_4^{2-}$  türü yüksek pH'larda kararlıdır.

Suda çözünebilir Cr(VI) pH 1-6 aralığında  $\text{HCrO}_4^- / \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  türünde ve  $\text{pH} \geq 6$ 'da  $\text{CrO}_4^{2-}$  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.

Weng ve diğ. (2007), yapmış oldukları çalışmada farklı derişimlerdeki Cr(VI) türlerinin farklı pH aralıklarında ortamda bulunma olasılıklarını Şekil 7.1'de belirlemişlerdir. Şekil 7.1'de belirtildiği gibi, Cr(VI) pH 1-6 aralığında  $\text{HCrO}_4^- / \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  türünde bulunabilmekle birlikte düşük derişimli çözeltilerinde yoğunluklu olarak  $\text{HCrO}_4^-$  formunda olduğu görülmektedir. Bununla birlikte aynı aralıkta Cr(VI) derişiminin artışıyla birlikte  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  varlığında bir artış görülsede fakat baskın tür yine de  $\text{HCrO}_4^-$  dir. Yine düşük pH larda (0-1,5)  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  varlığı söz konusudur. pH 7'lerden sonra bazik bölgeye geçildiğinde ise tamamen  $\text{CrO}_4^{2-}$  formunun etkin olduğu söylenebilir.



Şekil 7.1 : Farklı pH'larda Cr(VI) türlerinin dağılımı

## 7.2 Kromun İnsan Sağlığına Etkileri

Krom biyolojik sistemlerde bulunan en toksik ve mutajenik metal iyonudur. Cr(III), nötr ve alkali pH'larda oldukça az çözünürdür ve daha az toksiktir. Cr(III) insan vücudunda glikoz, protein ve yağ metabolizması için günlük 50-200 mg alınması gereklidir (Donais ve diğ., 1999). Diğer formlardaki kroma vücudun ihtiyacı yoktur. Cr(VI)'nın atık sular için maksimum derişim limiti 0,1 mg/L olarak, içme suları için limit 0,05 mg/L sınırlandırılmıştır (Dubey ve Gobal, 2007).

Diğer toksik metallere farklı olarak, Cr(VI) oksidasyonları veya kromatlar sıvı faz içerisinde hemen hemen bütün pH aralıklarında kolayca çözünürler ve bu yüzden doğal ortamda oldukça hareketlidirler. Cr(VI) kuvvetli bir oksidanttır ve organik madde muhteviyatında Cr(III)'e indirgenir (Tarım, 2011).

Krom, alerjilere, yaralara, solunum yolu hastalıklarına ve egzemaya neden olabilir. Bu toksisitenin nedeni sülfat iyonu kanalları yardımıyla membranı kolayca geçebilen

heksavalent krom iyonlarıdır. Membranı geçen iyonlar redüksiyon tepkimelerine katılarak çeşitli reaktif ara ürünlerin oluşmasına neden olurlar (Yüce, 2007).

Krom uzun süreli temas durumunda kansere yol açar. Kromatlaşma yapan ve krom üretiminde çalışan işçiler üzerinde yapılan araştırmalarda, cevherden dikromatların ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) üretilmesinde ve izolasyonunda çalışan işçilerde bronşit kanserinin arttığı tespit edilmiştir. Kanser oluşum mekanizması kesin olarak bilinmemekle beraber Cr(VI)'nın çift-iplikli deoksiribonükleik asit (DNA) ile bağlandığı kabul edilmektedir. Dolayısıyla, Cr(VI) gen kopyalanmasını, onarımını ve duplikasyonunu değiştirmektedir (Tarım, 2011).

### **7.3 Kullanım Alanları**

Krom cevheri başlıca metalurji, kimya, refrakter ve döküm kumu sanayinde kullanılır. Metalurji sanayinde krom; ferrokrom, ferro-siliko-krom, krom bileşikleri, ekzotermik krom katkıları, diğer krom alaşımları ve krom metali şeklinde tüketilir. Metalurji endüstrisinde krom cevherinin en önemli kullanım alanı paslanmaz çelik yapımında kullanılan ferrokrom üretimidir. Paslanmaz çelik metal ve silah endüstrisinin çok önemli bir maddesidir. Krom çeliğe sertlik, kırılma ve darbelere karşı direnç, aşınma ve oksitlenmeye karşı koruma sağlar. Bu kapsamda kromun çeşitli alaşımları mermi, denizaltı, gemi, uçak, top ve silahlarla ilgili destek sistemlerinde kullanılır. Krom kimyasalları paslanmayı önleyici özellikleri dolayısıyla uçak ve gemi sanayinde yaygın olarak; kimya endüstrisinde de sodyum bikromat, kromik asit ve boya hammaddesi yapımında, metal kaplama, deri tabaklama, boya maddeleri (pigment), seramikler, parlatici gereçler, katalistler, boyalar, organik sentetikler, konserve yapma ajanları, su işleme, sondaj çamuru ve diğer birçok alanda tüketilir. 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 (Url 7).

## 8. MATERYAL VE METOT

### 8.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Polimer içerikli membran transport çalışmalarında kullanılan tüm kimyasal maddeler markalarıyla birlikte aşağıda Tablo 8.1'de verilmiştir. Taşıyıcı olarak kullanılan her iki kaliks[4]aren türevi ticari olarak temin edilmeyip, 5,17-Di-*ter*-bütil-11-piperidinometil-25,26,27,28 tetrahidroksikaliks[4]aren (Ligand 1) tarafımızca sentezlenmiş olup 5,17,Di-*ter*-butil-11,23-Bis[(1,4-dioksa-8 azaspiro[4,5]dekanil) metil]-25,26,27,28-tetra-hidroksikaliks[4]aren (Ligand 2) ise Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde Sap (2009) tarafından sentezlenmiştir. Her iki ligandın açık yapıları ve Ligand 1 için gerçekleştirilen sentez aşamaları bölüm 8.7'de detaylı olarak verilmiştir.

Tablo 8.1: PIM deneylerinde kullanılan kimyasal maddeler, formülleri ve markaları

| Kimyasal Madde   | Formülü              | Markası       |
|--|----------------------|---------------|
| Potasyum dikromat  | $K_2Cr_2O_7$         | Merck         |
| Diklormetan  | $CH_2Cl_2$           | Merck         |
| Selüloz triasetat<br>( $M_A = 72.000-74.000$ )   | -                    | Fluka         |
| 2-Nitrofenil Oktil Eter  | $C_{14}H_{21}NO_3$   | Fluka         |
| 2-Nitrofenil Pentil Eter   | $C_{11}H_{15}NO_3$   | Fluka         |
| Bis (2-etil hekzil) Adipate Eter   | $C_{22}H_{42}O_4$    | Merck         |
| Di oktil teraftalat  | $C_{24}H_{38}O_4$    | Aldrich       |
| Tris(2-etil hekzil) fosfat   | $C_{24}H_{51}O_4P$   | Merck         |
| Tris(2-bütoksi etil) fosfat  | $C_{18}H_{39}O_7P$   | Aldrich       |
| Bis(2-etil hekzil) sebakat   | $C_{26}H_{50}O_4$    | Aldrich       |
| 5,17-Di- <i>ter</i> -bütil-11-piperidinometil-25,26,27,28 tetra hidroksi kaliks[4]aren                                   | $C_{42}H_{51}NO_4$   | Sentez        |
| 5,17,Di- <i>ter</i> -butil-11,23-Bis[(1,4-dioksa-8-azaspiro[4,5]dekanil) metil]- 25,26,27,28-tetra-hidroksikaliks[4]aren | $C_{52}H_{66}N_2O_8$ | Sentez        |
| 1,5-difenilkarbazit  | $C_{13}H_{14}N_4O$   | Sigma-Aldrich |
| Amonyum asetat   | $NH_4CH_3COO$        | Merck         |
| Asetik asit  | $CH_3COOH$           | Merck         |
| Ethanol  | $C_2H_5OH$           | Merck         |
| Hidroklorik asit   | HCl                  | Merck         |
| Nitrik sit   | $HNO_3$              | Merck         |
| Sülfürik asit  | $H_2SO_4$            | Merck         |

## 8.2 Kullanılan Cihazlar

Polimer içerikli membran aracılığıyla gerçekleştirilen Cr(VI) metal katyonunun taşınması deneylerinde kullanılan cihazların marka ve modelleri Tablo 8.2'de

sunulmaktadır. Tablo 8.2'de sunulan söz konusu cihazlar transport deneylerinin sentez, transport ve karakterizasyon basamaklarında kullanılmıştır.

Tablo 8.2: PIM deneylerinde kullanılan cihazlar ve cihazların marka-modelleri

| Cihaz Adı                      | Marka-model                           | Yeri                              |
|--------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|
| UV-Visible Spektrofotometresi  | Shimadzu UV-1201 V                    | PAU Kimya Enstrümental Lab.       |
| Sirkülasyonlu termostat        | Polyscience 912                       | PAU Kimya Araştırma Lab.          |
| Isıtıcılı manyetik karıştırıcı | J.P. Selecta 7001511                  | PAU Kimya Araştırma Lab.          |
| Hassas Terazı                  | RADWAG AS 220/C/2                     | PAU Kimya Araştırma Lab.          |
| pH Metre                       | Hanna HI 221                          | PAU Kimya Araştırma Lab.          |
| Etüv                           | JSR JSOF-050                          | PAU Kimya Araştırma Lab.          |
| NMR                            | 400 MHz Varian 6105                   | Selçuk Üniversitesi AR-GE merkezi |
| AFM                            | Veeco di Caliber                      | Selçuk Üniversitesi AR-GE merkezi |
| SEM                            | Zeiss LS-10                           | Selçuk Üniversitesi AR-GE merkezi |
| Elementel Analiz Tayin Cihazı  | Leco CHNS-932                         | Selçuk Üniversitesi AR-GE merkezi |
| Erime Noktası Tayin Cihazı     | Büchi B-540                           | PAU Kimya Araştırma Lab.          |
| Temas Açısı Ölçüm Cihazı       | KSV CAM 200                           | Selçuk Üniversitesi AR-GE merkezi |
| IR                             | Perkin Elmer Spectrum BX FT-IR system | PAU Kimya Enstrümental Lab.       |
| Dijital Mikrometre             | Comecta Digital Micrometer            | PAU Kimya Araştırma Lab.          |

### 8.3 Potasyum Dikromat Çözeltisinin Hazırlanması

Polimer içerikli membran çalışmalarında Cr(VI) metal katyonunun taşınması için gerçekleştirilen deneylerde optimum şartlarda donör fazda kullanılan  $K_2Cr_2O_7$  çözeltisi 0,058838 g hassas terazide tartılıp 0,75 M HCl çözeltisinde çözülerek 1 L'ye tamamlandı.



#### **8.4 1,5-Difenil Karbazitin Hazırlanması**

Gerçekleştirilen polimer içerikli membran deneylerinde Cr(VI)'nın kantitatif olarak tayin edilebilmesi için UV-Vis. Spektrofotometresi kullanılmıştır. 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. Cr(VI) metal katyonunun membran yolu ile taşınması deneylerinde 1,5 difenil karbazit çözeltileri günlük olarak hazırlanıp kullanılmıştır.

#### **8.5 Asetik Asit/Amonyum Asetat Çözeltisinin Hazırlanması**

Standart halde bulunan derişik  $\text{CH}_3\text{COOH}$  çözeltisinden 1 L'lik çözelti hazırlanması için gereken miktar (57 mL) hesaplanıp aynı şekilde  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$  bileşğinden 1 L için gerekli olan katı miktar (138 g) hesaplanarak aynı balon jøjeye eklenip iyice çalkalanarak litreye tamamlandı. Bu şekilde hazırlanan çözeltinin pH'ı ölçülerek pH 5 olarak ayarlandı.

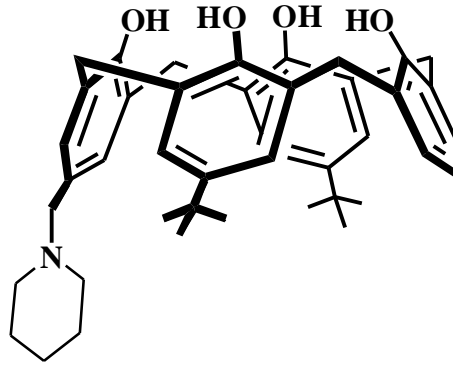
#### **8.6 Polimer İçerikli Membranın Hazırlanması**

Polimer içerikli membran deneylerinde kullanılacak olan membranın hazırlanması için, membranda polimer destek maddesi olarak kullanılan CTA 0,200 g tartılıp üzerine 15 mL diklormetan ilave edilerek 6 saat boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılır. Diğer bir taraftan, 10 mL diklormetan üzerine 0,35 mL 2-NPOE ilave edilip bunların üzerine de optimum şartlarda kullanılan 0,0511 g Ligand 1 eklenerek 3 saat boyunca karıştırıcıda karıştırılır. 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 sağlanır. Oluşan membran üzerine soğuk distile su ilave edilerek 1 saat beklenip membran petri kabından bir pens yardımı ile ayrılır.

## 8.7 Kullanılan Taşıyıcı Ligandlar

### 8.7.1 Ligand 1 (5,17-Di-*ter*-bütil-11-piperidinometil-25,26,27,28-tetra-hidroksi kaliks[4]aren)

Polimer içerikli membran transport çalışmalarımızda taşıyıcı olarak sentezlediğimiz 5,17-Di-*ter*-bütil-11-piperidinometil-25,26,27,28-tetra-hidroksi kaliks[4]aren kullanılmış olup bu bileşiğin açık yapısı Şekil 8.1'de verilmiştir. Ayrıca söz konusu bileşiğin sentez basamaklarına aşağıda ayrıntılı olarak değinilmiştir.

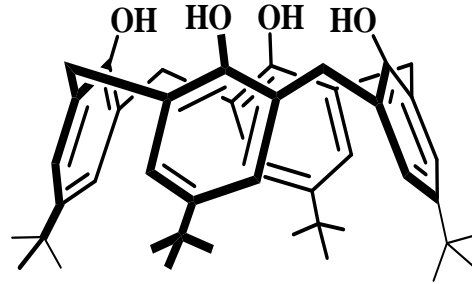


Şekil 8.1 : Cr(VI) transport çalışmalarında taşıyıcı olarak kullanılan Ligand 1 (5,17-Di-*ter*-bütil-11-piperidinometil-25,26,27,28 tetra hidroksikaliks[4]aren)

#### 8.7.1.1 5,11,17,23-Tetra-*ter*-bütil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren (1) Eldesi

1 L'lik bir balona, 100 g (0,665 mol) *p-ter*-bütilfenol, 62,3 mL (0,83 mol) % 37'lik formaldehit ve 1,2 g (0,03 mol) NaOH alınır. Reaksiyon karışımı banyonun (yağ banyosu) sıcaklığı 110-120 °C da sabit tutularak ksilol cihazı takılı bir geri soğutucu sisteminde azot gazı altında 1,5-2 saat ısıtılır. Bu esnada reaksiyon karışımı viskoz bir halden önce turuncu renge daha sonra katı sarı bir kütleye dönüşür. Bu noktada karışım oda sıcaklığına kadar soğutulur ve 800-1000 mL difenil eter ile süspansedilip 1 saat oda sıcaklığında karıştırılır, azot girişi ve bir ksilol cihazı takılır, balon ısıtılarak suyun ortamdaki uzaklaştırılması ve karışımın berraklaşması sağlanır. Su çıkışı tamamlandığında karışım bir geri soğutucu takılarak 1,5-2 saat kaynatılır. Daha sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulur, 1 L etil asetat ile muamele edilerek 1 saat karıştırılır ve sonra da çökmenin tamamlanması beklenir. Oluşan beyazımsı çökelek süzülüp iki kez 100 mL etil asetatla, bir kez 200 mL asetik asitle ve en son su ile yıkanır. Kurutulan 66,5 g (% 62) ham ürün toluenden yeniden kristallendirilerek 61,6 g parlak, beyaz kristal yapıda, erime noktası 344 °C (lit:

344-346 °C) (Gutsche 1986) olan **1** elde edilir ve yapısı Şekil 8.2'de verilmiştir. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 1,20 (s, 36H, Bu<sup>t</sup>), 3,45 (d, 4H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 4,25 (d, 4H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 7,05 (s, 8H, ArH), 10,35 (s, 4H, OH). Anal. Hesaplanan: C<sub>44</sub>H<sub>56</sub>O<sub>4</sub>: C, 81,44; H, 8,69 %. Bulunan: C, 81,75; H, 8,51 %.

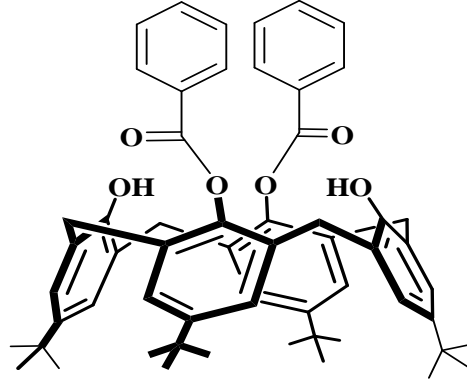


(1)

Şekil 8.2: 5,11,17,23-Tetra-*ter*-bütil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]arenin yapısı

#### 8.7.1.2 5,11,17,23-Tetra-*ter*-bütil-26,28-Bis[benzoiloksi]kaliks[4]aren-25,27-diol (2) Eldesi

5 g (7,7 mmol) *p-ter*-bütilkaliks[4]aren, 2,33g (17 mmol) potasyum karbonat ve 250 mL asetonitril 80 °C'da 30 dakika karıştırılır. Daha sonra 1,8 mL (15,4 mmol) benzoil klorür karıştırılarak damlalar halinde ilave edilir ve 4 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Soğutulan karışım içerisinde çözücü evaporatörde kuruluğa kadar destillenir. Geriye kalan kısım 100 mL diklormetan içerisinde alınır ve 3x50 mL su ile yıkanır, sodyum sülfat üzerinden kurutulur ve daha sonra da 40 mL kalana kadar evaporatörde konsantre edilir. Oluşan ürün içerisinde 300 mL etanol ilave edilir ve vakum altında konsantre hale getirilir. 5,6 g (% 85) verimle Şekil 8.3'de yapısı verilen beyaz toz madde elde edilir. E.n.: 320-330°C (bozunma)(Dalbavie, 2000). IR :1730cm<sup>-1</sup>(C=O). <sup>1</sup>H NMR(CHCl<sub>3</sub>): δ= 1,01 (s, 18H, Bu<sup>t</sup>), 1,15 (s, 18H, Bu<sup>t</sup>), 3,49 (d, *J*=14,1 Hz, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 3,97 (d, *J*=14,1 Hz, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 6,91 (s, 4H, Ar), 7,32 (s, 4H, Ar), 7,52 (t, *J*=7,4 Hz, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7,70 (t, *J*=7,4 Hz, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7,80 (s, 2H, ArOH), 8,33 (d, *J*= 7,1 Hz, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Anal. Hesaplanan: C<sub>58</sub>H<sub>64</sub>O<sub>6</sub>: C, 81,2 ; H, 7,5%. Bulunan: C, 81,0 ; H, 7,7%.



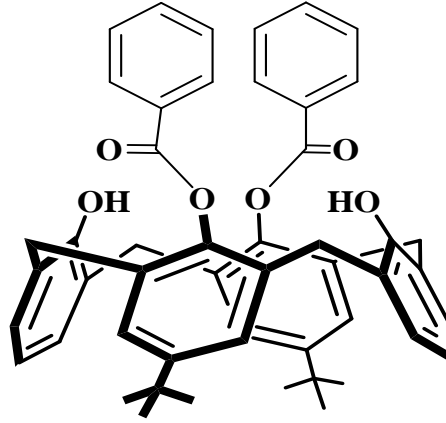
(2)

Şekil 8.3 : 5,11,17,23-Tetra-*ter*-bütil-26,28-Bis[benzoiloksi]kaliks[4]aren-25,27-diol yapısı

### 8.7.1.3 5,17-Di-*ter*-bütil-26,28-Bis[benzoiloksi]kaliks[4]aren-25,27-diol (3)

#### Eldesi

6 g (7 mmol) 2' nolu bileşik, 4,7 g (35 mmol) alüminyum klorür ve 300 mL toluen renk kırmızı olana kadar karıştırılarak ısıtılır. Daha sonra 2 saat oda sıcaklığında karıştırılan karışım üzerine 100 mL su ilave edilir. Oluşan emülsiyon 30 dakika daha karıştırılır. Toluene fazı 3x100 mL su ile yıkanır, sonra da organik faz kuruluğa kadar evaporatörde destillenir. Sarı ürün 50 mL diklormetan ve 250 mL metanol içerisine alınıp 100 mL ye kadar konsantre edilir. Yapısı Şekil 8.4'de verilen ürün: 3,9 g (% 75) beyaz toz maddedir. E.n.: 320 °C (bozunma)(Dalbavie, 2000). IR :1730cm<sup>-1</sup>(C=O). <sup>1</sup>H NMR (CHCl<sub>3</sub>): δ= 1,08 (s, 18H, Bu<sup>t</sup>), 3,57 (d, J=14,1 Hz, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 3,87 (d, J=14,1 Hz, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 6,59 (t, J=7,4 Hz, 2H, Ar), 6,93 (d, J=7,4 Hz, 4H, Ar), 7,00 (s, 4H, Ar), 7,52 (t, J=7,7 Hz, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7,72 (t, J=7,4 Hz, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7,85 (s, 2H, ArOH), 8,22 (d, J= 7,0 Hz, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Anal. Hesaplanan: C<sub>50</sub>H<sub>48</sub>O<sub>6</sub>: C, 80,6; H, 6,5 %. Bulunan: C, 80,7; H, 6,7 %.

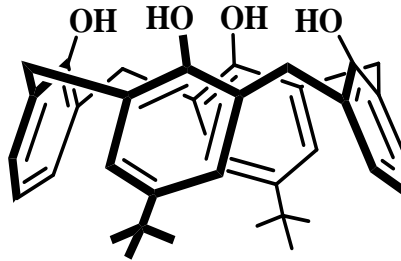


(3)

Şekil 8.4 : 5,17-Di-*ter*-bütil-26,28-Bis[benzoiloksi]kaliks[4]aren-25,27-diol yapısı

#### 8.7.1.4 5,17-Di-*ter*-bütil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren (4) Eldesi

4,2 g (5,6 mmol) 3' nolu bileşik, 8 g (200 mmol) sodyum hidroksit, 120 mL etanol ve 40 mL su 12 saat karıştırılarak geri soğutucu altında kaynatılır. Daha sonra soğutulan karışım hidroklorik asit ile asitlendirilir (pH=5-6). Oluşan beyaz ürün süzülür, diklormetan ile çözülür ve metanolden çöktürülerek açık yapısı Şekil 8.5'de verilen ürün elde edilir. Ürün:2,7g (% 90). E.n.: 300°C (Dalbavie, 2000). <sup>1</sup>H NMR (CHCl<sub>3</sub>): δ= 1,25 (s, 18H, Bu<sup>t</sup>), 3,56 (d, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 4,26 (d, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 6,73 (t, *J*=7,7 Hz, 2H, Ar), 7,08 (d, *J*=7,7 Hz, 4H, Ar), 7,09 (s, 4H, Ar), 10,29 (s, 4H, OH). Anal. Hesaplanan: C<sub>36</sub>H<sub>40</sub>O<sub>4</sub> : C, 72,28; H, 6,87 %. Bulunan: C, 72,35; H, 6,97 %.

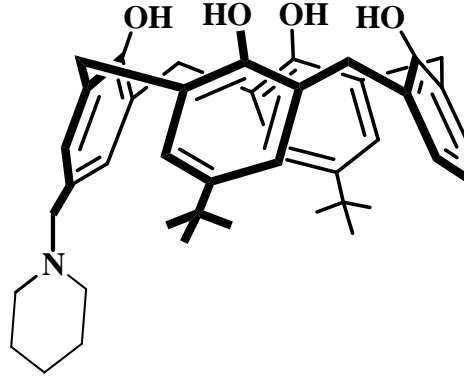


(4)

Şekil 8.5 : 5,17-Di-*ter*-bütil-25,26,27,28-tetra-hidroksikaliks[4]aren yapısı

### 8.7.1.5 5,17-Di-*ter*-bütil-11-piperidino metil-25,26,27,28-tetra- hidroksi kaliks[4]aren (5) Eldesi

2,46 g (4,6 mmol) 4'nolu bileşik 70 mL THF/DMF(5:2) içerisinde çözülür, üzerine 1,33 mL asetik asit, piperidin (5,5 mmol) ve 0,16 mL sulu formaldehit (% 37) ilave edilir ve 24 saat oda sıcaklığında karıştırılır. Çözücü vakumda uzaklaştırılır, geriye kalan kısım üzerine 40 mL deiyonize su ilave edilir, dietil eter ile ekstraksiyon yapılır, oluşan çökelti süzülür, kurutulur ve kloroform/metanol'den kristallendirilir. Böylece Şekil 8.6'da açık yapısı görülen taşıyıcı sentezlenmiştir. Ürün:1,80g (% 62). E.n.: 147<sup>0</sup>C. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 1,28 (s, 18H, Bu<sup>1</sup>), 1,42 (brs, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1,57 (p, *J*=5,4 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 2,33 (bs, 4H,CH<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>), 3,27 (s, 2H, ArCH<sub>2</sub>N), 3,52 (d, *J*=13,1 Hz, 4H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 4,26 (t, *J*=13,1 Hz, 4H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 6,72 (t, *J*=7,4 Hz, 1H, ArH), 6,95–7,12 (m, 8H, ArH), 8,53(bs, 4H, OH). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 148,83, 146,71, 144,52, 129,79, 128,93, 128,48, 128,07, 127,62, 127,41, 125,95, 125,78, 122,27, 63,32, 54,44, 34,07, 32,14, 32,21, 31,48, 25,82, 24,29. Anal. Hesaplanan:C<sub>42</sub>H<sub>51</sub>NO<sub>4</sub>: C,79,58; H, 8,11; N, 2,21. Bulunan: C, 79,83; H, 7,95; N, 2,13.

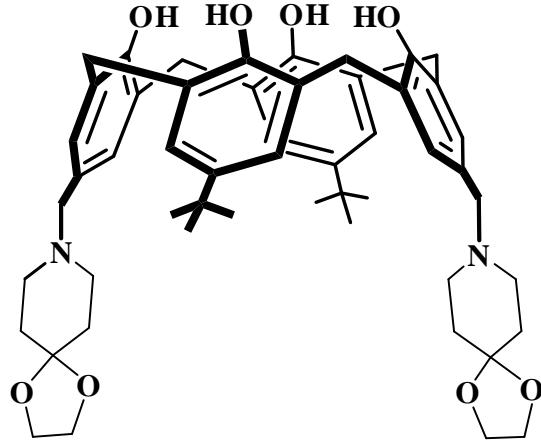


(5)

Şekil 8.6 : 5,17-Di-*ter*-bütil-11-piperidinometil-25,26,27,28-tetra- hidroksi kaliks[4]aren yapısı

### 8.7.2 Ligand 2 (5,17,Di-*ter*-butil-11,23-Bis[(1,4-dioksa-8-azaspiro[4,5]dekanil) metil]- 25,26,27,28-tetra-hidroksikaliks[4]aren)

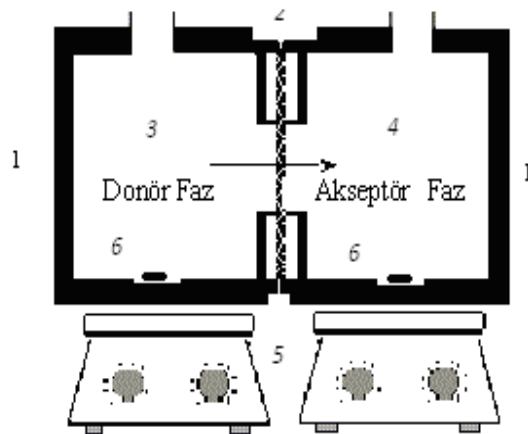
Polimer içerikli membran transport çalışmalarında taşıyıcı olarak kullanılan Ligand 2 literatürde mevcut bulunan 5,17,Di-*ter*-butil-11,23-Bis[(1,4-dioksa-8-azaspiro[4,5]dekanil)metil]-25,26,27,28-tetra-hidroksikaliks[4]aren olup yapısı Şekil 8.7'de aşağıda verilmiştir (Sap, 2009).



Şekil 8.7 : Cr(VI) transport çalışmalarında taşıyıcı olarak kullanılan Ligand 2 (5,17,Di-*ter*-butil-11,23-Bis[(1,4-dioksa-8-azaspiro[4,5]dekanil)metil]-25,26,27,28-tetra-hidroksi kaliks[4]aren) yapısı.

### 8.8 Deney Düzeneği

Gerçekleştirilen polimer içerikli membran deneylerinde kullanılan deney düzeneği, teflondan özel olarak tasarımlanan iki bölmeli bir düzenektir. Her bölüm 45 mL'lik bir kapasiteye sahiptir. Polimer içerikli membran, bölmeler arasına yerleştirilmiştir. Sızıntıyı önlemek amacıyla bölmeler arasına lastik yerleştirilip ve contalarla sıkıştırılmıştır. Şekil 8.8'de deney düzeneğinin temel yapısı ve Şekil 8.9'da ise kullanılan deney düzeneği görülmektedir. Deney düzeneğine bağlanan sirkülayonlu termostat sayesinde transport deneyleri sabit sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.



Şekil 8.8 : PIM deneyleri için kullanılan deney düzeneği şeması (1.Teflon hücre, 2. Membran faz, 3. Donör faz, 4. Akseptör faz, 5. Magnetik karıştırıcı, 6. Magnetik balık).



Şekil 8.9 : PIM deneyleri için kullanılan deney düzeneği.

### 8.9 Polimer İçerikli Membran Transport Deneyleri

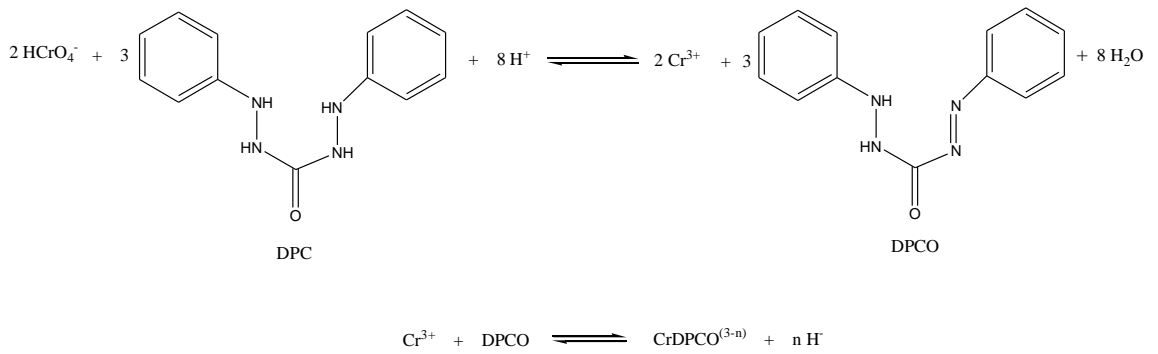
Cr(VI) metal katyonunun taşınması için polimer içerikli membran deneylerinde kullanılmak amacıyla hazırlanan membran, dikkatli bir şekilde yukarıda Şekil 8.8'de verilen deney düzeneğine (2 nolu kısım) yerleştirilir. Membranın kaymasını önlemek amacıyla difüzyon hücresinin arasına bir conta ile sabitlenir. Silindirik difüzyon hücresinin sol haznesine (donör faz) 0,75 M HCl'de çözülmüş  $2 \times 10^{-4}$  M  $K_2Cr_2O_4$  çözeltisi konulur. Difüzyon hücresinin sağ haznesine (akseptör) ise pH 5'e ayarlanmış asetik asit/amonyum asetat tampon çözeltisi konur ve her iki hazneye manyetik balıklar yerleştirilerek difüzyon hücresi manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılır. Şekil 8.9'da görüldüğü gibi transport deneyleri termostatlı ve sirkülasyonlu su pompası yardımıyla sabit sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Belirli zaman aralıklarında her iki fazdan numuneler alınarak (1'er mL) kantitatif analiz için kapaklı cam tüplerde saklanır.

### 8.10 Alınan Numunelerin Analizi

Transport deneylerinde donör ve akseptör fazlarında zamanla değişim gösteren Cr(VI) metal katyonunun tayini, kompleksometrik yöntemle spektrofotometrik



olarak tayin edilmiştir. Şekil 8.10'da Cr(VI) ile 1,5 difenil karbazit (DPC) arasındaki reaksiyon şeması verilmiştir (Scindia ve diğ., 2004; Pflaum ve Howick, 1956; Willems ve diğ., 1977). Aşağıdaki reaksiyona göre 1,5 difenil karbazit ile Cr(VI)'nın asidik ortamda oluşturduğu renkli kompleksin maksimum dalga boyu olan 540 nm dalga boyunda yapmış olduğu absorpsiyona dayanarak UV-Vis. spektrofotometresi ile donör ve akseptör fazların derişimleri tayin edilmiştir. Bu sebeple her iki fazdan alınmış ve cam tüplerde saklanan numunelerden 0,5 mL alınarak üzerine 4 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 0,5 mL 1,5 difenil karbazit ilave edilerek 15 dk beklendikten sonra oluşan renkli kompleksin UV-Vis spektrofotometresinde absorbansları okundu.

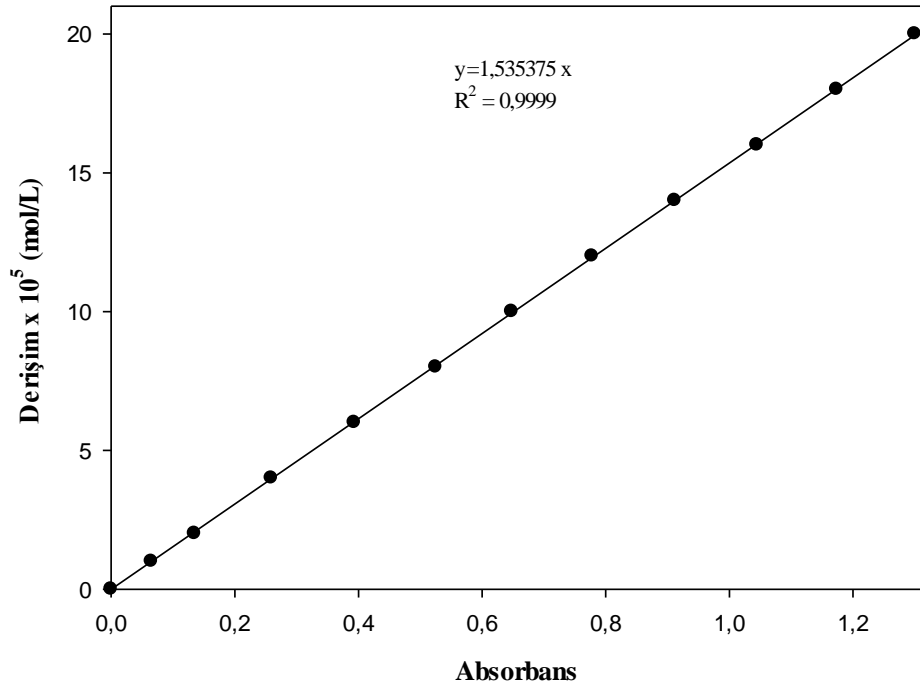


Şekil 8.10 : Cr(VI) ile DPC arasındaki reaksiyon şeması.

Yaptığımız polimer içerikli membran transport çalışmalarında, 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 absorbansları okundu. Hazırlanan farklı dikromat konsantrasyonları ile ölçülen absorbans değerleri Tablo 8.3'de verilmiştir.

Tablo 8.3: Farklı konsantrasyonlardaki potasyum dikromat çözeltilerinin absorbans değerleri.

| Konsantrasyon<br>(mol/L) | Absorbans |
|--------------------------|-----------|
| 0                        | 0         |
| $1 \times 10^{-5}$       | 0,065     |
| $2 \times 10^{-5}$       | 0,135     |
| $4 \times 10^{-5}$       | 0,259     |
| $6 \times 10^{-5}$       | 0,393     |
| $8 \times 10^{-5}$       | 0,525     |
| $10 \times 10^{-5}$      | 0,648     |
| $12 \times 10^{-5}$      | 0,778     |
| $14 \times 10^{-5}$      | 0,912     |
| $16 \times 10^{-5}$      | 1,045     |
| $18 \times 10^{-5}$      | 1,174     |
| $20 \times 10^{-5}$      | 1,300     |



Şekil 8.11: Farklı konsantrasyonlardaki potasyum dikromat çözeltilerinin Absorbans-Derişim grafiğı.

Şekil 8.11'de çizilen Cr(VI) metal katyonunun kompleksometrik yöntemle spektrofotometrik olarak tayinine ait kalibrasyon grafiği verilmektedir. Dikromat iyonunun taşınımı için gerçekleştirilen transport deneylerinde belirli zaman aralıklarında donör ve akseptör fazlardan alınan numunelerin absorbans değerleri, kalibrasyon grafiğinden bulunan  $y=1,535375 \cdot 10^{-4}x$  denkleminde x yerine yazılarak donör ve akseptör fazların çeşitli zaman aralıklarında konsantrasyon değerleri hesaplanmıştır. Taşıyıcı olarak Ligand 1'in kullanıldığı optimum şartlarda gerçekleştirilen transport çalışmamızda çeşitli zaman periyotlarında ölçülen donör ve akseptör fazlarının absorbans değerlerinden Cr(VI) metal katyonunun konsantrasyon değerleri hesaplanarak Tablo 8.4'de gösterilmiştir.

Tablo 8.4: Farklı zamanlardaki donör ve akseptör faz konsantrasyonları.

| Zaman (dk) | $A_d$ | $A_a$ | $C_d \times 10^5$ | $C_a \times 10^5$ |
|------------|-------|-------|-------------------|-------------------|
| 0          | 1,300 | 0     | 19,960            | 0                 |
| 30         | 1,016 | 0,21  | 15,560            | 3,224             |
| 60         | 0,756 | 0,437 | 11,607            | 6,710             |
| 90         | 0,515 | 0,659 | 7,907             | 10,118            |
| 120        | 0,314 | 0,804 | 4,821             | 12,344            |
| 150        | 0,181 | 0,941 | 2,779             | 14,448            |
| 180        | 0,12  | 1,027 | 1,842             | 15,768            |
| 210        | 0,075 | 1,097 | 1,152             | 16,843            |
| 240        | 0,053 | 1,111 | 0,814             | 17,058            |
| 270        | 0,035 | 1,137 | 0,537             | 17,457            |
| 300        | 0,021 | 1,152 | 0,322             | 17,687            |
| 330        | 0,012 | 1,162 | 0,184             | 17,841            |
| 360        | 0,008 | 1,175 | 0,123             | 18,041            |

Donör faz: 0,75 M HCl'de hazırlanmış  $2 \times 10^{-4}$  M  $K_2Cr_2O_7$ , Membran bileşimi 1,75 mL 2-NPOE/1 g CTA, 0,2 M taşıyıcı Ligand 1, Akseptör faz: pH 5 asetik asit/amonyum asetat tamponu, Karıştırma hızı 500 rpm, Sıcaklık 298 °K.

Cr(VI) transportunun gerçekleştirildiği, PIM transport prosesinin kinetiği, 1. mertebeden reaksiyon kinetiği ile tanımlanmaktadır (Kozłowski ve Walkowiak, 2002; Danesi, 1984; Ruhela ve diğ., 2012).

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -kt \quad (8.1)$$

C, t anında donör fazdaki Cr(VI) konsantrasyonu, C<sub>0</sub> donör fazdaki başlangıç derişimi, k hız sabiti (s<sup>-1</sup>) ve t ise transport süresidir.

ln (C/C<sub>0</sub>)' 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<sub>0</sub>)'ye karşı t grafiğinin eğimi lineer olup bulunan hız sabiti değeri k; aşağıdaki bağıntı uyarınca P geçirgenlik katsayısı değerinin bulunmasında kullanılmıştır.

$$P = -\frac{V}{A}k \quad (8.2)$$

Burada V donör fazın hacmi, A ise membranın yüzey alanıdır.

Başlangıç akış hızı (J) aşağıdaki bağıntı kullanılarak bulunmuştur.

$$J = P.C \quad (8.3)$$

Fick'in 1. kanununa göre Eşitlik (8.4) kullanılarak difüzyon katsayısı değerlerine geçilmiştir.

$$J = D \frac{\Delta C}{\Delta X} \quad (8.4)$$

Aşağıdaki denklemde etkin transport uzaklığı d olup, eşitlik 8.4'te Δx = d kabulü yapılarak Eşitlik (8.5)'e ulaşılır.

$$J = D \frac{\Delta C}{d} \quad (8.5)$$

Donör fazdan taşınan Cr(VI) nın verimliliğini hesaplamak için geri dönüşüm faktörü olan (RF) Eşitlik (8.6)'dan hesaplanır (Konczyk ve diğ., 2010; Huang ve Juang, 1988; Danesi ve diğ., 1984).

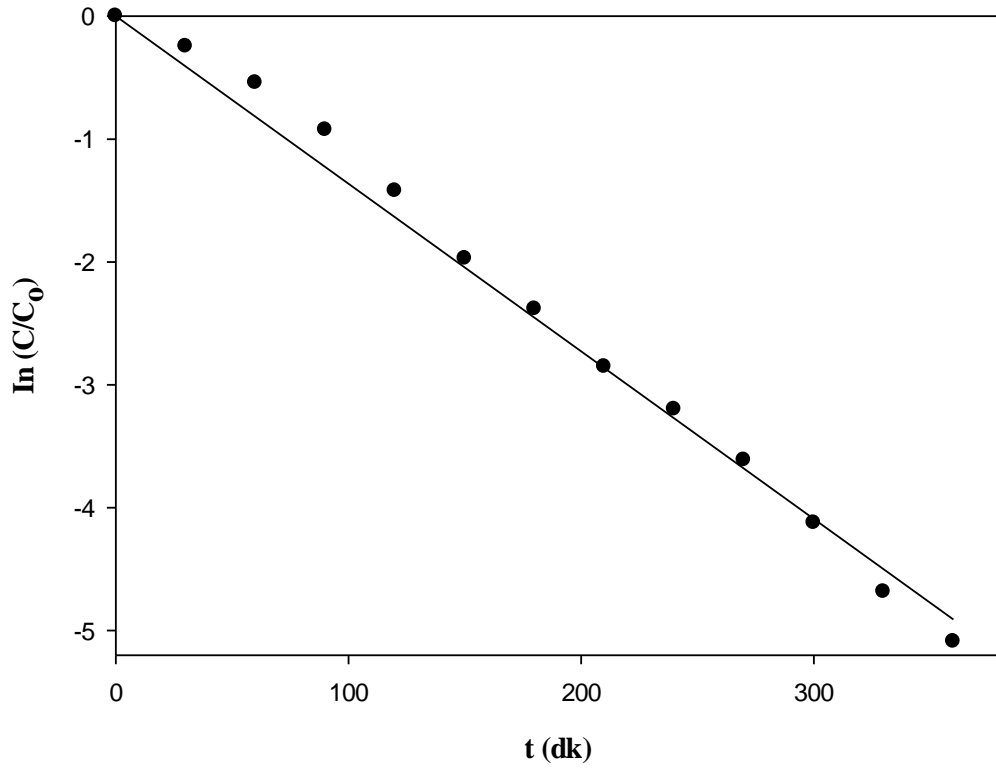
$$RF = \frac{C_o - C}{C_o} \cdot 100\% \quad (8.6)$$

Aşağıda optimum şartlar için (donör faz:  $2 \times 10^{-4}$  M  $K_2Cr_2O_7$  0.75 M HCl'de, membran 2-NPOE/CTA, 0,2 M taşıyıcı, akseptör faz: pH 5'e ayarlanmış asetik asit/amonyum asetat tamponu) örnek bir hesaplama Tablo 8.5'de sunulmuştur. Bu hesaplamalar her bir deneysel parametre için tekrarlanmıştır. Deneysel olarak elde edilen verilerin değerlendirilmesi için Sigma-Plot Software bilgisayar programı kullanılmıştır. Çalışma sonucunda tüm polimer içerikli membranlar (PIM) için deney sonuçları birbirleriyle kıyaslanmış ve ayrıntılı olarak yorumlanmıştır.

Tablo 8.5 :  $\ln(C/C_o) - t$  grafiği verileri.

| t (dk) | C / C <sub>o</sub> | ln C / C <sub>o</sub> |
|--------|--------------------|-----------------------|
| 0      | 0                  | 0                     |
| 30     | 0,781              | -0,24649              |
| 60     | 0,581              | -0,54208              |
| 90     | 0,396              | -0,92595              |
| 120    | 0,241              | -1,42073              |
| 150    | 0,139              | -1,97162              |
| 180    | 0,092              | -2,38263              |
| 210    | 0,058              | -2,85263              |
| 240    | 0,041              | -3,19983              |
| 270    | 0,027              | -3,61477              |
| 300    | 0,016              | -4,12560              |
| 330    | 0,009              | -4,68521              |
| 360    | 0,006              | -5,09068              |

Tablo 8.5'te verilen verilere bağlı olarak, yukarıda verilen Eşitlik (8.1) kullanılarak çizilen  $\ln(C/C_o) - t$  grafiği Şekil 8.12'de verilmiştir.



Şekil 8.12 :  $\ln(C/C_0) - t$  grafiği

Yukarıdaki grafiğin eğiminden bulunan  $k$  hız sabitinden yararlanarak Eşitlikler (8.2), (8.3), (8.4), (8.5) ve (8.6)'nın kullanılmasıyla kinetik parametreler hesaplanmıştır. Aşağıdaki Tablo 8.6'da Ligand 1 için optimum şartlarda gerçekleştirilen transport deneylerinden hesaplanan sonuçlar örnek olarak sunulmuştur.

Tablo 8.6: Optimum şartlardan elde edilen kinetik veriler.

| Ligand | Taşıyıcı<br>Derişimi (M) | $k \cdot 10^4$<br>( $s^{-1}$ ) | $P \cdot 10^6$<br>(m/s) | $J \cdot 10^6$<br>(mol/m <sup>2</sup> .s) | $D \cdot 10^{10}$<br>(m <sup>2</sup> /s) |
|--------|--------------------------|--------------------------------|-------------------------|---|--|
| (1)    | 0,2                      | 2,272                          | 11,26                   | 2,252                                     | 4,759                                    |

Donor faz: 0,75 M HCl'de hazırlanmış  $2 \times 10^{-4}$  M  $K_2Cr_2O_7$ , membran bileşimi 1,75 mL 2-NPOE/1 g CTA, 0,2 M taşıyıcı Ligand 1, akseptör faz: pH 5 asetik asit/amonyum asetat tamponu, karıştırma hızı 500 rpm, Sıcaklık 298 °K.

## 9. SONUÇ VE TARTIŞMA

Gerçekleştirilen polimer içerikli membran transport çalışmalarında, Cr(VI)'nın taşınımı standart koşullar altında ve çeşitli parametrelerde (taşıyıcı derişimin etkisi, membran kompozit bileşiminin etkisi, akseptör faz pH'ının etkisi, plastikleştirici türü, sıcaklık, donör faz asit türü, donör faz konsantrasyonu, karıştırma hızı, donör faz dikromat derişimi etkileri, membran kalınlığı ve kararlılık) incelenmiştir. Polimer içerikli membran transport deneylerinde taşıyıcı olarak, açık yapıları deneysel kısımda verilen (Ligand 1 ve Ligand 2) iki farklı taşıyıcı kullanarak gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda, Ligand 1 ve Ligand 2 kullanıldığında, Cr(VI)'nın polimer içerikli membran aracılığıyla taşınımında her iki ligandında etkili bir şekilde transportu gerçekleştirdiği gözlemlenmiştir.

Açık yapıları deneysel bölümde verilen her iki taşıyıcıda da ana yapıya benzer fonksiyonel grupların (amin) bağlı olduğu görülmektedir. Yapısında amino ve imin grubu bulunduran bileşiklerin dikromat anyonu için iyi birer ekstraktant oldukları mevcut literatürdeki çalışmalardan bilinmektedir (Tabakci ve diğ., 2012; Memon ve diğ., 2004a; Sap, 2009). Cr(VI)'nın polimer içerikli transport mekanizmasında taşıyıcının temel yapısının yanı sıra bu temel yapıya bağlı fonksiyonel grupların transport mekanizmasında önemli rol oynadığı ve transport mekanizmasının fonksiyonel grup üzerinden yürüdüğü öngörülmektedir.

Cr(VI)'nın polimer içerikli membranlar kullanarak gerçekleştirilen transport çalışmalarında her iki taşıyıcı ligand için aşağıdaki deneysel parametreler gerçekleştirilerek kinetik veriler ortaya konmuştur.

- *Cr(VI)-kaliks[4]aren Türevlerinin Ekstraksiyon Mekanizmaları*
- *Taşıyıcı Derişiminin Etkisi*
- *Membran Kompozit Bileşiminin Etkisi*
- *Akseptör Faz pH'sının Etkisi*
- *Plastikleştirici Türü Etkisi*
- *Sıcaklık Etkisi*

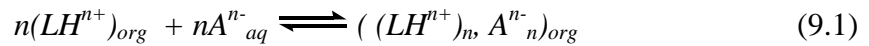
- *Donör Faz Asit Türü Etkisi*
- *Donör Faz Asit Konsantrasyonunun Etkisi*
- *Karıştırma Hızı Etkisi*
- *Donör Faz Dikromat Derişiminin Etkisi*
- *Membran Kalınlığının Etkisi*
- *Kararlılık*
- *Yüzey Morfolojisi*

Polimer içerikli membran (PIM) deneylerinden elde edilen dalar sonucunda her bir parametre için Fick'in 1.kanununa göre akış hızı (J) değerleri hesaplandı. Elde edilen sonuçlar birbiriyle kıyaslanarak ve Danesi kütle transfer modeline göre geçirgenlik katsayısı değerleri (P) ve difüzyon katsayıları(D) hesaplanmıştır.

### 9.1 Cr(VI)-kaliks[4]aren Türevlerinin Ekstraksiyon Mekanizmaları

Daha öncede belirtildiği gibi yapısında amino ve imin grubu bulduran bileşiklerin dikromat anyonu için iyi birer ekstraktant oldukları literatürdeki çalışmalardan bilinmektedir (Tabakci ve diğ., 2012; Memon ve diğ., 2004a; Sap, 2009). Bu amaçla sentezlenen kaliks[4]arenin alkil amin türevleri (Ligand 1 ve 2) ile dikromat anyonu arasında yapılan sıvı-sıvı ekstraksiyon çalışmaları, özellikle asidik ortamda her iki bileşiginde iyi birer ekstraktant olduğunu göstermektedir. Kaliksaren amin türevleri asidik ortamda, N atomu bulundurduğu için kolayca protonlanırlar ve dikromat anyonunun taşınmasında hayati rol oynarlar.

Ekstraksiyon kabiliyetlerinin ölçülmesi için anyon  $A^{n-}$ 'nin iki faz arasındaki dağılma sabiti D'nin hesaplanması gerekir. Genel ekstraksiyon denge denklemi (9.1)'de verilmiştir.



Ekstraksiyon denge sabiti  $K_{ex}$  eşitlik (2) de verilmiştir.

$$K_{ex} = \frac{[(LH^{n+})_n, A^{n-}_n]_{org}}{[A^{n-}]_{aq}^n [LH^{n+}]_{org}^n} \quad (9.2)$$

Dağılma sabiti D anyon  $A^{n-}$ 'nin her iki fazdaki analitik konsantrasyon oranı olup eşitlik (9.3) deki gibi tanımlanmaktadır.



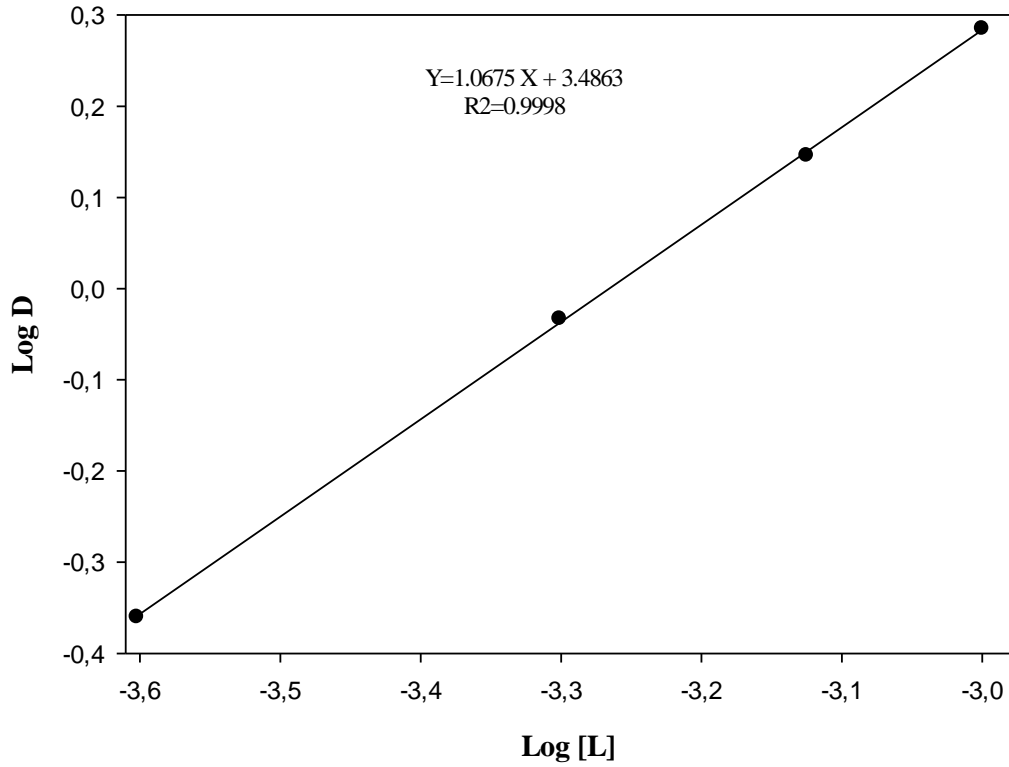
$$D = [A]_{org} / [A]_{aq}$$

$$D = \frac{[(LH^{n+})_n (A^{n-})_n]_{org}}{[A^{n-}]_{aq}^n} \quad (9.3)$$

Eşitlik (9.2) yeniden düzenlenecek olursa;

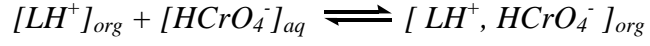
$$\log D = \log K_{ex} + n \log [LH^{n+}]_{org} \quad (9.4)$$

Daha sonra Log D'ye karşı Log L grafiğe geçirilerek doğrunun eğiminden ekstraksiyondaki M:L oranı yani Dikromat:Taşıyıcı ligand oranı tayin edilir.

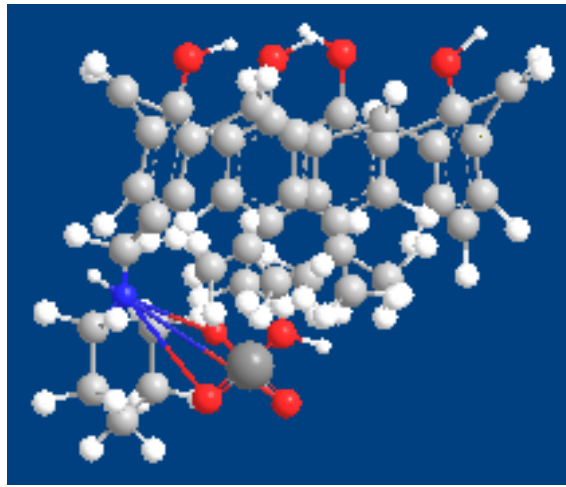
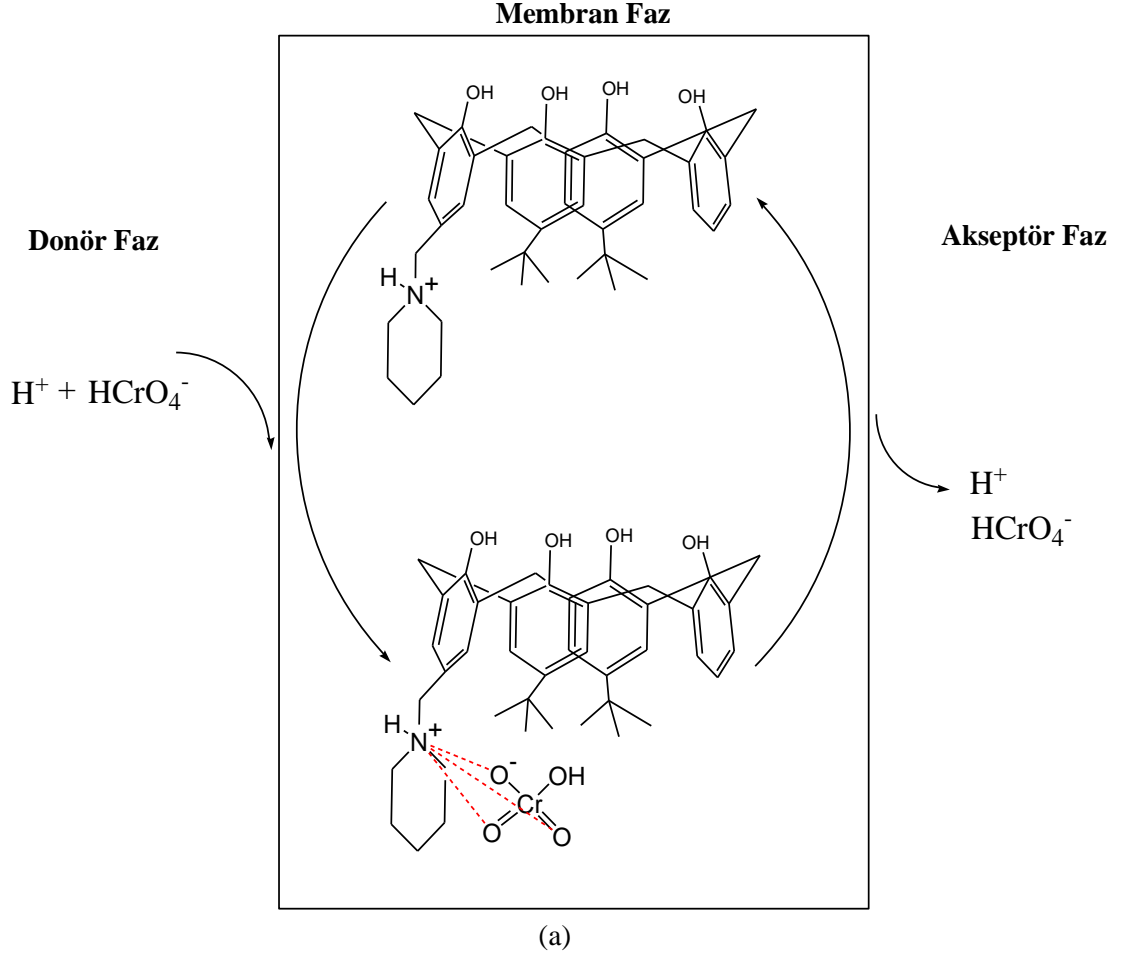


Şekil 9.1 : Ligand 1 için çizilen Log [L]-Log D grafiği

Yukarıda Şekil 9.1'de sentezini gerçekleştirdiğimiz Ligand 1 için çizilen Log D/Log(L) grafiği görülmektedir. Şekil 9.1'de grafiğin lineer olduğu görülmekte olup doğrunun eğimi pH 1'de 1,0675 olarak bulunmuştur. Bu sonuç Ligand 1'in dikromat anyonu ile 1:1 kompleks verdiğini göstermektedir. Ekstraksiyon denge sabiti değeri Log  $K_{ex}$  hesaplandığında bu değer  $3,3 \pm 0,1$  olarak bulunur.



Şekil 9.2(a)'da polimer içerikli membran çalışmamızda, kromat anyonu ile kaliks[4]aren türevi (Ligand 1) için önerilen transport mekanizması ve Şekil 9.2(b)'de ise kompleksinin 3 boyutlu yapısı verilmektedir.



Şekil 9.2 : (a)Ligand 1 ile Cr(VI)'nın taşınımı için önerilen transport mekanizması (b) kompleksin 3 boyutlu yapısı.



## 9.2 Membran Kompozit Bileşiminin Etkisi

Gerçekleştirilen polimerik içerikli membran kompozit bileşimi deneylerinin ilk aşamasında, membranın hazırlanması üzerinde çalışılarak en verimli şekilde membran kompozitinin oluşturulması için deneysel çalışmalar gerçekleştirildi. Membran kompozit bileşimi farklı taşıyıcı, farklı polimerik destek maddeleri ve farklı plastikleştirici kullanıldığında çok önemli değişimler göstermektedir. Taşıyıcı, polimerik destek maddesi ve plastikleştiriciler transport verimini etkilemekle beraber yapıya aynı zamanda daha esnek, dayanıklı ve kararlı membran oluşumuna doğrudan katkı sağlamaktadır. Polimer içerikli membran hazırlanırken yapısında bulunan bileşenlerin (çözücü, plastikleştirici ve polimerleştirici) miktarları bağıl olarak değiştirilerek en uygun bileşen miktarları tespit edilmiştir. Daha sonraki çalışmalarımızda ise bu bulunan membran bileşimi sabit tutularak maksimum transport verimine ulaşılması amaçlanmıştır.

Aşağıda Tablo 9.1'de her iki taşıyıcı ligand için verilen plastikleştirici (2-NPOE) miktarına karşı elde edilen kinetik veriler sunulmuştur.

Tablo 9.1: Transport olayına membran kompozit bileşenin etkisi

|                 | 2-NPOE miktarı<br>(2-NPOE/1 g<br>CTA)<br>(mL) | $k \times 10^4$<br>( $s^{-1}$ ) | $P \times 10^6$<br>(m/s) | $J \times 10^6$<br>(mol/m <sup>2</sup> .s) | $D \times 10^{10}$<br>(m <sup>2</sup> /s) | RF(%) |
|-----------------|---|---------------------------------|--------------------------|--|---|-------|
| <b>Ligand 1</b> | 1,00  | 0,716                           | 3,548                    | 0,710                                      | 1,840                                     | 81,00 |
|                 | 1,25  | 0,934                           | 4,629                    | 0,926                                      | 2,209                                     | 88,00 |
|                 | 1,50  | 1,863                           | 9,233                    | 1,847                                      | 3,966                                     | 97,78 |
|                 | 1,75  | 2,272                           | 11,260                   | 2,252                                      | 4,759                                     | 99,38 |
|                 | 2,00  | 0,589                           | 2,919                    | 0,584                                      | 1,750                                     | 70,07 |
|                 | 2,25  | 0,211                           | 1,046                    | 0,209                                      | 1,244                                     | 35,31 |
| <b>Ligand 2</b> | 1,00  | 0,696                           | 3,449                    | 0,690                                      | 1,788                                     | 75,31 |
|                 | 1,25  | 0,966                           | 4,787                    | 0,957                                      | 2,291                                     | 87,77 |
|                 | 1,50  | 1,544                           | 7,652                    | 1,530                                      | 3,310                                     | 97,08 |
|                 | 1,75  | 1,700                           | 8,425                    | 1,685                                      | 3,622                                     | 97,69 |
|                 | 2,00  | 1,489                           | 7,379                    | 1,476                                      | 3,252                                     | 95,31 |
|                 | 2,25  | 0,294                           | 1,457                    | 0,291                                      | 1,344                                     | 45,54 |

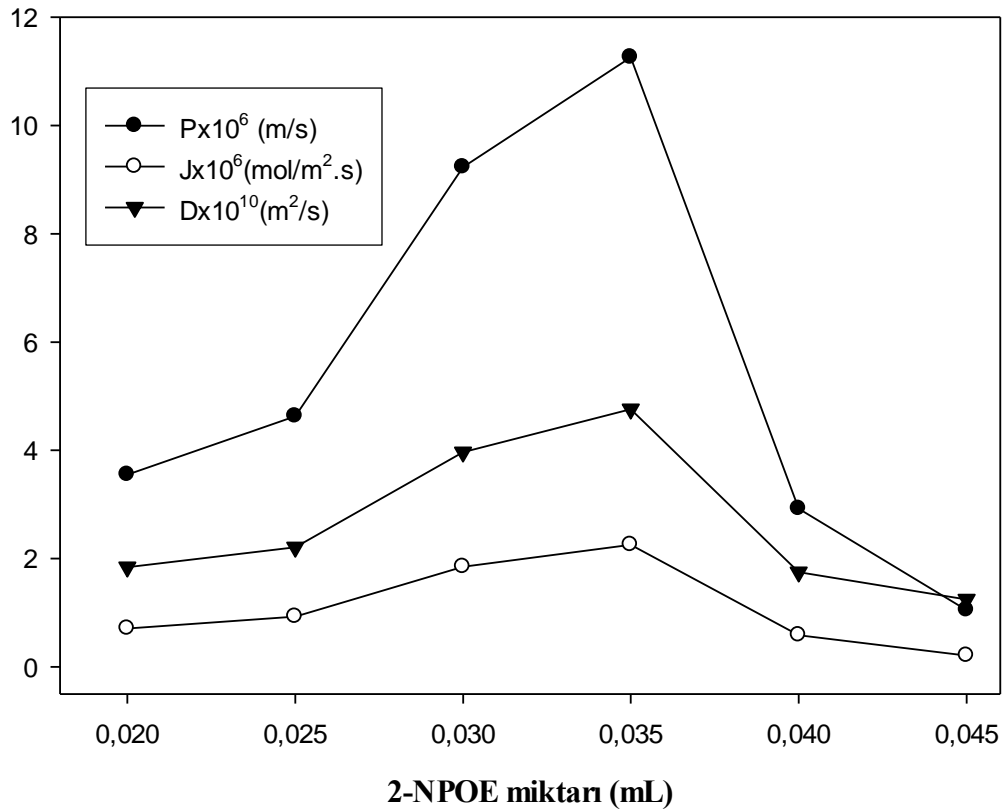
Donör faz: 0,75 M HCl'de hazırlanmış  $2 \times 10^{-4}$  M  $K_2Cr_2O_7$ , Membran bileşimi 1,00-2,25 mL 2-NPOE/1 g CTA, 0,2 M Ligand 1-2, Akseptör faz: pH 5 asetik asit/amonyum asetat tamponu, Karıştırma hızı 500 rpm, Sıcaklık 298 °K.

Gerçekleştirilen polimer içerikli membran deneylerinde donör fazda 0,75 M HCl'de hazırlanmış  $2 \times 10^{-4}$  M  $K_2Cr_2O_7$ , membran bileşimi 1,00-2,25 mL 2-NPOE/1 g CTA, 0,2 M taşıyıcı Ligand 1-Ligand 2, akseptör faz pH 5 asetik asit/amonyum asetat tamponu, sıcaklık 298 °K ve karıştırma hızı 500 rpm olarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda akış hızı, geçirgenlik ve difüzyon katsayısı değerlerinin en yüksek olduğu yani transport olayının en iyi gerçekleştiği kompozit bileşimi, 1,75 mL 2-NPOE/1 g CTA olarak tespit edilmiştir.

Her iki farklı ligandımız için yapılan deneyler sonucunda en yüksek transport değerlerine 1,75 mL 2-NPOE/1 g CTA oranında ulaşılmaktadır. Aşağıdaki Ligand 1 için çizilen grafik Şekil 9.4'de en verimli kompozit bileşen oranının 1,75 mL 2-

NPOE/1 g CTA kullanıldığında elde edildiği deney sonuçlarının maksimum olduğundan anlaşılmaktadır.

Bu noktadan sonra gerçekleştirilecek olan çalışmalarımızda maksimum transport elde ettiğimiz bu oran (1,75 mL 2-NPOE/1 g CTA) sabit alınmıştır. Ayrıca yapılan deneyler sonucunda elde edilen kompozit bileşimi, tamamen kullanılan taşıyıcıya, plastikleştiriciye ve kullanılan polimer destek maddesinin etkileşimlerine bağlı olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Farklı türde bir plastikleştirici veya polimerik destek maddesi olan CTA yerine bir başkası kullanıldığında bu oranda mutlaka bir değişim gözlenecektir.



Şekil 9.4 : Ligand 1 için çizilen P, J, D – 2-NPOE miktarı grafiği

Düşük plastikleştirici konsantrasyonu anti plastikleştirici etki olarak adlandırılan bir olay olup membranın sert ve kırılğan olmasına neden olduğu için istenmez (Sears ve Darby, 1982). Plastikleştiricinin minimum konsantrasyonu hem plastikleştiriciye hem de ana polimere bağlı olarak değişir. Bu sebeple plastikleştirici miktarı 1 mL olarak alındığında kinetik verilerin ve geri kazanım faktörünün düşük olması

beklenen bir sonuçtur. Plastikleştirici miktarının artmasıyla kinetik verilerde de artış gözlenmiştir. Bu artış; plastikleştiricinin membrana esneklik kazandırmasının yanısıra Cr(VI)'nın polimer içerikli membranda tranport verimini arttırdığı açıktadır. Şekil 9.4'ten de görülmektedir (1-1,75 mL 2-NPOE/1 g CTA). Tablo 9.1'e bakıldığında, her iki ligand için de optimum kinetik verilerin ve geri kazanım faktörünün 1,75 mL 2-NPOE/1 g CTA membran bileşiminde elde edildiği görülmektedir. Plastikleştirici miktarı olarak 1,75 mL 2-NPOE/1 g CTA'nın üzerine çıkıldığında Tablo 9.1'den de görüleceği üzere kinetik verilerde önemli bir azalma olmuştur. Aşırı plastikleştirici konsantrasyonu istenmeyen bir durumdur çünkü metal iyonlarının geçişi karşısında ek bir bariyer oluşturan membran yüzeyi üzerindeki fazla plastikleştirici, membran/sulu faz yüzeyinde taşınmayı zorlaştırır. Geçen miktar ana polimerle plastikleştirici arasındaki uygunluğa bağlıdır ve uygun konsantrasyon seviyesinde daha çok geçiş olur. Ayrıca aşırı plastikleştirici ince filmin mekanik kuvvetini önemli ölçüde azaltarak pratikte ince filmi (membranı) kullanılmaz hale getirir (Nghiem ve diğ., 2006).

### 9.3 Taşıyıcı Derişiminin Etkisi

Polimer içerikli membran transport çalışmalarında, membran fazda bulunan taşıyıcı konsantrasyonunun transport hızına etkisi oldukça önemlidir. Polimer içerikli membran için en uygun kompozit bileşimi belirledikten sonra taşıyıcı miktarının belirlenmesi için deneyler gerçekleştirilmiştir. Optimum taşıyıcının belirlenmesi amacıyla öncelikle Ligand 1 için farklı taşıyıcı derişimleri (0,025 M, 0,05 M, 0,1 M, 0,2 M, 0,3 M, 0,4 M ve 0,5 M) kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneylerimizde kullanılan diğer şartlar ise donör fazda, 0,75 M HCl'de hazırlanmış  $2 \times 10^{-4}$  M  $K_2Cr_2O_7$  çözeltisi, membran bileşimi olarak 1,75mL 2-NPOE/1 g CTA, 0,025 M-0,5 M taşıyıcı Ligand 1, akseptör fazda ise pH 5 asetik asit/amonyum asetat tamponu, sıcaklık 298 °K ve karıştırma hızı olarak 500 rpm alınmıştır. Gerçekleştirilen polimer içerikli membran tranport deneyleri sonucunda akış hızı, geçirgenlik ve difüzyon katsayısı değerlerinin en yüksek olduğu deneysel sonuçların 0,2 M Ligand 1 taşıyıcısı kullanıldığında gözlemlendiği tespit edilmiştir. Şekil 9.5'de verilen  $\ln(C/C_0)$ -t grafiğinden hesaplanan k değerlerinden yararlanarak geçirgenlik (P), akış hızı (J), difüzyon katsayısı (D) ve geri kazanım faktörü (RF) değerleri Tablo 9.2'de verilmiştir.

Tablo 9.2: Transport olayına taşıyıcı derişiminin etkisi

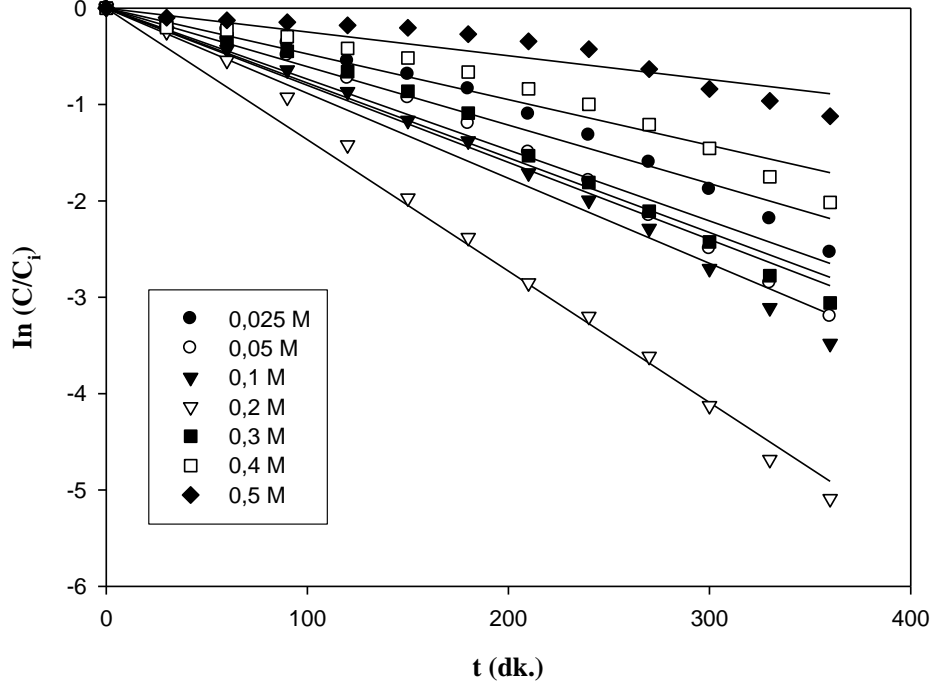
|                 | <i>Taşıyıcı Derişimi</i> | $k \times 10^4$    | $P \times 10^6$ | $J \times 10^6$         | $D \times 10^{10}$  | RF(%) |
|-----------------|--------------------------|--------------------|-----------------|-------------------------|---------------------|-------|
|                 | (M)                      | (s <sup>-1</sup> ) | (m/s)           | (mol/m <sup>2</sup> .s) | (m <sup>2</sup> /s) |       |
| <b>Ligand 1</b> | 0,025                    | 1,153              | 5,714           | 1,143                   | 2,607               | 92,07 |
|                 | 0,05                     | 1,490              | 7,384           | 1,477                   | 3,233               | 95,92 |
|                 | 0,1                      | 1,589              | 7,875           | 1,575                   | 3,413               | 96,92 |
|                 | 0,2                      | 2,272              | 11,260          | 2,252                   | 4,759               | 99,38 |
|                 | 0,3                      | 1,455              | 7,211           | 1,442                   | 3,178               | 95,31 |
|                 | 0,4                      | 0,884              | 4,381           | 0,876                   | 2,123               | 86,69 |
|                 | 0,5                      | 0,488              | 2,418           | 0,484                   | 1,506               | 67,46 |
| <b>Ligand 2</b> | 0,1                      | 0,103              | 0,511           | 0,102                   | 0,929               | 23,08 |
|                 | 0,15                     | 1,271              | 6,297           | 1,259                   | 2,809               | 94,15 |
|                 | 0,2                      | 1,700              | 8,425           | 1,685                   | 3,622               | 97,69 |
|                 | 0,3                      | 0,523              | 2,593           | 0,518                   | 1,526               | 71,38 |
|                 | 0,4                      | 0,142              | 0,706           | 0,141                   | 1,025               | 28,92 |

Donör faz: 0,75 M HCl'de hazırlanmış  $2 \times 10^{-4}$  M  $K_2Cr_2O_7$ , Membran bileşimi 1,75mL 2-NPOE/1 g CTA, 0,025 M-0,5 M Ligand 1,0,1-0,4 M Ligand 2, Akseptör faz: pH 5 asetik asit/amonyum asetat tamponu, Karıştırma hızı 500 rpm, Sıcaklık 298 °K.

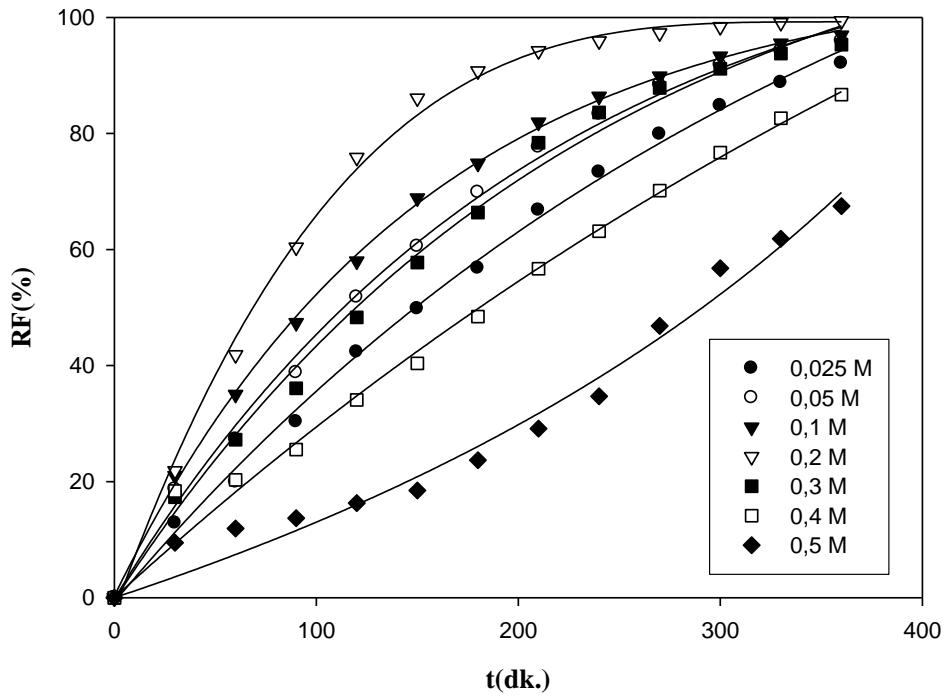
Tablo 9.2'de görüleceği gibi polimer içerikli membran çalışmalarında Cr(VI) transportu için elde edilen kinetik veriler (k, P, J ve RF) Ligand 1 için 0,025 M'dan 0,2 M taşıyıcı derişimine kadar artmaktadır. Ancak, 0,2 M taşıyıcı derişiminden sonra transport hızında ve kinetik verilerde azalma gözlenmiştir. Bunun sebebi artan taşıyıcı konsantrasyonu ile birlikte membran vizkozitesinde meydana gelen artmayla ilgili olduğu düşünülmektedir. Artan membran vizkozitesi donör faz/membran faz arayüzeyinde gerçekleşen Cr(VI)-taşıyıcı kompleksinin difüzyonunu sınırlandıracağından dolayı belirli bir limit (doyunluk) değerinin üzerine çıkıldığında transport veriminde dolayısıyla kinetik verilerde bir azalma olmaktadır. Bununla birlikte artan taşıyıcı derişiminin membran yüzeyinde birikerek gözeneklerin tıkanması ve transportun yavaşlaması bir diğer sebep olarak görülmektedir. Bu durum Ligand 1 için çizilen Şekil 9.6'daki RF(%) - t grafiğinden de



görülebileceği üzere 0,2 M taşıyıcı derişimi kullanıldığında % 99,38 oranında Cr(VI)'nın geri kazanımı sağlanmıştır.



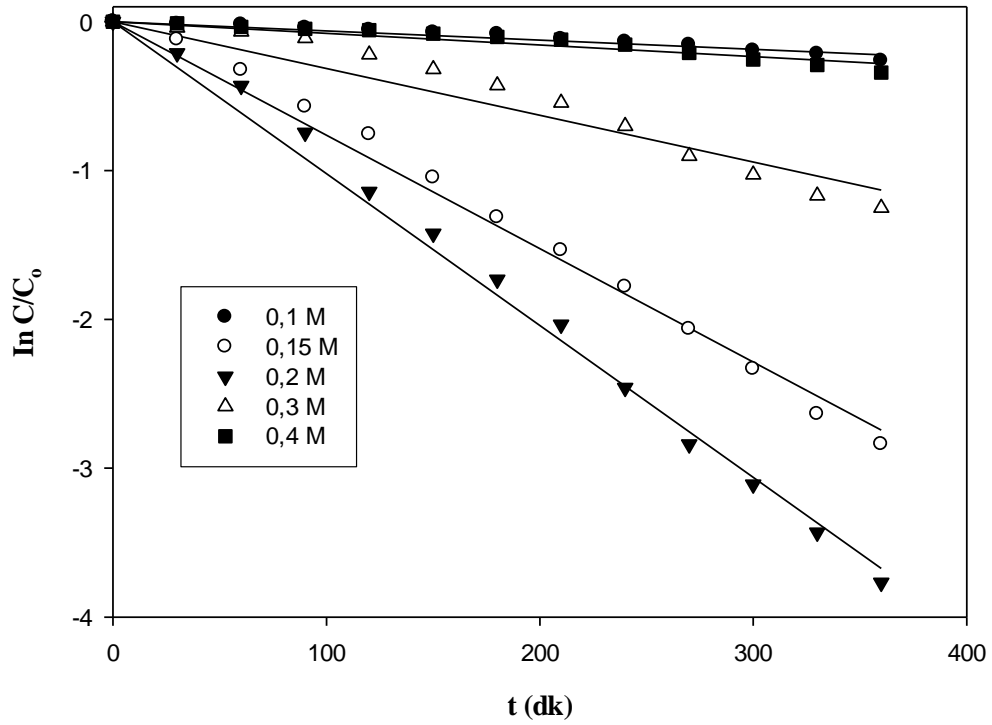
Şekil 9.5 : Farklı derişimlerdeki Ligand 1 için  $\ln C/C_0$  - t grafiği



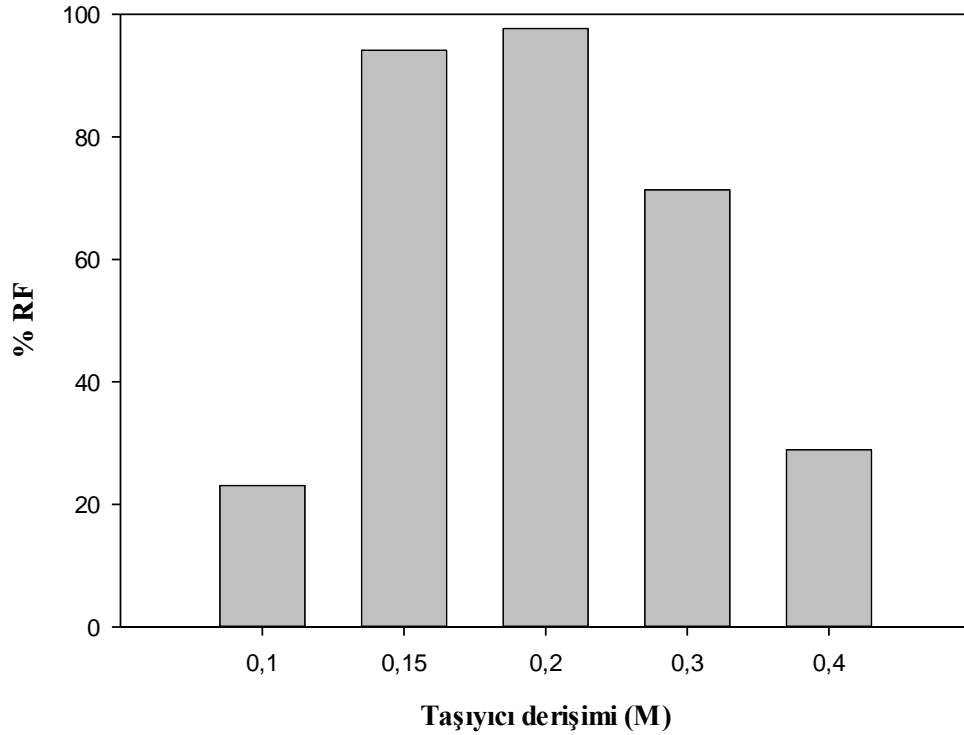
Şekil 9.6 : Farklı derişimlerdeki Ligand 1 için RF(%)-t grafiği

Ligand 2 için gerçekleştirilen polimer içerikli membran transport çalışmalarında, benzer deneysel işlemler tekrarlanarak farklı taşıyıcı derişimlerinde (0.1 M, 0,15, 0.2 M, 0,3 M ve 0,4 M) transport deneyleri gerçekleştirilmiştir. Benzer yapılara sahip Ligand 1 ve Ligand 2 (kaliks[4]aren türevi) taşıyıcıları için Tablo 9.2'den de görüleceği üzere birbirine yakın kinetik veriler ve tranport verimi elde edilmiştir. Her iki ligand için en iyi taşıma 0,2 M taşıyıcı derişimi kullanıldığında gözlemlenmiştir. Bu durum, taşıyıcı molekül yapısının transport verimi üzerinde önemli bir rol oynadığını göstermiştir.

Aşağıda Ligand 2 için Şekil 9.7'de  $\ln C/C_0$  - t grafiği ve Şekil 9.8'de ise %RF-taşıyıcı derişimi grafikleri çizilerek en yüksek transportun 0,2 M taşıyıcı derişimde olduğu açık bir şekilde ortaya konmuştur. Polimer içerikli membran transport çalışmalarımızın ilerleyen kısımlarında her iki ligand için de maksimum taşıyıcı derişimi olarak elde edilen 0,2 M derişimini optimum taşıyıcı derişimi olarak kullandık.



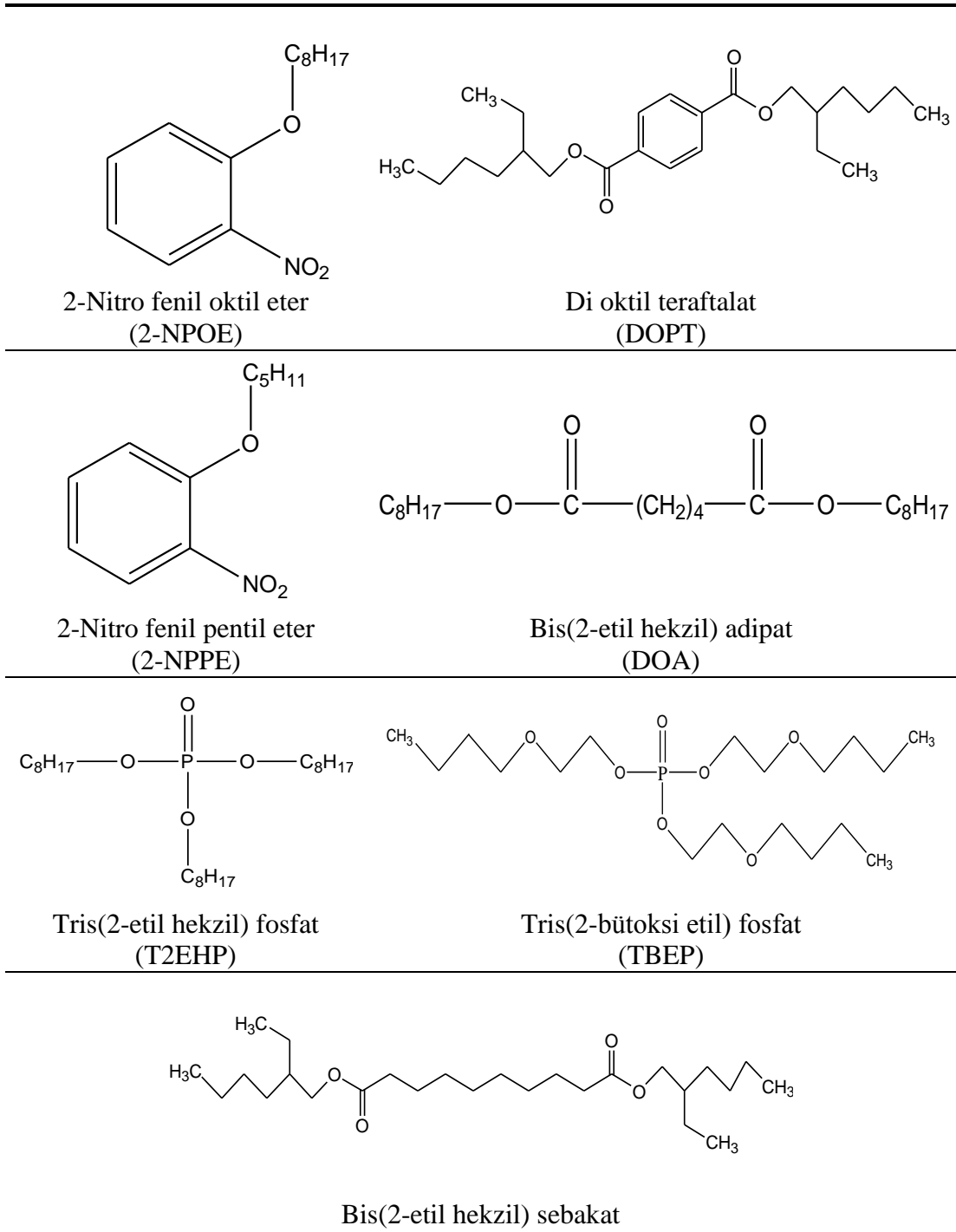
Şekil 9.7 : Ligand 2 için farklı derişimlerde çizilen  $\ln C/C_0$ -t grafiği



Şekil 9.8 : Ligand 2 için farklı taşıyıcı derişimlerine karşı %RF grafiği

#### 9.4 Plastikleştirici Türü Etkisi

Gerçekleştirilen polimer içerikli membranlar yoluyla Cr(VI) transportu için bir diğer önemli parametre plastikleştirici türü etkisidir. Yapılan deneysel çalışmalarda taşıyıcı türü, membran bileşimi, karıştırma hızı, donör ve akseptör faz sabit tutularak farklı plastikleştirici türleri kullanılarak polimer içerikli membran transport deneyleri gerçekleştirilmiştir. Transport çalışmalarında farklı plastikleştirici türü olarak 2-Nitro fenil pentil eter (2-NPPE), 2-Nitro fenil oktil eter (2-NPOE), Di oktil teraftalat (DOPT), Bis(2-etil hekzil) adipat (DOA), Tris(2-etil hekzil) fosfat (T2EHP), Tris(2-bütoksi etil) fosfat (TBEP) ve Bis(2-etil hekzil) sebakat kullanılmıştır. Şekil 9.9'da farklı plastikleştirici türlerin açık yapıları verilmiştir. Polimer içerikli membran transport deneylerinde plastikleştiriciler önemli bir rol oynamaktadır. Açık yapıları verilen plastikleştiriciler genellikle bir veya birkaç polar çözücü gruplarla hidrofobik alkil yapı içeren organik bileşiklerdir. Polar gruplar membranla plastikleştiricinin uyumluluğunu yönetirken polar olmayan gruplar temel polimer gruplar ile etkileşerek onları nötralize eder.



Şekil 9.9 : Polimer içerikli membran transport çalışmalarında kullanılan plastikleştiricilerin açık yapıları

Plastikleştirici türü belirlenirken iki önemli özellik ön plana çıkmaktadır. Bunlar plastikleştiricinin dielektrik sabiti yani polaritesi diğeri ise viskozitesidir. Tablo 9.3'te polimer içerikli membran transport çalışmalarımızda kullandığımız plastikleştiricilerin dielektrik sabiti ve viskoziteleri yer almaktadır.

Tablo 9.3: Polimer içerikli membran transport çalışmalarında kullanılan plastikleştiricilerin fizikokimyasal özellikleri ve transport sonucunda elde edilen kinetik sonuçlar

| Plastikleştirici Türü                  | $\epsilon_r$       | $\eta$<br>(cP)     | Ligand 1                        |       | Ligand 2                        |       |
|--|--------------------|--------------------|---------------------------------|-------|---------------------------------|-------|
|  |                    |                    | $k \times 10^4$<br>( $s^{-1}$ ) | RF(%) | $k \times 10^4$<br>( $s^{-1}$ ) | RF(%) |
| 2-Nitro fenil pentil eter<br>(2-NPPE)  | 24 <sup>a</sup>    | 7,58 <sup>a</sup>  | 2.362                           | 99,47 | 1,803                           | 98,38 |
| 2-Nitro fenil oktil eter<br>(2-NPOE)   | 24 <sup>a</sup>    | 12,35 <sup>b</sup> | 2.272                           | 99,38 | 1,700                           | 97,69 |
| Tris (2-etil hekzil) fosfat<br>(T2EHP) | 4,8 <sup>a</sup>   | 13,1 <sup>a</sup>  | 0,536                           | 70,46 | 0,350                           | 54,77 |
| Tris (2-bütoksi etil) fosfat<br>(TBEP) | 4,2 <sup>c</sup>   | 13,8 <sup>c</sup>  | 0,389                           | 60,23 | 0,297                           | 51,69 |
| Bis (2-etil hekzil) adipat<br>(DOA)    | 4,13 <sup>d</sup>  | 13,7 <sup>b</sup>  | 0,365                           | 58,85 | 0,291                           | 51,38 |
| Bis(2-etil hekzil) sebakat             | 3,89 <sup>d</sup>  | 17,21 <sup>e</sup> | 0,152                           | 30,92 | 0,125                           | 28,77 |
| Di oktil teraftalat<br>(DOPT)          | (4-5) <sup>f</sup> | 54,77 <sup>g</sup> | 0,109                           | 23,46 | 0,097                           | 21,31 |

(a:Almeida ve diğ., 2012, b: Ulewicz ve diğ., 2007b, c:Url 9, d: Scindia ve diğ., 2005 e: Paredes ve diğ., 2012, f:Url 8, g: De Lorenzi ve diğ., 1997)

Donör faz: 0,75 M HCl'de hazırlanmış  $2 \times 10^{-4}$  M  $K_2Cr_2O_7$ , Membran bileşimi 1,75mL 2-NPOE/1 g farklı plastikleştiriciler, 0,2 M Ligand 1-2, Akseptör faz: pH 5 asetik asit/amonyum asetat tamponu, Karıştırma hızı 500 rpm, Sıcaklık 298 °K.

Tablo 9.3'te gerçekleşen deneysel sonuçlara göre kinetik verilerin ışığı altında dielektrik sabiti en yüksek ve viskozitesi en düşük olan plastikleştirici 2-NPPE'dir ve Cr(VI)'nın en yüksek transportu bu plastikleştiriciyle elde edilmiştir. Yüksek dielektrik sabitinde iyon çiftleri daha kolay ayrışır. Her bir iyon saf halden daha yüksek bir difüzyon katsayısına sahiptir, hedef çözeltiler ve taşıyıcılar yığın iyon çiftleri içerirler. Ayrıca plastikleştiricilerin komşu gruplarının aktif bölgeleri ile taşıyıcı arasına iyonlar daha kolay yerleşirler (Duffey ve diğ., 1978).

Tablo 9.3'e bakıldığında en düşük dielektrik sabitine sahip olan plastikleştirici Bis(2-etil hekzil) sebakat ve en yüksek vizkoziteye sahip di oktil teraftalat plastikleştiricileri kullanıldığında kinetik verilerde önemli bir azalma olduğu dikkati çekmektedir ve bu Stokes-Einstein eşitliğine göre beklenen bir sonuçtur.

$$D = \frac{k_B \cdot T}{6\pi\eta r} \quad (9.5)$$

Stokes-Einstein eşitliğine göre difüzyon katsayısı ile viskozite ters orantılı olarak değişmektedir. Viskozitesinin artması difüzyonu azaltacağından bu da dolayısıyla polimer içerikli membran transport çalışmalarında taşımanın azalmasına yani akının azalmasına neden olmaktadır.

Gerçekleştirilen polimer içerikli membran transport çalışmalarında 2-NPPE plastikleştiricisi ile en iyi kinetik veriler elde edilmesine rağmen maliyetinin oldukça yüksek olması nedeniyle optimum şartlarda plastikleştirici olarak 2-NPOE tercih edilmiştir. 2-NPOE için Tablo 9.3'deki kinetik veriler dikkate alındığında elde edilen değerlerin bu plastikleştirici için de oldukça yüksek olduğu görülmektedir.

## 9.5 Sıcaklık Etkisi

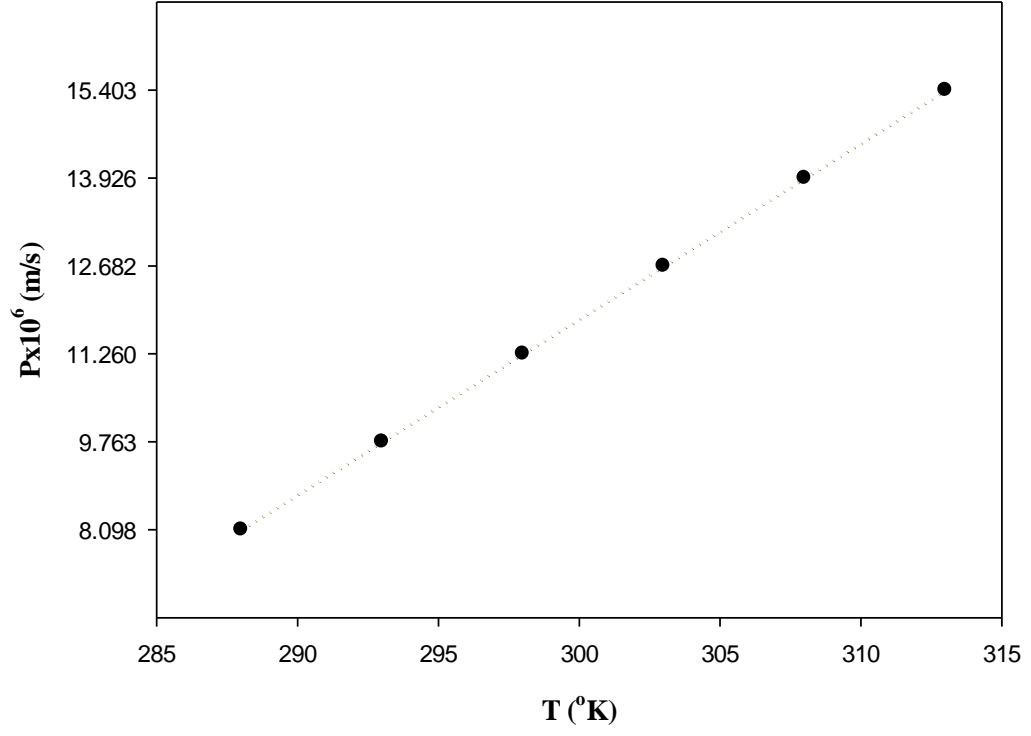
Cr(VI) metal katyonunun polimer içerikli membranlar boyunca transport deneylerinde her iki ligand için de farklı sıcaklıklarda (288 K, 293 K, 298 K, 303 K, 308 K ve 313 K) gerçekleştirilmiştir. Tablo 9.4'de farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler için elde edilen kinetik veriler görülmektedir. Transport deneyleri sonucunda elde edilen verilere bakıldığında sıcaklığın değiştirilmesi ile transport hızlarında önemli değişiklikler olmaktadır. Kullandığımız her iki ligand içinde sıcaklık değerlerinin artması transport hızlarını arttırmaktadır. Transport işleminde meydana gelen kompleksleşme reaksiyonunun yüksek sıcaklıklarda daha kolay gerçekleştiği ve bununla transport hızını arttırdığı görülmüştür. Çalışılan ilk üç sıcaklık için (288 K, 293 K, 298 K) polimer içerikli membran transport deneylerinde Cr(VI)'nın taşınma süresi 6 saat iken, yüksek sıcaklıklarda (303 K, 308 K, 313 K) ise Cr(VI)'nın transport süresi 4 saat olarak belirlenmiştir.

Tablo 9.4: Cr(VI) transport hızına sıcaklık etkisi

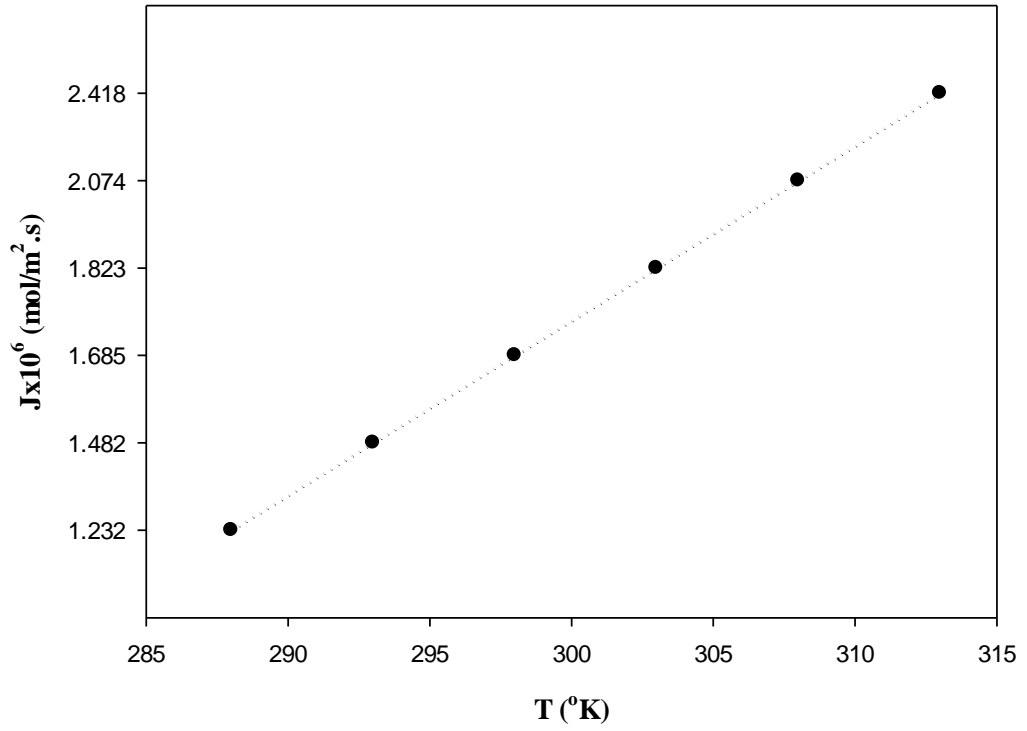
|                 | <i>Sıcaklık</i> | <b>kx10<sup>4</sup></b> | <b>Px10<sup>6</sup></b> | <b>Jx10<sup>6</sup></b> | <b>Dx10<sup>10</sup></b> | <b>RF(%)</b> | <b>Transport Süresi</b> |
|-----------------|-----------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------|-------------------------|
|                 | (°K)            | (s <sup>-1</sup> )      | (m/s)                   | (mol/m <sup>2</sup> .s) | (m <sup>2</sup> /s)      |              | (saat)                  |
| <b>Ligand 1</b> | 288             | 1,634                   | 8,098                   | 1,612                   | 3,504                    | 96,62        | 6                       |
|                 | 293             | 1,970                   | 9,763                   | 1,953                   | 4,156                    | 98,69        | 6                       |
|                 | 298             | 2,272                   | 11,260                  | 2,252                   | 4,759                    | 99,38        | 6                       |
|                 | 303             | 2,559                   | 12,682                  | 2,536                   | 5,417                    | 98,31        | 4                       |
|                 | 308             | 2,810                   | 13,926                  | 2,785                   | 5,926                    | 98,69        | 4                       |
|                 | 313             | 3,108                   | 15,403                  | 3,081                   | 6,520                    | 99,23        | 4                       |
| <b>Ligand 2</b> | 288             | 1,243                   | 6,160                   | 1,232                   | 2,810                    | 92,08        | 6                       |
|                 | 293             | 1,495                   | 7,409                   | 1,482                   | 3,281                    | 94,85        | 6                       |
|                 | 298             | 1,700                   | 8,425                   | 1,685                   | 3,622                    | 97,69        | 6                       |
|                 | 303             | 1,839                   | 9,114                   | 1,823                   | 4,116                    | 93,00        | 4                       |
|                 | 308             | 2,093                   | 10,373                  | 2,074                   | 4,575                    | 95,23        | 4                       |
|                 | 313             | 2,440                   | 12.092                  | 2,418                   | 5,240                    | 96,92        | 4                       |

Donör faz: 0,75 M HCl'de hazırlanmış  $2 \times 10^{-4}$  M  $K_2Cr_2O_7$ , Membran bileşimi 1,75mL 2-NPOE/1 g CTA, 0,2 M Ligand 1-2, Akseptör faz: pH 5 asetik asit/amonyum asetat tamponu, Karıştırma hızı 500 rpm, Sıcaklık 293-313 °K.

Tablo 9.4'deki verileri kullanarak Şekil 9.10 ve 9.11'de çizilen grafiklerden sıcaklık değişimi ile akı ve geçirgenlik katsayısı değerlerinin değişimi görülmektedir.



Şekil 9.10 : Ligand 1 için sıcaklık-geçirgenlik katsayısı değişimi



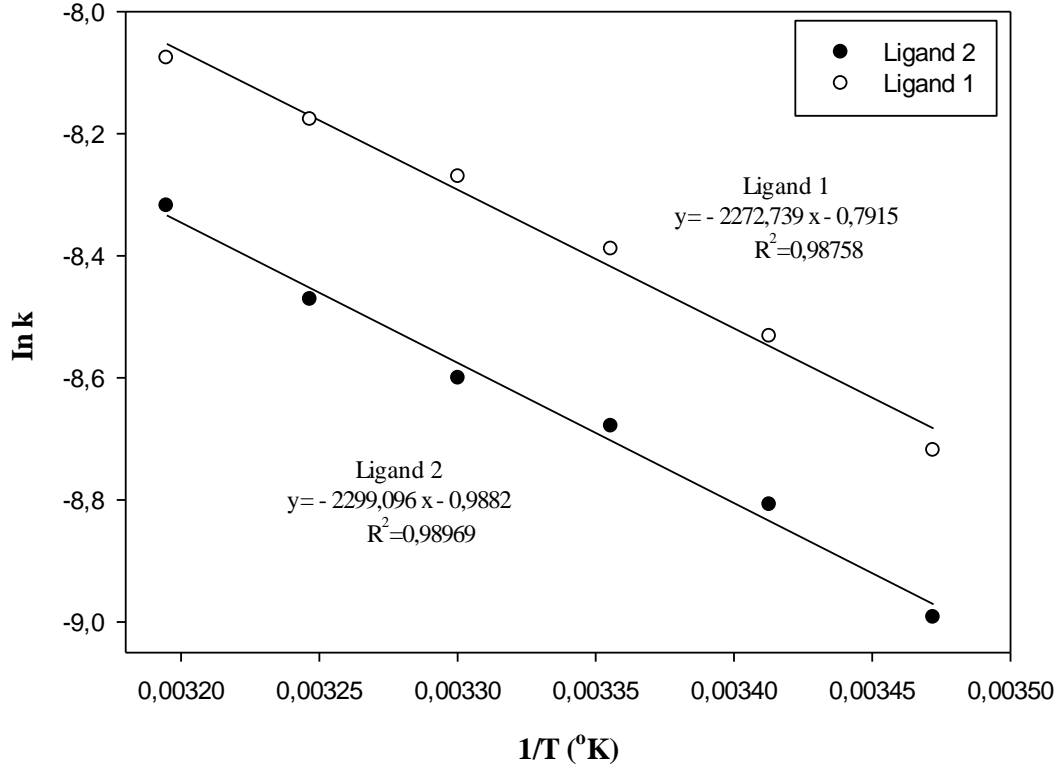
Şekil 9.11 : Ligand 2 için sıcaklık-akı değişimi



Ligand 1 taşıyıcısı için farklı sıcaklıklardaki (288-313 K) transport deneylerine ait, sıcaklık-geçirgenlik katsayısı grafiği, Ligand 2 taşıyıcısı için ise sıcaklık-başlangıç akısı değişim grafikleri sıcaklığın polimer içerikli membran transport deneylerine etkisini net bir şekilde ortaya koymaktadır. Şekil 9.10 ve Şekil 9.11'de açıkça görüldüğü gibi, en yüksek transport verimine 313 K'de, en düşük transport verimine ise 288 K'de ulaşıldığı görülmektedir.

$Cr^{6+}$  iyonunun transportu için elde edilen kinetik parametreler üzerine sıcaklığın etkisi, aktivasyon enerjisi değerlerinin hesaplanması açısından oldukça önem taşımaktadır. Arrhenius tarafından verilen denklem aşağıda Eşitlik 9.6 ile tanımlanmıştır. Aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) değerleri, Şekil 9.12'de çizilen  $\ln k$ 'ya karşılık  $1/T$  değerlerinin grafiği geçirilerek elde edilen doğrunun eğiminden hesaplanmıştır.

$$\ln(k)=\ln(A)-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T}\right) \quad (9.6)$$



Şekil 9.12 : Ligand 1 ve 2 için çizilen Arrhenius grafiği

Şekil 9.12'deki çizilen grafikten elde edilen doğruların eğiminden yararlanılarak Ligand 1 kullanıldığında transport prosesi için aktivasyon enerjisi değeri 18,895 kJ/mol olarak bulunurken, Ligand 2 kullanıldığında ise transport prosesi için aktivasyon enerjisi değeri 19,115 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 (Lazarova ve Boyadzhiev 1993, Kobya ve diğ., 1997). 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). Bu çalışmada p-tert-bütül kaliks[4]aren amin türevi taşıyıcıları kullanılarak Cr(VI) transportu işlemi sonucu bulunan aktivasyon enerjisi değeri ( $E_a$ ) değerleri Ligand 1 için 18,895 kJ/mol ve Ligand 2 taşıyıcı için ise 19,115 kJ/mol'dür. Her iki ligand kullanılarak gerçekleştirilen polimer içerikli membranda Cr(VI) iyonu transport prosesinde elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri, bu proseslerin difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir.

## 9.6 Akseptör Fazın pH Etkisi

Cr(VI)'nın polimer içerikli membranlar yoluyla transport kinetiğine akseptör faz pH'sının etkisi incelenirken beş farklı pH değerlerinde (4, 4,5, 5, 5,5 ve 6) çözeltiler kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Cr(VI) iyonu farklı pH'larda farklı iyon formlarında ( $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) bulunmakta ve asidik şartlarda  $\text{HCrO}_4^-$  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.

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  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$  tampon çözeltilerinin kullanılması tercih edilmiştir. Donör fazda bulunan Cr(VI) iyonlarının farklı pH'larda akseptör faza

polimer içerikli sıvı membranlar yoluyla taşınımı için gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen kinetik veriler Tablo 9.5’de belirtilmiştir. Tablo 9.5'deki sonuçlardan anlaşılacağı üzere polimer içerikli membran yoluyla Cr(VI) iyonlarının transportu, akseptör fazın pH’sının değişiminden fazlasıyla etkilenmektedir. Tablo 9.5'de her iki ligand için de en yüksek transport verimliliğine pH 5'de ulaşılmış ve hız sabiti (k), geçirgenlik katsayısı (P) ve akısı (J) bu pH'ta en yüksek değerleri almıştır.

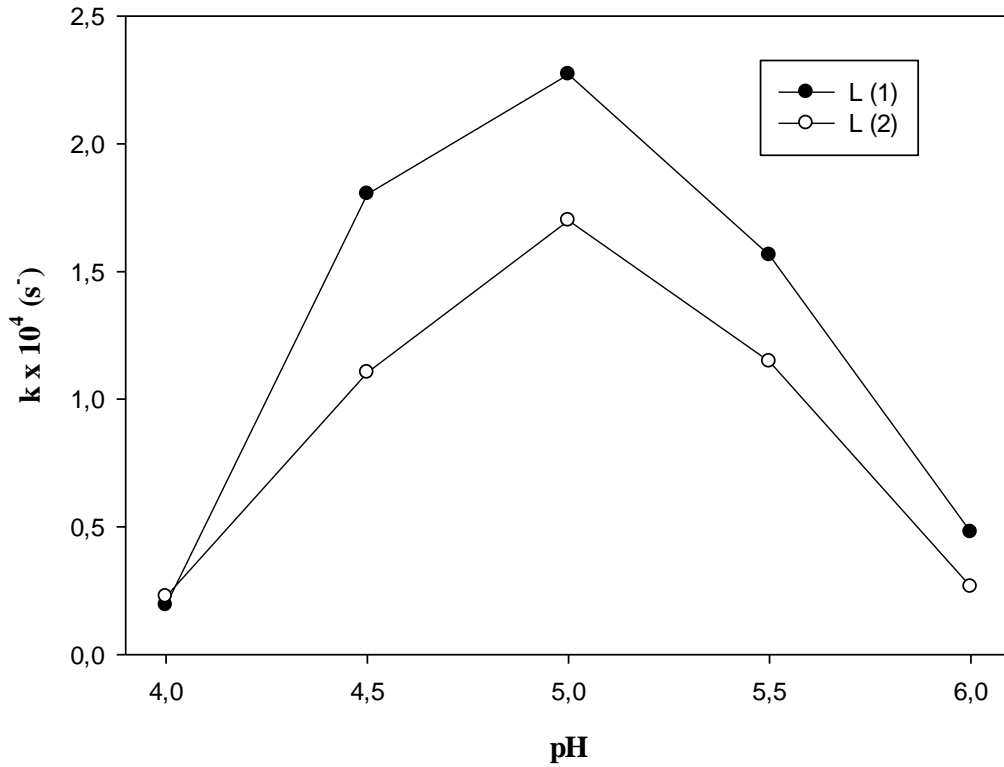
Tablo 9.5: Cr(VI) transport hızına akseptör faz pH etkisi

|                 | <i>Akseptör Faz</i> | $k \times 10^4$    | $P \times 10^6$ | $J \times 10^6$         | $D \times 10^{10}$  | RF(%) |
|-----------------|---------------------|--------------------|-----------------|-------------------------|---------------------|-------|
|                 | <i>pH'sı</i>        | (s <sup>-1</sup> ) | (m/s)           | (mol/m <sup>2</sup> .s) | (m <sup>2</sup> /s) |       |
| <b>Ligand 1</b> | 4                   | 0,193              | 0,956           | 0,191                   | 1,079               | 37,23 |
|                 | 4,5                 | 1,803              | 8,936           | 1,787                   | 3,824               | 98,15 |
|                 | 5                   | 2,272              | 11,260          | 2,252                   | 4,759               | 99,38 |
|                 | 5,5                 | 1,564              | 7,751           | 1,550                   | 3,375               | 96,46 |
|                 | 6                   | 0,479              | 2,374           | 0,475                   | 1,519               | 65,62 |
| <b>Ligand 2</b> | 4                   | 0,227              | 1,125           | 0,225                   | 1,157               | 40,85 |
|                 | 4,5                 | 1,104              | 5,471           | 1,094                   | 2,551               | 90,08 |
|                 | 5                   | 1,700              | 8,425           | 1,685                   | 3,622               | 97,69 |
|                 | 5,5                 | 1,148              | 5,689           | 1,138                   | 2,597               | 92,00 |
|                 | 6                   | 0,265              | 1,313           | 0,263                   | 1,260               | 43,77 |

Donör faz: 0,75 M HCl'de hazırlanmış  $2 \times 10^{-4}$  M  $K_2Cr_2O_7$ , Membran bileşimi 1,75mL 2-NPOE/1 g CTA, 0,2 M Ligand 1-2, Akseptör faz: pH 4-6 asetik asit/amonyum asetat tamponu, Karıştırma hızı 500 rpm, Sıcaklık 298 °K.

Dikromat iyonları düşük pH değerlerinde kaliks[4]aren amin türevi taşıyıcısına bağlanmakta ve daha yüksek pH değerlerinde ise sökülmemektedir. Bu yüzden dikromat iyonlarının verimli ve etkili transportunun gerçekleşebilmesi için akseptör fazın pH değerinin donör fazın pH değerinden daha yüksek tutulması gerekmektedir (Tabakçı ve diğ., 2003, Ediz ve diğ., 2004, Memon ve diğ., 2004b, Yılmaz ve diğ., 2008, Onaç, 2013). 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. Tablodaki sonuçlar incelendiğinde pH 4'te Ligand 1 için %RF değeri 37,23 ve Ligand 2 için ise 40,85'tir. Akseptör fazın pH'sı 6 olarak alındığında pH 4'tekine benzer düşük kinetik sonuçlar elde edilmiştir. Fakat akseptör faz pH'sı 4,5-5,5 aralığı transport kinetik verilerinin en yüksek olduğu aralıktır. pH 4,5-5,5 aralığında membran faz/akseptör faz ara yüzeyindeki kompleksin en kolay dekompleksleşmeyi bu pH aralığında gerçekleştirdiği Tablo 9.5'deki transport verilerine bakıldığında açıkça görülmektedir. Elde edilen kinetik veriler ışığında Cr(VI)'nın polimer içerikli membran aracılığıyla transportunda akseptör faz pH'sının 4,5-5,5 aralığı, transport veriminin en yüksek olduğu aralıktır. Şekil 9.13'de çizilen grafikte pH'ya bağlı olarak hız sabitinin değişimi gösterilmiştir. Bu aralıktaki deney sonuçlarına bakıldığında pH 5 ile çalışıldığı zaman, pH 4,5 ile pH 5,5'a göre en iyi sonuçlara ulaşılması ilerleyen deneyler için pH 5  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$  tamponunun akseptör faz için optimum pH olduğunu göstermiştir.



Şekil 9.13 : Akseptör faz pH ile hız sabitleri değişimi

## 9.7 Donör Faz Asit Türü ve Konsantrasyonunun Etkisi

Bir önceki bölümde akseptör faz pH değerinin, donör faz pH değerinden daha yüksek tutulması gerektiğini vurgulamıştık. Donör fazda dikromat iyonları halinde bulunan Cr(VI) metal katyonunun çözeltildeki asitliğini sağlamak için kullanılan asidin asit türünün etkisini belirlemek son derece önemlidir. Bu sebeple gerçekleştirilen polimer içerikli membranlar aracılığıyla gerçekleştirilen deneylerde, donör fazdaki sulu çözeltinin asitliğinin sağlanmasında üç farklı asit türü kullanılmıştır (HCl, HNO<sub>3</sub> ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Donör fazda HCl, HNO<sub>3</sub> ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> asitlerinin derişimi 0,75 M alınırken diğer deneysel şartlarda hiçbir değişiklik yapılmamıştır. Elde edilen kinetik veriler Tablo 9.6'da sunulmaktadır.

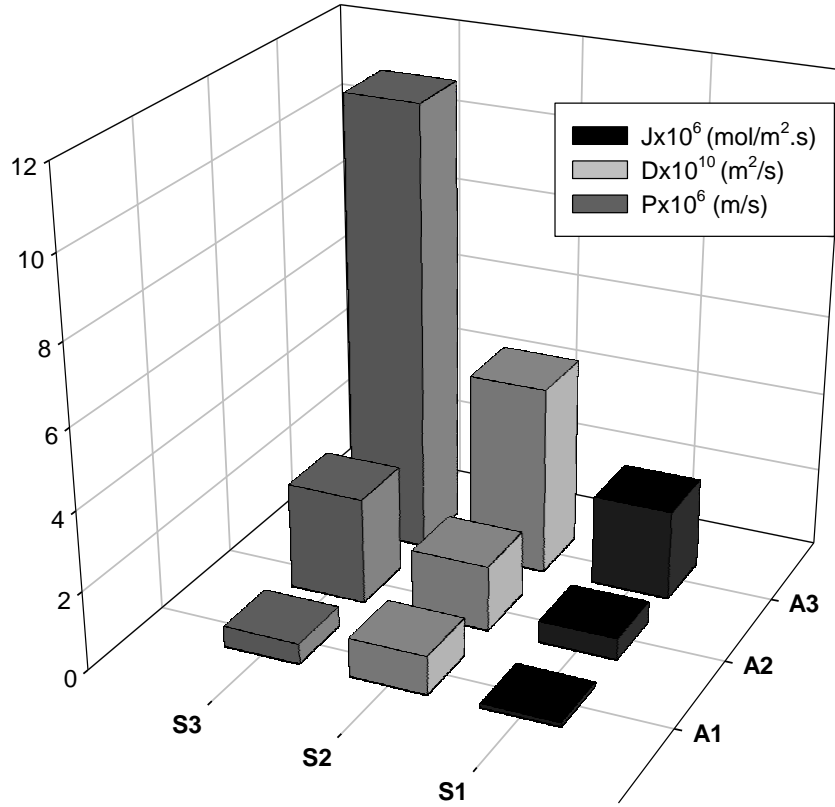
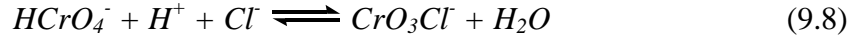
Tablo 9.6: Cr(VI) transportuna donör faz asit türü etkisi

| <i>Donör Faz</i> | <b>kx10<sup>4</sup></b>        | <b>Px10<sup>6</sup></b> | <b>Jx10<sup>6</sup></b> | <b>Dx10<sup>10</sup></b> | <b>RF(%)</b> |       |
|------------------|--------------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------|-------|
| <i>Asit Türü</i> | (s <sup>-1</sup> )             | (m/s)                   | (mol/m <sup>2</sup> .s) | (m <sup>2</sup> /s)      |              |       |
| <b>Ligand 1</b>  | HNO <sub>3</sub>               | 0,103                   | 0,510                   | 0,102                    | 0,968        | 22,15 |
|                  | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0,539                   | 2,671                   | 0,534                    | 1,642        | 68,31 |
|                  | HCl                            | 2,272                   | 11,260                  | 2,252                    | 4,759        | 99,38 |
| <b>Ligand 2</b>  | HNO <sub>3</sub>               | 0,108                   | 0,535                   | 0,107                    | 1,000        | 22,46 |
|                  | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0,406                   | 2,012                   | 0,402                    | 1,387        | 60,92 |
|                  | HCl                            | 1,700                   | 8,425                   | 1,685                    | 3,622        | 97,69 |

Donör faz: 0,75 M farklı asitlerde hazırlanmış 2x10<sup>-4</sup> M K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Membran bileşimi 1,75mL 2-NPOE/1 g CTA, 0,2 M Ligand 1-2, Akseptör faz: pH 5 asetik asit/amonyum asetat tamponu, Karıştırma hızı 500 rpm, Sıcaklık 298 °K.

Burada en önemli etki donör fazdaki kromat ile HCl ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> arasında Eşitlik 9.7 ve Eşitlik 9.8 uyarınca aşağıdaki reaksiyonlarda kompleks oluşurken, HNO<sub>3</sub> için benzer bir kompleks oluşmamaktadır (Konczyk ve diğ., 2010, Kaya ve diğ.,2013). Bu duruma paralel olarak donör fazda nitrik asidin kullanıldığı deneylerde transport verimi oldukça düşüktür. Donör fazda asit türü olarak kullanılan sülfirik asit yarıçapının hidroklorik asitten daha büyük olması, oluşan kompleksin difüzyonunu zorlaştırmaktadır. Tablo 9.6'da görüldüğü gibi, donör fazda asit türü olarak HCl kullanıldığında en iyi sonuçlar elde edilmiştir. Ayrıca Şekil 9.14'de Ligand 1 için

geçirgenlik katsayı (P), difüzyon katsayısı (D) ve akış hızı (J) değerlerine karşı çizilen grafikte asit türünün etkisi net bir şekilde görülmektedir.



Şekil 9.14 : Ligand 1 için donör fazdaki farklı asit türleri için P-D-J grafiği.  
(A1: HNO<sub>3</sub>, A2: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, A3: HCl)

En iyi transport verimine, donör fazda asit türü olarak HCl kullanıldığı zaman ulaşıldığı belirlendikten sonra kullanılacak HCl derişiminin etkisi incelenmiştir. Akseptör fazda asit türü olarak kullanılan HCl, 0,1-1 M aralığında 5 farklı derişimde kullanılmıştır. Elde edilen kinetik veriler Tablo 9.7'de gösterilmiştir. En yüksek kinetik değerlere donör fazda 0,75 M HCl kullanıldığında ulaşılmıştır. Donör faz için 0,1-1 M HCl derişim aralığının Cr(VI)'nın transportu için uygun aralık olduğu transport sonuçlarının birbirine olan yakınlığı ile belirlenmiştir. Ligand 1 için donör fazda HCl derişiminin transport prosesine etkisi Tablo 9.7'de verilmiştir. Mevcut

aralığın kullanılabilirliğinden dolayı aynı deneyler Ligand 2 için tekrarlanmayıp Ligand 1'in optimum asit derişim değeri kullanılmıştır.

Tablo 9.7: Cr(VI) transport hızına donör faz asit derişiminin etkisi

| <i>Donör Faz<br/>Asit Derişimi<br/>(M)</i> | <b>kx10<sup>4</sup></b><br>(s <sup>-1</sup> ) | <b>Px10<sup>6</sup></b><br>(m/s) | <b>Jx10<sup>6</sup></b><br>(mol/m <sup>2</sup> .s) | <b>Dx10<sup>10</sup></b><br>(m <sup>2</sup> /s) | <b>RF(%)</b> |
|--|---|----------------------------------|--|---|--------------|
| 1  | 1,928   | 9,555                            | 1,911  | 4,044   | 99,23        |
| 0,75                                       | 2,272   | 11,260                           | 2,252  | 4,759   | 99,38        |
| <b>Ligand 1</b><br>0,5                     | 2,041   | 10,115                           | 2,023  | 4,295   | 98,92        |
| 0,25                                       | 1,970   | 9,763                            | 1,953  | 4,165   | 98,46        |
| 0,1  | 1,938   | 9,605                            | 1,921  | 4,103   | 98,31        |

Donör faz: 0,1-1 M HCl'de hazırlanmış 2x10<sup>-4</sup> M K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Membran bileşimi 1,75mL 2-NPOE/1 g CTA, 0,2 M Ligand 1, Akseptör faz: pH 5 asetik asit/amonyum asetat tamponu, Karıştırma hızı 500 rpm, Sıcaklık 298 °K.

Tablo 9.7'de özetlendiği gibi, donör faz HCl derişiminin Cr(VI) transportuna etkisi 0,1 M-1 M aralığında ihmal edilebilecek boyuttadır.

### 9.8 Karıştırma Hızı Etkisi

Gerçekleştirilen polimer içerikli membran çalışmalarında kaliks[4]aren amin türevi taşıyıcıları için üç farklı karıştırma hızında (300, 400, 500 rpm) Cr(VI) metal kationununun transport deneyleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kinetik veriler Tablo 9.8'de verilmiştir.

Tablo 9.8: Cr(VI) transportuna karıştırma hızı etkisi

|                 | <i>Karıştırma Hızı</i><br>(rpm) | $k \times 10^4$<br>(s <sup>-1</sup> ) | $P \times 10^6$<br>(m/s) | $J \times 10^6$<br>(mol/m <sup>2</sup> .s) | $D \times 10^{10}$<br>(m <sup>2</sup> /s) | RF(%) |
|-----------------|---------------------------------|---------------------------------------|--------------------------|--|---|-------|
| <b>Ligand 1</b> | 300                             | 1,244                                 | 6,165                    | 1,233                                      | 2,750                                     | 94,15 |
|                 | 400                             | 1,393                                 | 6,904                    | 1,381                                      | 3,057                                     | 94,85 |
|                 | 500                             | 2,272                                 | 11,260                   | 2,252                                      | 4,759                                     | 99,38 |
| <b>Ligand 2</b> | 300                             | 0,986                                 | 4,886                    | 0,977                                      | 2,328                                     | 88,15 |
|                 | 400                             | 1,204                                 | 5,967                    | 1,193                                      | 2,715                                     | 92,31 |
|                 | 500                             | 1,700                                 | 8,425                    | 1,685                                      | 3,622                                     | 97,69 |

Donör faz: 0,75 M HCl'de hazırlanmış  $2 \times 10^{-4}$  M  $K_2Cr_2O_7$ , Membran bileşimi 1,75mL 2-NPOE/1 g CTA, 0,2 M Ligand 1-2, Akseptör faz: pH 5 asetik asit/amonyum asetat tamponu, Karıştırma hızı 300-500 rpm, Sıcaklık 298 °K.

Tablo 9.8'de görüldüğü gibi hız sabiti (k), akış hızı (J), membran geçirgenlik katsayısı (P) ve difüzyon katsayısı (D) değerleri karıştırma hızının artmasıyla doğru orantılı olarak artmaktadır. Tablo 9.8'deki k, P ve J değerlerine bağlı olarak en yüksek transport verimi 500 rpm karıştırma hızında gerçekleşmiştir. Bu sonuçlar 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 her iki taşıyıcımız için optimum karıştırma hızı 500 rpm olarak belirlenmiştir.

### 9.9 Donör Faz Kromat Derişiminin Etkisi

Cr(VI)'nın farklı derişimlerinin transport hızına olan etkisini incelemek amacıyla Ligand 1 ile donör fazda  $0,5-4 \cdot 10^{-4}$  M olmak üzere 5 farklı ( $0,5 \cdot 10^{-4}$ ,  $1 \cdot 10^{-4}$ ,  $2 \cdot 10^{-4}$ ,  $3 \cdot 10^{-4}$ ,  $4 \cdot 10^{-4}$ ) konsantrasyon aralığında çalışılmıştır. Burada gerçekleştirilen çalışmanın amacı membran kapasitesini belirlemektir. Elde edilen transport verileri



Tablo 9.9'da verilmektedir. Polimer içerikli membran transport deneyleri sonucunda donör fazda kromat derişimi  $2.10^{-4}$  M'a kadar kinetik verilerde artış gözlenirken, bu değerden sonra ise düşüş gözlenmektedir. Taşıyıcı olarak Ligand 1 kullanılarak elde edilen kinetik verilerden yola çıkarak, aynı deneysel parametreler ligand 2 için de uygulanmıştır. Ligand 2 için gerçekleştirilen transport deneylerinde üç farklı Cr(VI) derişiminde çalışılmıştır. Tablo 9.9'daki kinetik veriler incelendiğinde Ligand 1'e paralel sonuçlar elde edilerek transport veriminin maksimum değerine donör fazdaki kromat derişimi  $2.10^{-4}$  M olduğunda ulaşılmıştır. Hazırlanan kaliks[4]aren amin türevi taşıyıcılarının her ikisinde de Cr(VI) metal katyonu için membran kapasitesi  $2.10^{-4}$  M olarak belirlenmiştir. Membran kapasitesinin yani  $2.10^{-4}$  M değerinin üzerine çıkıldığında Tablo 9.9'daki değerlerden de anlaşılacağı üzere transport veriminin düştüğü gözlenmiştir. Polimerik membran yapısında bulunan taşıyıcının Cr(VI) metal katyonunun taşınmasında taşıyabileceği optimum seviyenin üzerine çıkıldığında, donör fazda bulunan Cr(VI) miktarının fazlasını taşıyıcı, akseptör faza geçirememekte yani membran kapasitesi aşıldığından transport üzerinde olumsuz bir etki oluşturmaktadır.

Tablo 9.9: Donör Faz Dikromat Derişiminin Cr(VI) transportuna etkisi

|                 | <i>Dikromat Derişimi</i><br>(M) | $k \times 10^4$<br>( $s^{-1}$ ) | $P \times 10^6$<br>(m/s) | $J \times 10^6$<br>(mol/m <sup>2</sup> .s) | $D \times 10^{10}$<br>(m <sup>2</sup> /s) | RF(%) |
|-----------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------|--|---|-------|
| <b>Ligand 1</b> | $0,5 \times 10^{-4}$            | 1,607                           | 7,964                    | 0,398                                      | 3,473                                     | 96,31 |
|                 | $1 \times 10^{-4}$              | 1,749                           | 8,668                    | 0,867                                      | 3,762                                     | 96,77 |
|                 | $2 \times 10^{-4}$              | 2,272                           | 11,260                   | 2,252                                      | 4,759                                     | 99,38 |
|                 | $3 \times 10^{-4}$              | 1,301                           | 6,448                    | 1,934                                      | 2,902                                     | 93,33 |
| <b>Ligand 2</b> | $0,5 \times 10^{-4}$            | 0,237                           | 1,224                    | 0,061                                      | 1,068                                     | 48,12 |
|                 | $1 \times 10^{-4}$              | 0,532                           | 2,636                    | 0,263                                      | 1,628                                     | 68,00 |
|                 | $2 \times 10^{-4}$              | 1,700                           | 8,425                    | 1,685                                      | 3,622                                     | 97,69 |
|                 | $3 \times 10^{-4}$              | 1,117                           | 5,536                    | 1,661                                      | 2,543                                     | 91,44 |

Donör faz: 0,75 M HCl'de hazırlanmış  $0,5-4 \times 10^{-4}$  M  $K_2Cr_2O_7$ , Membran bileşimi 1,75mL 2-NPOE/1 g CTA, 0,2 M Ligand 1-2, Akseptör faz: pH 5 asetik asit/amonyum asetat tamponu, Karıştırma hızı 300-500 rpm, Sıcaklık 298 °K.

## 9.10 Membran Kalınlığının Etkisi

Polimer içerikli membranlar yoluyla gerçekleştirilen Cr(VI) metal katyonunun taşınım çalışmalarında membran kalınlığının transport verimliliğine etkisini oldukça önemlidir ve bu sebeple gerçekleştirdiğimiz deneysel çalışmalarda polimerik destek maddesi olarak kullanılan CTA'nın beş farklı miktarı alınmış ve diğer bütün şartlar sabit tutulmuştur. Bu deneylerden elde edilen sonuçlar Tablo 9.10'da verilmiştir. Membran kalınlığı arttıkça oluşan kompleksin katedeceği yol artacağından kalınlıkla birlikte transport değerlerinde azalma görülmektedir. Bu sebeple transport çalışmalarında nispeten daha ince membranlar sentezleyerek donör faz/membran faz arayüzeyinde oluşan kompleksin akseptör faza daha çabuk ulaşabilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla hazırlanan membran kalınlığını ortalama 42 µm olarak belirleyerek diğer transport deneylerinde de bu kalınlık optimum olarak kabul edilmiştir.

Tablo 9.10: Membran kalınlığının Cr(VI) taşınımına etkisi

|                 | <i>Membran kalınlığı (µm)</i> | $k \times 10^4$<br>(s <sup>-1</sup> ) | $P \times 10^6$<br>(m/s) | $J \times 10^6$<br>(mol/m <sup>2</sup> .s) | $D \times 10^{10}$<br>(m <sup>2</sup> /s) | RF(%) |
|-----------------|-------------------------------|---------------------------------------|--------------------------|--|---|-------|
| <b>Ligand 1</b> | 42                            | 2,272                                 | 11,260                   | 2,252                                      | 4,759                                     | 99,38 |
|                 | 48                            | 2,162                                 | 10,715                   | 2,143                                      | 5,187                                     | 99,15 |
|                 | 54                            | 2,020                                 | 10,011                   | 2,002                                      | 5,473                                     | 98,77 |
|                 | 60                            | 1,943                                 | 9,629                    | 1,926                                      | 5,859                                     | 98,61 |
|                 | 66                            | 1,867                                 | 9,253                    | 1,850                                      | 6,222                                     | 98,15 |
| <b>Ligand 2</b> | 42                            | 1,700                                 | 8,425                    | 1,685                                      | 3,622                                     | 97,69 |
|                 | 48                            | 1,555                                 | 7,706                    | 1,541                                      | 3,808                                     | 97,15 |
|                 | 54                            | 1,319                                 | 6,537                    | 1,307                                      | 3,736                                     | 94,46 |
|                 | 60                            | 1,184                                 | 5,868                    | 1,174                                      | 3,795                                     | 92,77 |
|                 | 66                            | 1,009                                 | 5,000                    | 1,000                                      | 3,750                                     | 88,00 |

Donör faz: 0,75 M HCl'de hazırlanmış  $2 \times 10^{-4}$  M K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Membran bileşimi 1,75mL 2-NPOE/1 g CTA, 0,2 M Ligand 1-2, Akseptör faz: pH 5 asetik asit/amonyum asetat tamponu, Karıştırma hızı 300-500 rpm, Sıcaklık 298 °K.

### 9.11 Membran Kararlılığı

Polimer içerikli membranlar yoluyla gerçekleştirilen transport çalışmalarında sentezlenen membranın dayanıklılığı incelenmiştir. SLM'nin sınırlı kullanımının en önemli nedeni endüstriyel alanda membran kararlılığının ve ömrünün ticari uygulamalar için düşük olmasıdır. SLM'nin bu dezavantajı, birçok araştırmacının PIM'in kararlılık çalışmaları üzerine ilgi odağı olmasının sebebidir. SLM'de kapiler etki veya yüzey gerilimi, destekleyici gözeneklere membran sıvısının dağılımından sorumludur. Bunun aksine, PIM'de taşıyıcı, plastikleştirici ve temel polimer membrana homojen ince bir film içinde iyi bir şekilde bağlanmıştır. Taşıyıcı, plastikleştirici ve temel membran yapısı arasında kovalent bağ yoktur ve büyük olasılıkla bunların hidrofobik kuvvetler gibi (Wander waals veya hidrojen bağları) ikincil bağlanma birimi ile birbirine bağlıdırlar. Bu ikincil kuvvetler kapiler kuvvetlerden veya yüzey geriliminden daha güçlüdürler. Sonuç olarak PIM çalışmalarında açıkça kanıtlandığı gibi, PIM'ler SLM'den önemli ölçüde daha kararlıdırlar.

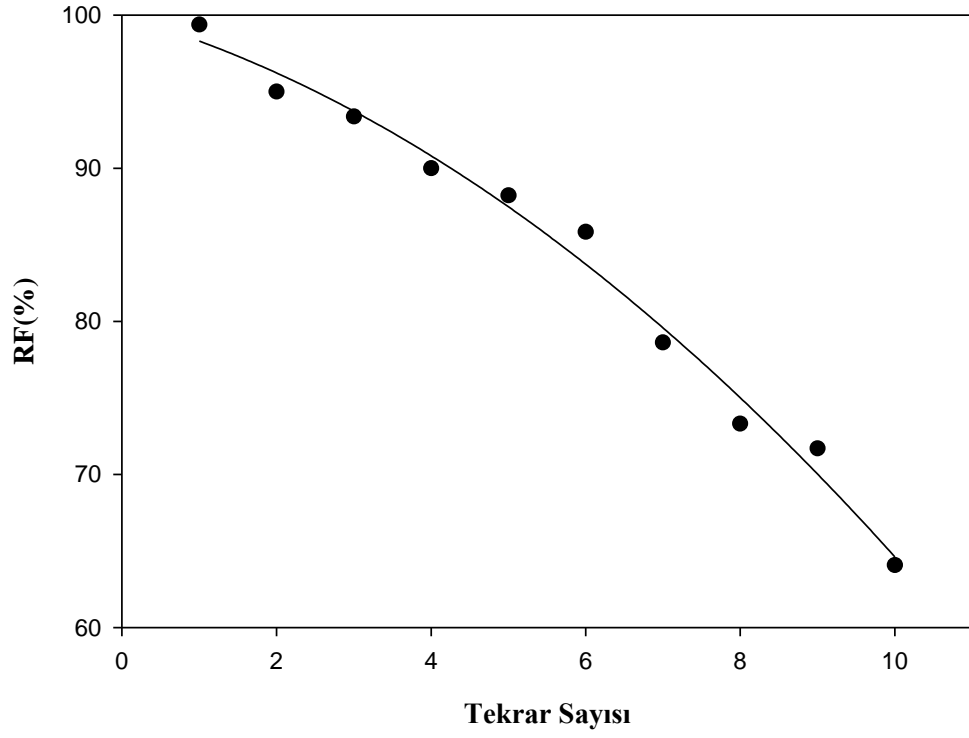
Bu nedenle kaliks[4]aren amin türevi taşıyıcıları kullanarak PIM yoluyla Cr(VI) metal katyonunun transport çalışmalarında sentezlediğimiz polimerik membranın dayanıklılığını araştırdık. Optimum şartların hiç biri değiştirilmeksizin sentezlediğimiz membran ile Cr(VI) metal katyonu transport deneylerini 10 defa tekrarlandı. Elde edilen bulgular Tablo 9.11'de verilmiştir.

Tablo 9.11: Membranın tekrar kullanılabilirliği

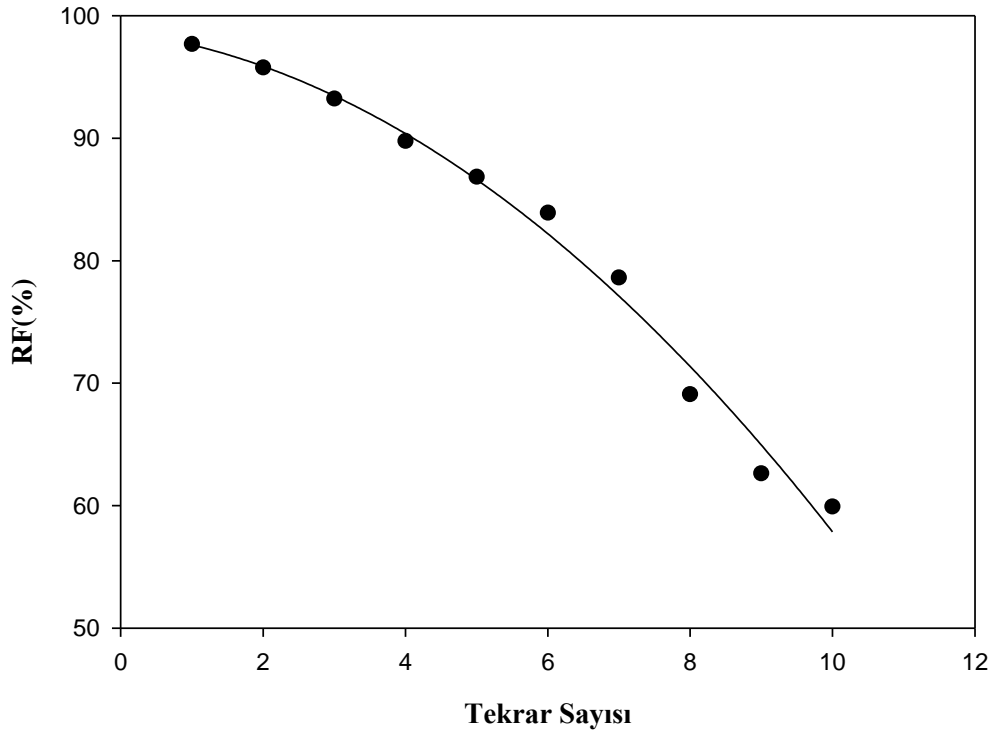
| <i>Tekrar Sayısı</i> | <b>Ligand 1</b>                               |              | <b>Ligand 2</b>                               |              |
|----------------------|---|--------------|---|--------------|
|                      | <b>kx10<sup>4</sup></b><br>(s <sup>-1</sup> ) | <b>RF(%)</b> | <b>kx10<sup>4</sup></b><br>(s <sup>-1</sup> ) | <b>RF(%)</b> |
| 1                    | 2,272   | 99,38        | 1,700   | 97,69        |
| 2                    | 2,012   | 95,00        | 1,502   | 95,77        |
| 3                    | 1,871   | 93,38        | 1,320   | 93,23        |
| 4                    | 1,597   | 90,00        | 1,158   | 89,77        |
| 5                    | 1,501   | 88,23        | 1,024   | 86,85        |
| 6                    | 1,370   | 85,85        | 0,917   | 83,92        |
| 7                    | 1,070   | 78,62        | 0,752   | 78,62        |
| 8                    | 0,887   | 73,31        | 0,574   | 69,08        |
| 9                    | 0,797   | 71,69        | 0,476   | 62,62        |
| 10                   | 0,681   | 64,07        | 0,440   | 59,92        |

Tablo 9.11'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 %80'lerin üzerinde olması sentezlenen membranların çok dayanıklı, uzun ömürlü ve tekrar kullanılabilir olduğunun kanıtıdır. Bu durum Ligand 1 ve Ligand 2 için çizilen Şekil 9.15 ve Şekil 9.16'deki deney tekrar sayısı-RF grafiğinde açık bir şekilde görülmektedir.

Mevcut literatür çalışmalarına bakıldığında polimer içerikli membran yöntemi ile hazırlanan membranlar, destekli sıvı membranlarda kullanılan polimerik membranlara göre çok daha dayanıklı ve aynı zamanda ayırma yöntemlerinde uzun süre kullanımı sebebiyle oldukça ekonomiktir (Nghiem ve diğ., 2006). Gerçekleştirdiğimiz polimer içerikli membran yöntemi ile elde ettiğimiz deneysel sonuçlar literatürdeki sonuçlarla uyum içindedir.



Şekil 9.15: Ligand 1 için tekrar sayısına karşı RF(%) grafiği

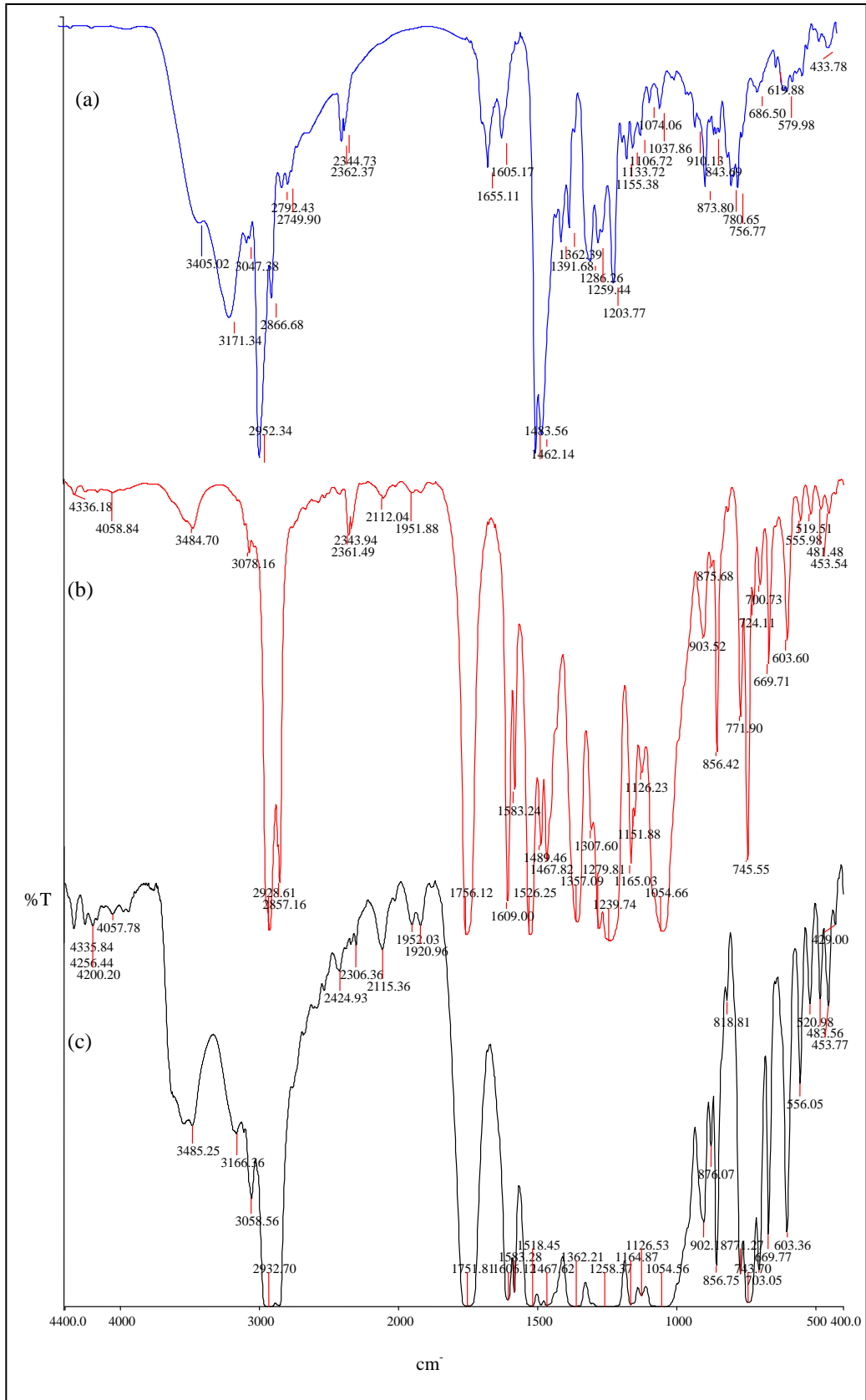


Şekil 9.16: Ligand 2 için tekrar sayısına karşı RF(%) grafiği

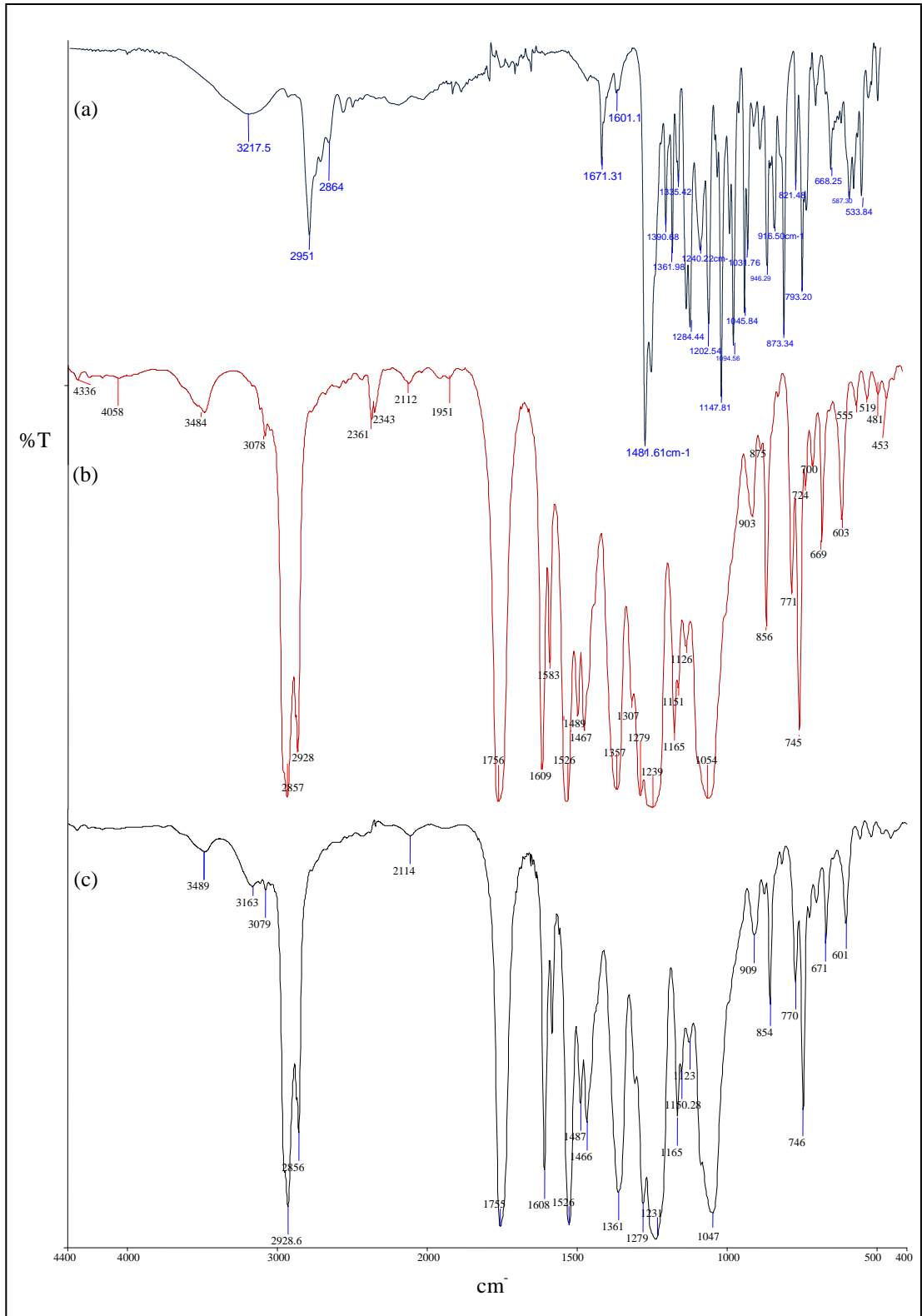
## 9.12 Yüzey Morfolojisi

Polimer içerikli membran yapısını aydınlatmak amacıyla Infrared Spektroskopisi (FT-IR), Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve temas açısı (contact angle) ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Membran yapısının aydınlatılması için kullanılan ilk yöntem ise FT-IR'dır. Kararlı bir membranda herhangi bir moleküler arası kovalent bağ olmayıp, membranın yapısını moleküller arası kuvvetler belirlemektedir. Şekil 9.17'de sırası ile Ligand 1 (a), CTA+2-NPOE (b) ve CTA+2-NPOE+Ligand 1'in (c) FT-IR spektrumları yer almaktadır. Şekil 9.18'de ise Ligand 2 (a), CTA+2-NPOE (b) ve CTA+2-NPOE+Ligand 2'nin (c) FT-IR spektrumları yer almaktadır.



Şekil 9.17 : (a) Ligand 1, (b) CTA+2-NPOE, (c) CTA+2-NPOE+Ligand 1 için FT-IR spektrumları



Şekil 9.18 : (a) Ligand 2, (b) CTA+2-NPOE, (c) CTA+2- NPOE+Ligand 2 için FT-IR spektrumları



Tablo 9.12'de polimer içerikli membranlar yoluyla gerçekleştirilen transport çalışmalarında kullanılan taşıyıcı ligandların (Ligand 1 ve Ligand 2) ve membranların yapılarının aydınlatılması için kullanılan FT-IR spektrumlarından elde edilen pik değerleri ve bunlara karşılık gelen fonksiyonel gruplar yer almaktadır.

Tablo 9.12: FT-IR spektrumundan elde edilen fonksiyonel gruplar ve pik değerleri

| Membran              | Pik Değerleri (cm <sup>-1</sup> ) | Fonksiyonel Grup |
|----------------------|-----------------------------------|------------------|
| Ligand 1             | 3171                              | O-H              |
|                      | 2952-2866                         | C-H (Alifatik)   |
|                      | 1655-1605                         | C=C (Aromatik)   |
|                      | 1462-1362                         | C-N              |
| Ligand 2             | 3217                              | O-H              |
|                      | 2951-2864                         | C-H (Alifatik)   |
|                      | 1671-1601                         | C=C (Aromatik)   |
|                      | 1481-1361                         | C-N              |
| CTA+2NPOE            | 1147                              | C-O              |
|                      | 2928-2857                         | C-H (Alifatik)   |
|                      | 1756                              | C=O              |
|                      | 1526                              | NO <sub>2</sub>  |
|                      | 1357                              | C-N              |
|                      | 1609-1583                         | C=C (Aromatik)   |
| CTA+2NPOE + Ligand 1 | 1054                              | C-O              |
|                      | 3485                              | O-H              |
|                      | 2932                              | C-H (Alifatik)   |
|                      | 3166-3058                         | C-H (Aromatik)   |
|                      | 1751                              | C=O              |
|                      | 1606                              | C=C (Aromatik)   |
| CTA+2NPOE + Ligand 2 | 1467-1362                         | C-N              |
|                      | 3489                              | O-H              |
|                      | 3163-3079                         | C-H (Aromatik)   |
|                      | 2928-2856                         | C-H (Alifatik)   |
|                      | 1755                              | C=O              |
|                      | 1608                              | C=C (Aromatik)   |
|                      | 1526                              | NO <sub>2</sub>  |
|                      | 1466-1361                         | C-N              |
| 1279-1047            | C-O                               |                  |

Tablo 9.12 ve Şekil 9.17'ye bakıldığında Ligand 1'in yapısında bulunan C-N, C=C, C-H (Alifatik), ve O-H gruplarının varlığı FT-IR spektrumlarında açıkça görülmektedir. Şekil 9.17 (c)'ye bakıldığında (CTA+2NPOE + Ligand 1) hem Ligand 1 taşıyıcısı hem de boş membran için (CTA+2NPOE) spesifik olan fonksiyonel grupların varlığı net bir şekilde görülmektedir. Şekil 9.16 (a)'da 3171'de yer alan pik

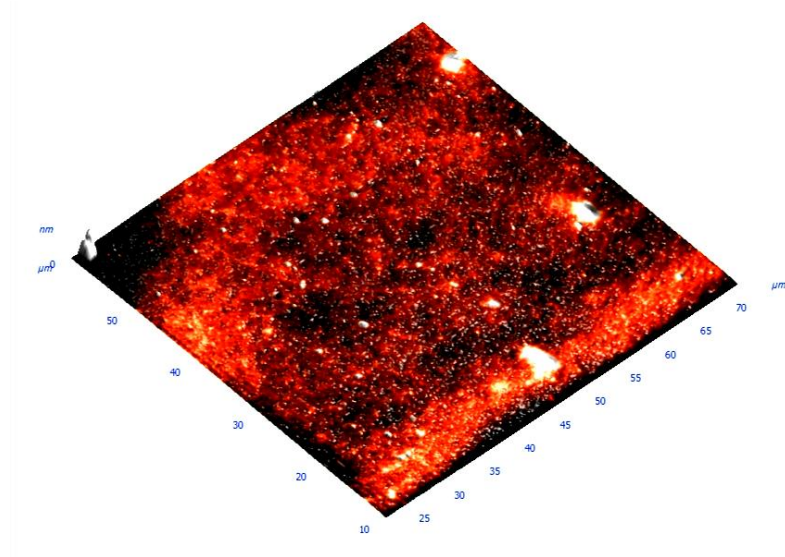
Ligand 1 taşıyıcısında bulunan O-H gruplarının varlığını gösterirken Şekil 9.17 (c)'de bu pikin deforme olduğu görülmektedir. Bu Ligand 1 taşıyıcısının CTA+2NPOE'ye O-H grupları üzerinden bağlandığını göstermektedir.

Tablo 9.12 ve Şekil 9.18'e bakıldığında Ligand 2'nin yapısında bulunan C-N, C=C, C-H (Alifatik), C-O ve O-H gruplarının varlığı FT-IR spektrumlarında açıkça görülmektedir. Şekil 9.17 (a)'ya ait olan (Ligand 2) FT-IR spektrumlarında parmak izi bölgesindeki pik alanları daha küçük iken Şekil 9.18 (c)'de (CTA+2NPOE + Ligand 2) tüm fonksiyonel gruplara ait piklerin dolgun ve kuvvetli olması Ligand 2 taşıyıcısı ile CTA + 2-NPOE arasında iyi bir bağlanmanın olduğunu kanıtlamaktadır.

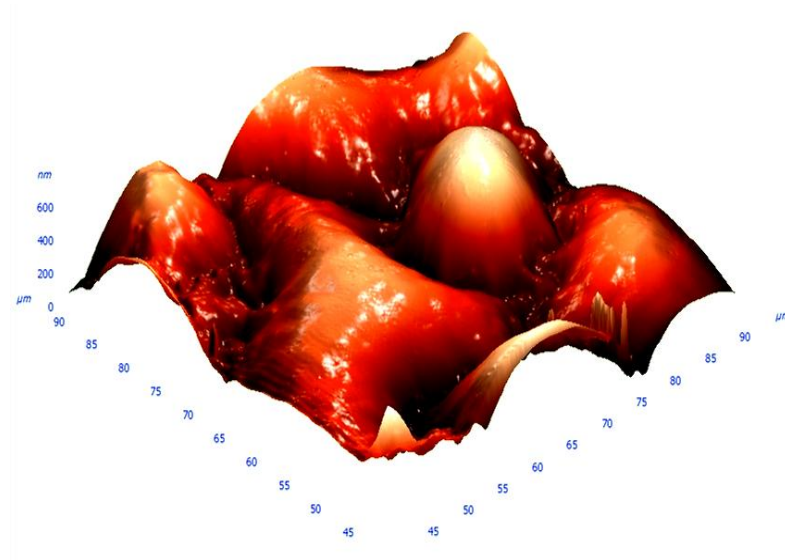
Polimer içerikli membranlar yoluyla gerçekleştirilen Cr(VI) metal katyonunun taşınması deneylerinde kullanılan CTA, 2-NPOE, Ligand 1 ve Ligand 2 bileşenlerinin yapılarında Tablo 9.12'de de açıkça görülebileceği üzere benzer fonksiyonel gruplar yer almaktadır. Benzer fonksiyonel grupların varlığı, membran yapısının aydınlatılması amacı ile kullanılan yüzey karakterizasyon yöntemi olan FT-IR spektroskopisi kullanımını sınırlandırmaktadır. Bu amaçla diğer yüzey karakterizasyon teknikleri olan AFM, SEM ve temas açısı yöntemlerine başvurulmuştur.

Yüzey karakterizasyon çalışmalarında membran yüzeyinin fotoğrafının çekildiği AFM en çok kullanılan ve net sonuçların elde edildiği bir yöntemdir. Bu sebeple Ligand 1 ve Ligand 2 kullanılarak optimum şartlarda hazırlanan polimer içerikli membranların yüzey fotoğrafları AFM kullanılarak çekilmiştir.

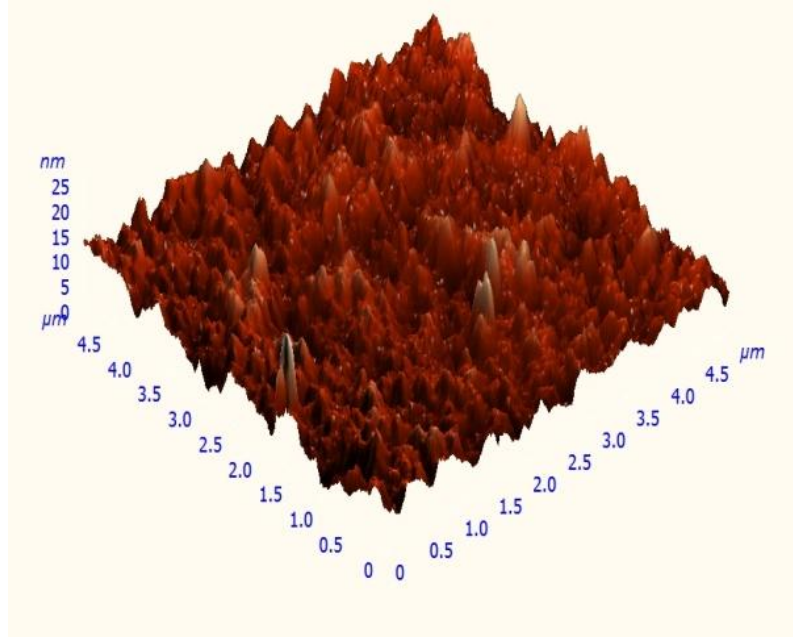
Polimer içerikli membran boyunca taşıma işini gerçekleştiren kaliks[4]aren türevlerinin membran yüzeyinde meydana getirdiği farklılaşmayı görebilmek için öncelikli olarak taşıyıcı olarak kullanılan Ligand 1 ve Ligand 2 eklenmeksizin optimum kompozit bileşiminde membran oluşturulmuştur. Şekil 9.19'da kaliks[4]aren türevleri eklenmeden oluşturulan CTA+2-NPOE polimerik membranın AFM görüntüleri verilmiştir. Şekil 9.20 ve Şekil 9.21'de ise sırasıyla; Ligand 1 kaliks[4]aren taşıyıcısı ilave edilerek oluşturulan Ligand 1 + CTA + 2-NPOE ve Ligand 2 kaliks[4]aren taşıyıcısı ilave edilerek oluşturulan Ligand 2 + CTA + 2-NPOE polimerik membranların AFM görüntüleri yer almaktadır.



Şekil 9.19 : CTA+2-NPOE polimerik membranın AFM görüntüsü



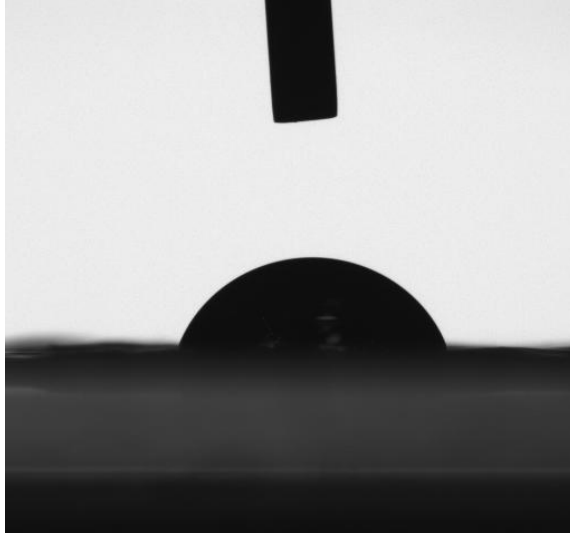
Şekil 9.20 : Ligand 1+CTA+2-NPOE membranının AFM görüntüsü



Şekil 9.21 : Ligand 2+CTA+2-NPOE membranının AFM görüntüsü

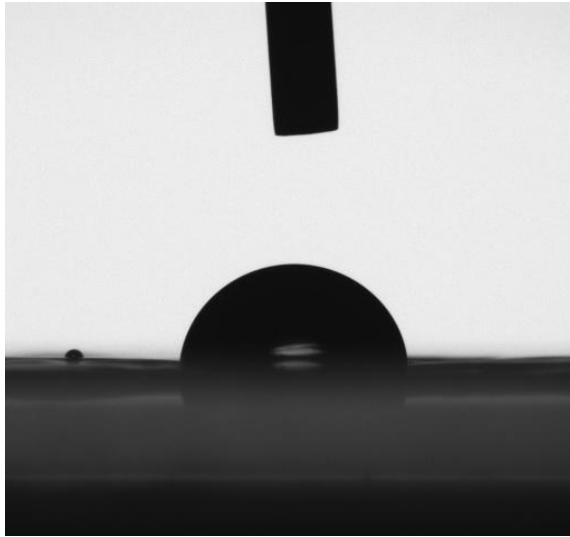
Şekil 9.19'da verilen CTA+2-NPOE polimerik membranının AFM görüntülerinden anlaşılacağı üzere, dikey profildeki gölge yoğunluklarında parlak bölgeler en yüksek noktaları, koyu renkli bölgeler ise gözenekleri göstermektedir. Taşıyıcı bulunmayan CTA+2-NPOE membranı gözeneksizdir ve çözücü buharlaşma hızının farklı olmasından dolayı yüzeydeki pürüzlülük yok denecek kadar azdır (Tor ve diğ., 2009, Cotton ve Wilkonson, 1988, Kozlowski ve Walkowiak, 2005). Kaliks[4]aren türevi taşıyıcısının ilave edilmesiyle polimerik membran yüzeyler arasındaki farklılık oldukça belirgindir. Şekil 9.20 ve Şekil 9.21'deki taşıyıcı bulunan AFM görüntülerinde gözenekler ve dolayısıyla pürüzlülük artmaktadır. Bu olayı AFM cihazının vermiş olduğu pürüzlülük (Ra) sayısal değerlerini de doğrulamaktadır. Ligand 1 ve Ligand 2 taşıyıcıları bağlanmadan önceki CTA+2-NPOE membranının Ra değeri 2.722 nm iken Ligand 1 taşıyıcısı bağlandıktan sonra oluşturulan CTA+2-NPOE+ Ligand 1 membranının Ra değeri 104,301 nm, Ligand 2 taşıyıcısı bağlandıktan sonra oluşturulan CTA+2-NPOE+ Ligand 2 membranının Ra değeri ise 25,74'dir. Bu farklılıklar CTA+2-NPOE membranına kaliks[4]aren türevi taşıyıcılarının (Ligand 1 ve Ligand 2) bağlanmasından kaynaklanmaktadır.

Ayrıca, membran yüzeyinin hidrofilik olup olmadığını incelemek amacıyla temas açısı ölçüm deneyleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 9.22'de CTA+2-NPOE kör membranının Şekil 9.23 ve Şekil 9.24'de ise CTA+2-NPOE+kaliks[4]aren türevi taşıyıcıları içeren polimerik membranların temas açısı görüntüleri verilmiştir.

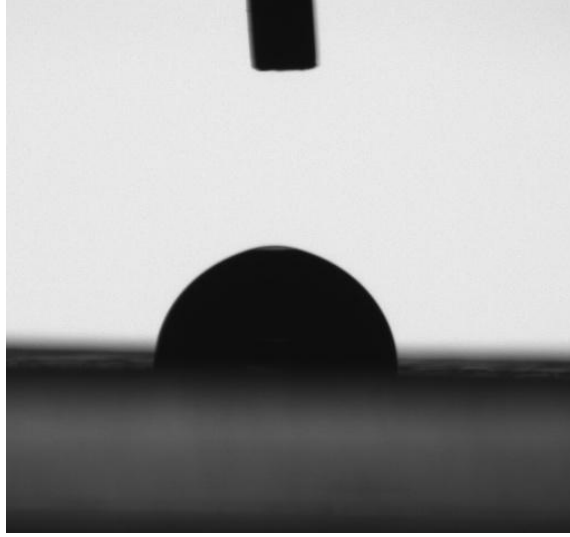


Şekil 9.22 : CTA+2-NPOE membranına ait temas açısı görüntüsü.

CTA+2-NPOE ve CTA+2-NPOE+kaliks[4]aren türevi taşıyıcılı her bir membranının üzerine 3,5  $\mu\text{L}$  ultra saf su eklenerek temas yüzey açıları derece ( $^{\circ}$ ) olarak ölçülmüştür. CTA+2-NPOE membranı için  $(65,41\pm 2)^{\circ}$  ve CTA+2-NPOE+Ligand 1 kaliks[4]aren türevi taşıyıcılı membran için  $(83,44\pm 3)^{\circ}$  iken CTA+2-NPOE+Ligand 2 kaliks[4]aren türevi taşıyıcılı membran için ise  $(82,11\pm 3)^{\circ}$  dir. Eğer katı yüzey hidrofobik ise temas açısı  $90^{\circ}$  den daha büyüktür (Förch ve diğ., 2009).



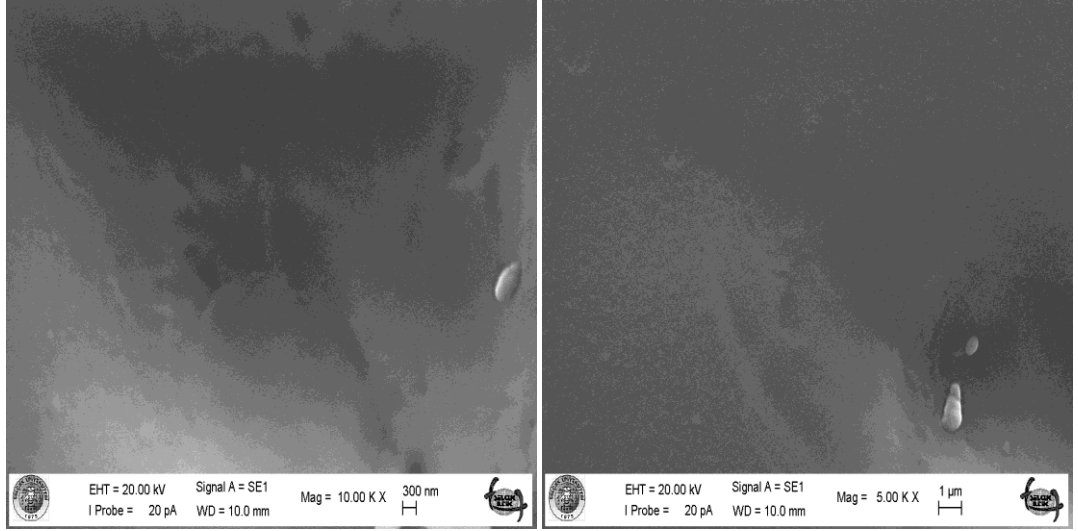
Şekil 9.23 : CTA+2-NPOE+Ligand 1 membranına ait temas açısı görüntüsü



Şekil 9.24 : CTA+2-NPOE+Ligand 2 membranına ait temas açısı görüntüsü

Taşıyıcı bağlanmasıyla oluşturulan polimer içerikli membranların bu değerleri ortalama  $(83)^\circ$  ölçüldüğünden membran bileşiminin hidrofobik yapıya yakın özellikte olduklarını göstermektedir. Sentezlediğimiz polimer içerikli membranları hidrofobik yapıya yakın olması membranı kararlılığını oldukça artırmaktadır. Bu sonuç bir önceki bölümde (9.11) verilen PIM'lerin kararlılık deneyleri sonuçlarını doğrulamaktadır.

Polimer içerikli membran yapısının aydınlatılması amacı ile diğer bir yüzey karakterizasyon yöntemi olan Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Şekil 9.25'de optimum şartlarda hazırlanan boş membran kompozitine (CTA+2-NPOE) ait 300 nm ve 1  $\mu$ m boyutlarında çekilen SEM fotoğrafları yer almaktadır. Taşıyıcı (Ligand 1 ve Ligand 2) ilavesi olmaksızın çekilen yüzey fotoğraflarında membran yüzeyinin homojen ve pürüzsüz bir yüzeye sahip olduğu net bir şekilde görülmektedir.

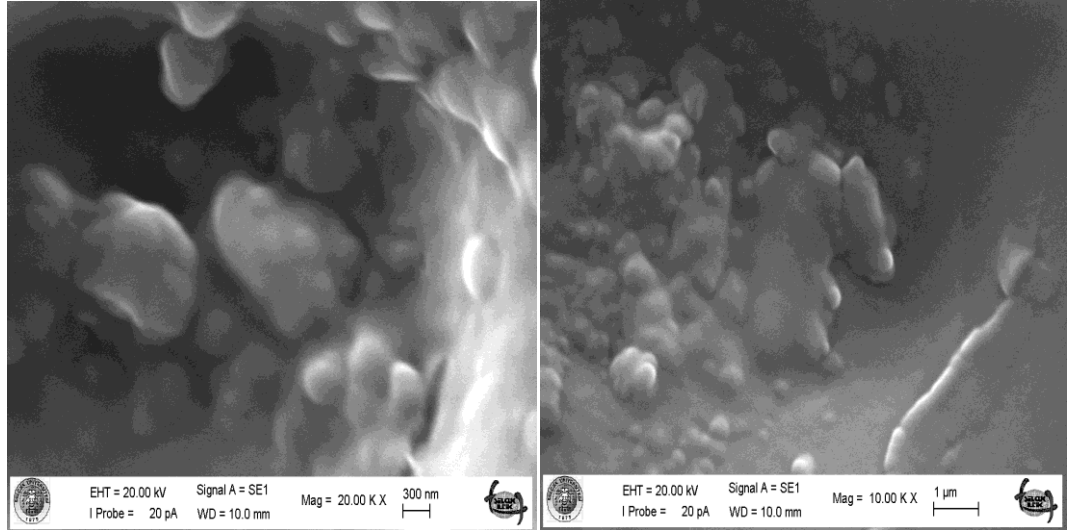


(a)

(b)

Şekil 9.25 : Boş membrana (CTA+2-NPOE) ait SEM fotoğrafları  
(a) 300 nm (b) 1 µm

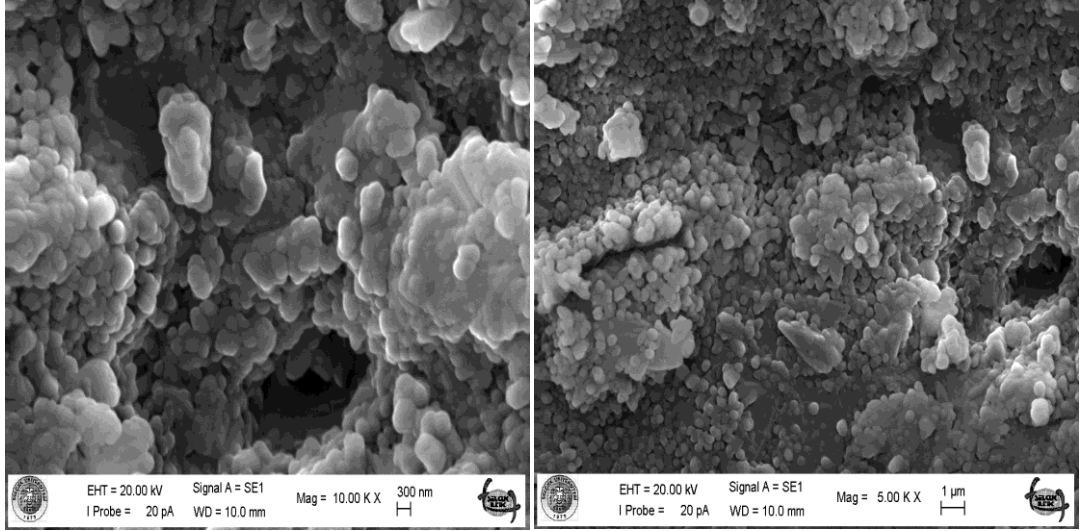
Polimer içerikli membran boyunca taşıma işini yapan Ligand 1 ve Ligand 2'nin membran yüzeyinde meydana getirdiği farklılığı görebilmek için Şekil 9.26 ve Şekil 9.27'de membran kompozitine (CTA+2-NPOE) taşıyıcı (Ligand 1 ve Ligand 2) ilave edildikten sonra optimum şartlarda hazırlanan membranların SEM fotoğrafları yer almaktadır.



(a)

(b)

Şekil 9.26 : CTA+2-NPOE+Ligand 1 membranına ait SEM fotoğrafları  
(a) 300 nm (b) 1 µm



(a)

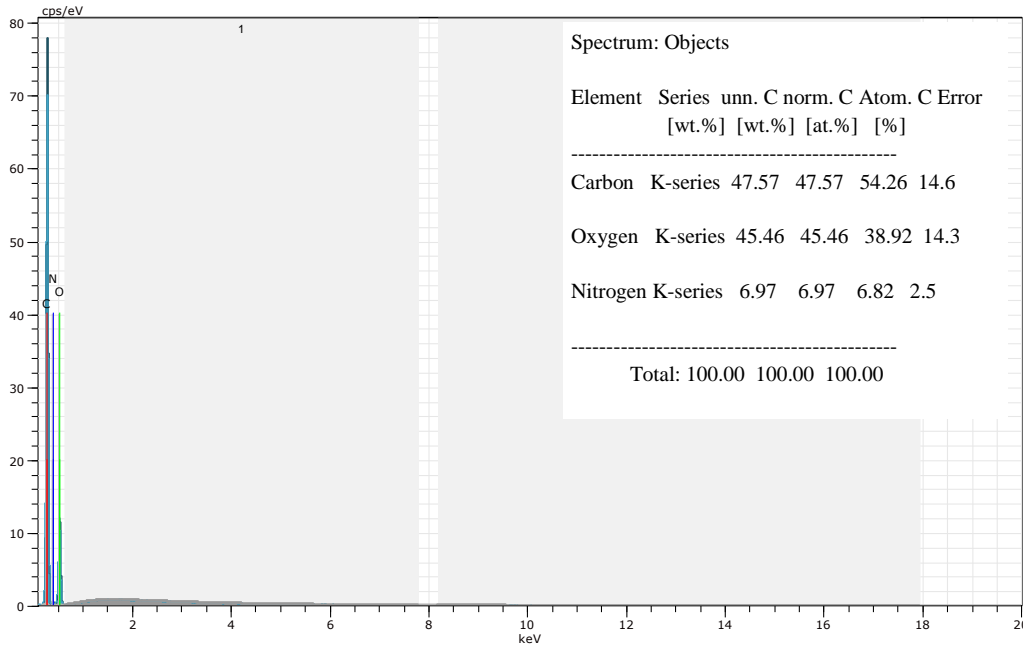
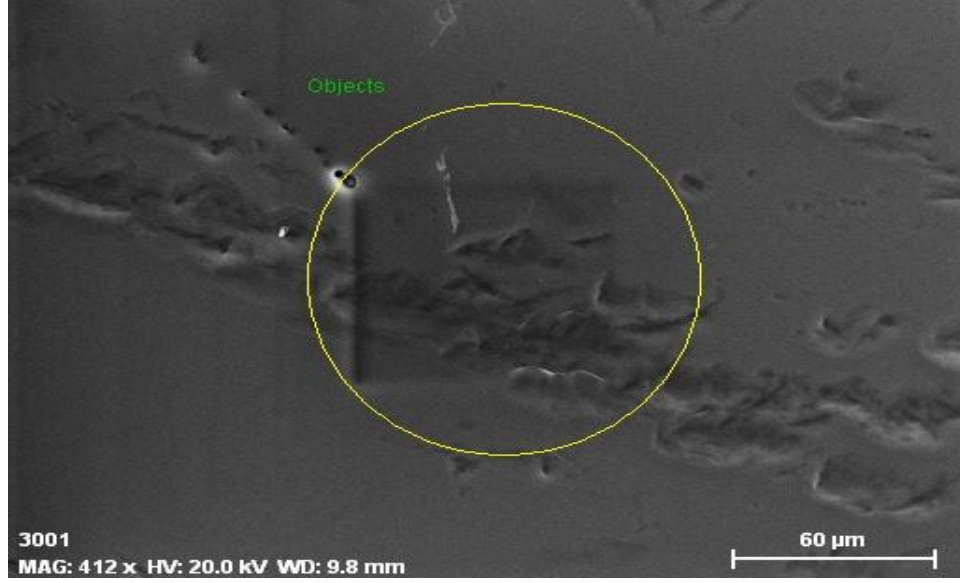
(b)

Şekil 9.27: CTA+2-NPOE+Ligand 2 membranına ait SEM fotoğrafları  
(a) 300 nm (b) 1 µm

Boş membran (CTA+2-NPOE) kompozitine ait SEM görüntüleri ile taşıyıcı ilave edildikten sonra optimum şartlarda hazırlanan membran kompozitinin SEM görüntüleri karşılaştırıldığında yüzeyler arasındaki farklılık açıkça görülmektedir. Taşıyıcı ilave edilmeden çekilen SEM görüntülerinde membran kompozit yüzeyi pürüzsüz iken taşıyıcı ilavesiyle yüzey pürüzlüğü artmış olup, bu farklılık, taşıyıcının membrana bağlandığı yüzeyde meydana gelen moleküler dallanma ile açıklanabilir.

SEM görüntülerinin elde edildiği çalışmaların diğer bir önemli avantajı ise hazırlanan membran kompozit yüzeyinin belirli bir kesitinde elementel bileşim analizinin elde edilebilmesidir. Membran yapısında bulunan bileşenlerin elementel yüzdelerinin bilinmesi ve yapının daha da aydınlatılması için SEM-EDX yöntemi kullanılmıştır. Bu amaçla Şekil 9.28'de boş membrana (CTA+2-NPOE) ait SEM-EDX grafik ve analiz sonuçları yer almaktadır.

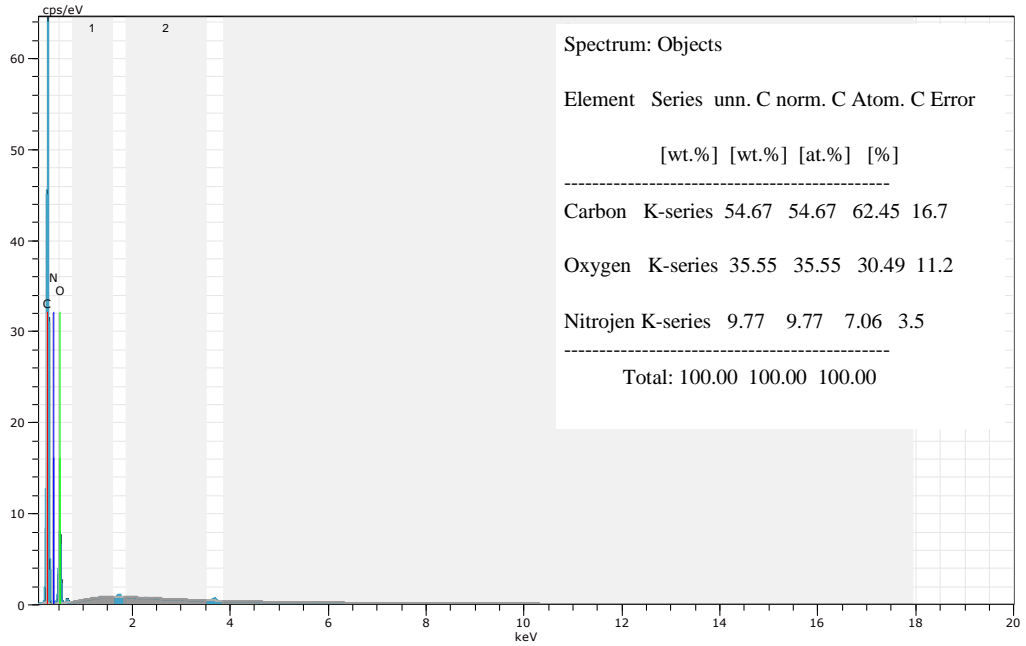
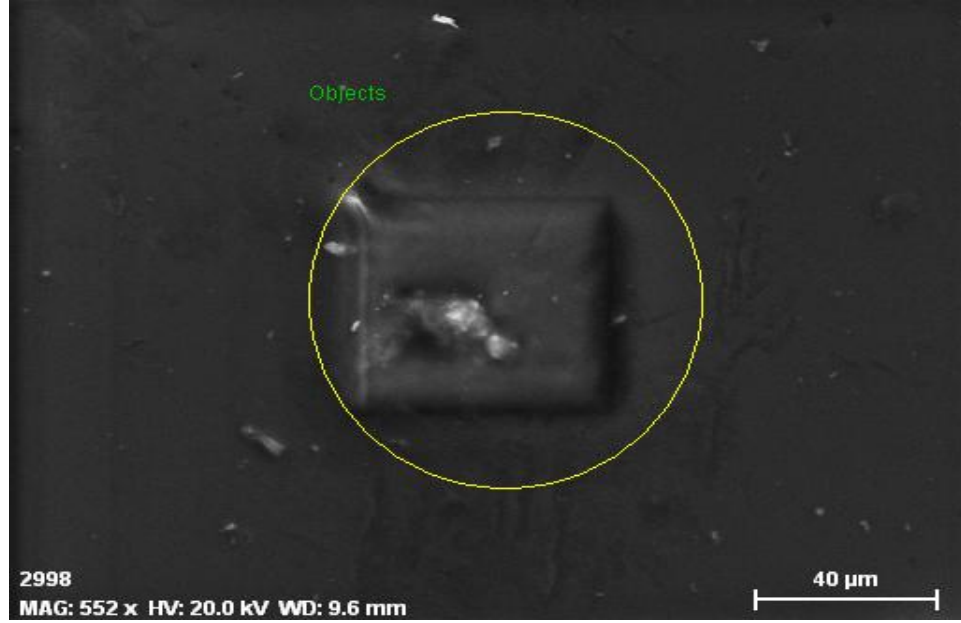




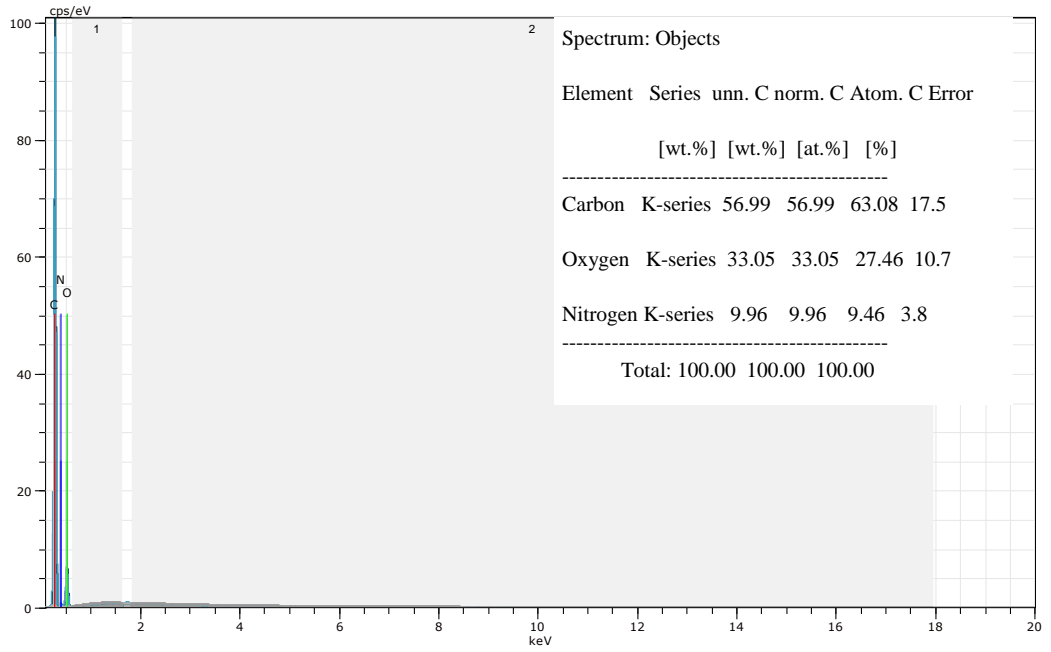
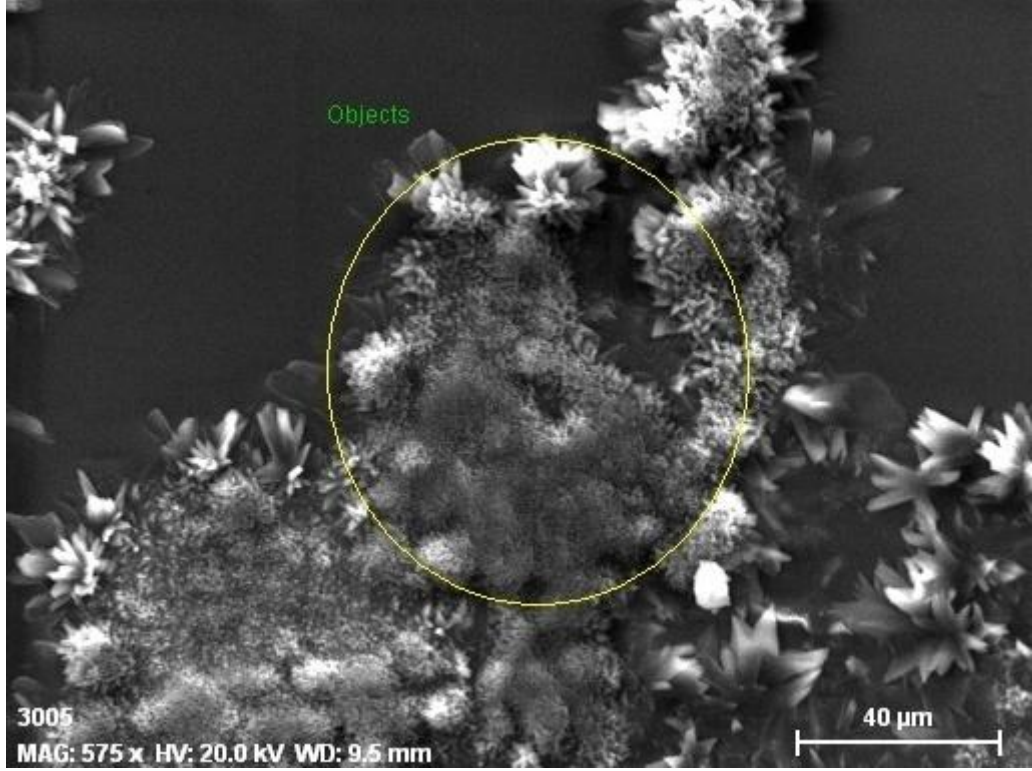
Şekil 9.28 : Boş membran kompozitine (CTA+2-NPOE) ait SEM-EDX analiz sonuçları

Polimer içerikli membran aracılığıyla Cr(VI) metal katyonunun taşınması deneylerinde optimum şartlarda hazırlanan CTA+2-NPOE+Ligand 1 ve CTA+2-NPOE+Ligand 2 membran kompozitinin elementel bileşim analizleri ile boş membran (CTA+2-NPOE) kompozitinin analiz sonuçları karşılaştırılmıştır. Boş membran kompozitinde elementel olarak % 47,57 karbon, % 45,46 oksijen ve % 6,97 azot bulunmaktadır. Taşıyıcı yani Ligand 1 ve Ligand 2 ilavesinden sonra elementel bileşim sonuçlarında farklılık görülmektedir. Bunlar sırasıyla Ligand 1 için; % 57,67 karbon, % 35,55 oksijen ve % 9,77 azot, Ligand 2 için; % 56,99

karbon, % 33,05 oksijen ve % 9,96 azot bulunmaktadır (Şekil 9.29 ve 9.30). Boş membran kompoziti ile taşıyıcı eklenmesiyle hazırlanan membran kompozitindeki azot bileşiminin artışı bize taşıyıcıların Ligand 1 ve Ligand 2'nin membran yapısına bağlandığını göstermektedir.



Şekil 9.29 : CTA+2-NPOE+Ligand 1 membran kompozitine ait SEM-EDX analiz sonuçları



Şekil 9.30 : CTA+2-NPOE+Ligand 2 membran kompozitine ait SEM-EDX analiz sonuçları

## 10. SONUÇ VE ÖNERİLER

Toksik metallerin çevreye ve insan sağlığına vermiş olduğu zararlar nedeniyle seçimli olarak ayrılması ve uzaklaştırılması günümüzde oldukça önem kazanmıştır. Bu nedenle gerçekleştirilen polimer içerikli membran transport çalışmalarımızda, özellikle toksik bir metal olan Cr(VI) metal katyonunun transportu üzerinde çalışılmıştır. Gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda Cr(VI) metal katyonunun etkili ve verimli bir şekilde ayrılmasının polimer içerikli membran transport çalışmalarıyla ilgili literatüre büyük katkı yapacağı düşüncesindeyiz.

Bu amaçla gerçekleştirdiğimiz çalışmada, taşıyıcı olarak Ligand 1 (5,17-Di-*ter*-bütill-11-piperidinometil-25,26,27,28 tetra hidroksi kaliks[4]aren) ve Ligand 2 (5,17,Di-*ter*-butill-11,23-Bis[(1,4-dioksa-8-azaspiro[4,5]dekanil) metil]- 25,26,27,28-tetra-hidroksikaliks[4]aren) kullanılarak polimer içerikli membran transport çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Polimer içerikli membran transport çalışmaları, Cr(VI)'nın farklı taşıyıcı konsantrasyonları (Ligand 1 için 0,025, 0,05, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 ve 0,5 M ve Ligand 2 için 0,1, 0,15, 0,2, 0,3 ve 0,4 M), farklı akseptör faz pH'ı (4, 4,5, 5, 5.5 ve 6,), farklı donör faz asit türü ve konsantrasyonu (HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve HCl, Ligand 1 için 0,1, 0,25, 0,5, 0,75 ve 1 M), farklı plastikleştirici türleri (2-NPOE, 2-NPPE, DOPT, DOA, T2EHP, TBEP ve bis(2-etilhekzil)sebakat), sıcaklık etkisi (Ligand 1 ve Ligand 2 için 288, 293, 298, 303, 308 ve 313<sup>o</sup>K), farklı karıştırma hızları (300, 400, 500 rpm), donör faz dikromat derişimi (0,5x10<sup>-4</sup>, 1 x10<sup>-4</sup>, 2 x10<sup>-4</sup>, 3 x10<sup>-4</sup> M), membran kalınlığı (42, 48, 54, 60 ve 66µm), membran kompozit bileşimi ( 1,00, 1,25, 1,5, 1,75, 2,00, 2,25 mL 2-NPOE / 1 g CTA) ve membranın kararlılığı gibi değişik parametrelerin ışığı altında gerçekleştirilmiştir.

Gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda optimum koşullar her iki ligand için membran kompozit bileşimi 1,75mL 2-NPOE/1 g CTA, taşıyıcı konsantrasyonu 0,2 M, akseptör faz pH'sı 5, karıştırma hızı 500 rpm, membran kalınlığı 42 µm, sıcaklık 298 °K, donör faz asit türü HCl ve derişimi 0,75 M, donör faz dikromat derişimi 2x10<sup>-4</sup> M olarak belirlenmiştir.

Farklı parametrelerde yapılan çalışmalar sonucunda hız sabiti (k), madde akısı (J), geçirgenlik katsayısı (P), geri kazanım faktörü (RF), difüzyon katsayısı (D) değerleri ve her iki ligand için transport prosesinin aktivasyon enerjisi değerleri ( $E_a$ ) hesaplanmıştır. Çalışmalar sonucunda, Cr(VI) metal katyonunun transport verimliliğinde akseptör fazın pH'ı, donör fazın asit türü, plastikleştirici miktarı, karıştırma hızı, sıcaklık, taşıyıcı derişimi, donör faz dikromat derişimi ve membran kalınlığının çok etkili olduğu gözlemlenmiştir.

Polimer içerikli membranın yüzey morfolojisindeki değişimler AFM, FT-IR spektroskopisi, SEM ve SEM-EDX ile karakterize edilmiştir. Bu karakterizasyon işlemleri sonucunda boş membran ve taşıyıcılı membranların yüzey morfolojilerinin birbirinden oldukça farklı olduğu görülmüştür. Ayrıca, membran bileşiminin temas açısı ölçümü Contact Angle cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Kaliks[4]aren türevi taşıyıcısı bağlanmış polimer içerikli membranın (PIM) temas açısı Ligand 1 için 83,44°, Ligand 2 için ise 82,11° olarak bulunmuş ve bu temas açısı değerleri hazırlanan polimer içerikli membran yüzeylerinin hidrofobik özelliğe yakın olduklarını göstermektedir. Membranın hidrofobikliği membranı kararlı yapmakta olup bu da polimer içerikli membranların uzun süreli kullanımı için oldukça istenen bir durumdur.

SLM'de kapiler etki veya ara yüzey gerilimi, destekleyici gözeneklere membran sıvısının dağılımından sorumludur. Bu etkiler zayıf olduğu için membran kırılması, emülsiyon formasyonu, membrandaki bileşenlerin sıvı faza geçmesi dâhil olmak üzere birçok kararsız mekanizmalar ile membran kolaylıkla bozulabilmektedir. Bunun aksine, PIM'lerde taşıyıcı, plastikleştirici ve temel polimer homojen ince bir film içinde iyi bir şekilde bağlanmıştır. Taşıyıcı, plastikleştirici ve temel membran yapısı arasında kovalent bağ yoktur ve büyük olasılıkla bunların hidrofobik gibi (Wander waals veya hidrojen bağları) ikincil bağlanma birimi ile birbirine bağlıdırlar. Bu ikinci kuvvetler de kapiler kuvvetlerden veya yüzey geriliminden daha güçlü olduğu için sonuç olarak gerçekleştirdiğimiz polimer içerikli membran çalışmalarında da açıkça kanıtlandığı gibi PIM'ler SLM'den önemli ölçüde daha kararlıdırlar ve mevcut elde edilen ömrü ile PIM'lerin ticari olarak yakın gelecekteki büyük ölçekli uygulamalarda oldukça kullanışlı olacağını düşünmekteyiz.

## KAYNAKLAR

- Adataş, C.**, 2011. Parasetamol tablet preparatlarından etkin maddesinin yüksek performanslı sıvı kromatografisi yöntemi ile belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Yakın Doğu Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü*, Lefkoşa, 101s.
- Aguilar, J. C., Sánchez-Castellanos, M., San Miguel, E. R. and Gyves, J.**, 2001a. Cd(II) and Pb(II) extraction and transport modeling in SLM and PIM systems using Kelex 100 as carrier, *Journal of Membrane Science*, **190**, 107-118.
- Aguilar, J. C., Miguel, E. R. D. S., Gyves, J. D., Bartsch, R. A. and Kim, M.**, 2001b. Design, synthesis and evaluation of diazadibenzocrown ethers as Pb<sup>2+</sup> extractants and carriers in plasticized cellulose triacetate membranes, *Talanta*, **54 (6)**, 1195-1204.
- Akgül, D.**, 2006. Türkiye’de ters osmoz ve nanofiltrasyon sistemleri ile içme ve kullanma suyu üretiminin maliyet analizi, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 139 s.
- Aksoy, A. ve Kaplan, S.**, 2011. Tekstil materyallerinde sıvı transfer mekanizmaları ve ölçüm yöntemleri, *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi*, Cilt: 5, No: 2, 51-67.
- Alp, E.**, 2008. AlMg<sub>3</sub>/SiCp kompozitlerinin kaynak edilebilirliğinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Edirne, 92s.
- Alpoğuz, H. K.**, 2002. Sıvı membranlarda makrosiklik bileşikler kullanılarak bazı katyonların transport özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 91s.
- Almeida, M. I. G. S., Cattrall, R. W. and Kolev, S. P.**, 2012. Recent trends in extraction and transport of metal ions using polymer inclusion membranes (PIMs), *Journal of Membrane Science*, **415-416**, 9-23.
- Amiri, A. A., Safavi, A., Hasaninejad, A. R., Shrgi, H. and Shamsipur, M.**, (2008). Highly selective transport of silver ion through a supported liquid membrane using calix[4]pyrroles as suitable ion carriers, *Journal of Membrane Science*, **325**, 295-300.
- Ansari, S. A., Mohapatra, P. K. and Manchanda, V. K.**, 2010. Cation transport across plasticized polymeric membranes containing N,N,N<sub>0</sub>,N<sub>0</sub>-tetraoctyl-3-oxa-pentane diamide (TODGA) as the carrier, *Desalination*, **262**, 196-201.
- Argiropoulos, G., Cattrall, R. W., Hamilton, I. C., Kolev, S. D. and Paimin, R.**, 1998. The study of a membrane for extracting gold(III) from hydrochloric acid solutions, *Journal of Membrane Science*, **138(2)**, 279-285.

- 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, *Journal of Membrane Science*, **241(2)**, 177-185.
- Arous, O., Amara, M., Trari, M., Bouguelia, A. and Kerdjoudj, H.,** 2010. Cadmium (II) and lead (II) transport in a polymer inclusion membrane using tributyl phosphate as mobile carrier and CuFeO<sub>2</sub> as apolarized photoelectrode, *Journal of Hazardous Materials*, **180**, 493-498.
- As, I.,** 1999. Sıvı-sıvı membran sistemi kullanarak nitrit iyonlarının tetra oktil amonyum bromür ile taşınımı, Yüksek Lisans Tezi, *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum, 47s.
- Asfari, Z., Bohmer, V., Harrowfield, M. Mc. B. and Vicens, J.,** 2001. Kluwer Academic Publishers Dordrecht.
- Aydın, S.,** 1994. Metalurji Kinetiği Ders Notları, İ.T.Ü., İstanbul.
- Babel, S., Kurniawan, T. A.,** 2004. Cr(VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan, *Chemosphere*, **54 (7)**, 951-967.
- Baekeland, L. H.,** 1908. Method of Making Insoluble Products of Phenol and Formaldehyde. *U. S. Patent Number(s)* **942**, 699.
- Baker, R. W.,** 2001. Membrane technology and application, *Membrane Technology and Research*, California, 3-6.
- Baker, R. W.,** 2004. Membrane Technology and Applications, Second Edition, John Wiley&Sons, Ltd., England.
- Bal, M.,** 2006. Seyreltik Bakır Çözeltilerinden Destekli Sıvı Membran Prosesi ile Bakırın Ekstraksiyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya, 104s.
- Bandyopadhyaya, R., Bhowal, A. and Datta, S.** 1998. A New Model of Batch Extraction in Emulsion Liquid Membrane: Simulation Of Globule-Globule Interaction And Leakage, *Chemical Engineering Science*, **53**, 2799-2807.
- Barlas, H.,** 2002. Suların arıtımında ileri teknolojiler, Ders notları, İ.Ü. Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Avcılar, İstanbul.
- Barshtein, R. S. and Kotlyarevskii, G. A.,** 1961. Plasticizers for poly(vinyl chloride) and its copolymers, *Plasticheskie Massy*, **2**, 57-60.
- Barshtein, R. S. and Kotlyarevskii, G. A.,** 1965. The mechanism of plasticization of poly(vinyl chloride), *Plasticheskie Massy*, **7**, 13-14.
- Başlioğlu, B.,** 2012. Karboksilli asitlerin sulu ortamlardan sıvı membran tekniği kullanılarak ayrılmasının incelenmesi, Doktora Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 192s.
- Beerlage, M. A. M.,** 1994. Polyimide Ultrafiltration Membranes for Non-aqueous Systems, PhD Thesis, Chapter 1, 1-19.
- Behr, J. P., Kirch, M. and Lehn, J. M.,** 1985. Carrier-mediated transport through bulk liquid membranes dependence of transport rates and selectivity

- on carrier properties in a diffusion-limited process, *Journal of American Chemical Society*, **107**, 241-246.
- Benosmane, N., Hamdi, S. M., Hamdi, M. and Boutemur, B.**, 2009. Selective transport of metal ions across polymer inclusion membranes (PIMs) containing calix[4]resorcinarenes, *Separation and Purification Technology*, **65**, 211–219.
- Bhowal, A. and Datta, S.**, 1997. Facilitated transport through liquid surfactant membrane: Analysis of breakage model, *Journal of Membrane Science*, **135**, 245-250.
- Bhowal, A. and Datta, S.**, 2001. Studies on transport mechanism of Cr(VI) extraction from an acidic solution using liquid surfactant membranes, *Journal of Membrane Science*, **188**, 1-8.
- Blitz-Raith, A. H., Paimin, R., Cattrall, R. W. and Kolev, S. D.**, 2007. Separation of cobalt(II) from nickel(II) by solid phase extraction into Aliquat 336 chloride immobilized in poly(vinyl chloride), *Talanta*, **71**, 419-423.
- Bohmer, V.**, 1995. Calixarenes, Macrocycles with (almost) unlimited possibilities. *Angewandte Chemie International Edition*, **34**, 713-745.
- Borchardt, J. K.**, 2003. Nanotechnology Providing New Composites, *Reinforced Plastics*, 36-39.
- Boyadzhiev, L.**, 1990. Liquid pertraction or liquid membranes-state of the art, *Separation Science and Technology*, **25**, 187-205.
- Bulun, G.**, 2010. 3d-geçiş metali Ni katkılı Zn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O ve 4f-lântanit Gd katkılı Zn<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>O bileşiklerinin yapısal ve manyetik özellikleri, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 177s.
- Bungay, P. M., Lonsdale, H. K. and de Pinho, M. N.**, 1983. Synthetic membranes: Science Engineering and Applications, *NATO ASI Series*.
- Buytoz, S.**, 1999. Alüminyum matrisli Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> takviyeli kompozit malzemelerin katı hal birleştirme teknikleri ile kaynak edilebilirliğinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 82s.
- Cabe-Smith, M.**, 1981. Kimya Mühendisliği Ünit Operasyonları, Cilt III, Matbaa Teknisyenleri Koll. Sti., İstanbul.
- Cardew, P.T. and Le, M.S.**, 1998. Membrane Processes: A Technology Guide, Athenacum Press Ltd., Chapters 1-5, England.
- Cassano, A., Figoli, A., Tagarelli, A., Sindona, G., and Drioli, E.**, 2006. Integrated membrane proces for the production of highly nutritional kiwifruit juice, *Desalination*, **189**, 21-30.
- Cho, Y., Xu, C., Cattrall, R. W. and Kolev, S. D.**, 2011. A polymer inclusion membrane for extracting thiocyanate from weakly alkaline solutions, *Journal of Membrane Science*, **367**, 85-90.
- Chrisstoffels, L. A. J., Jong F. and Reinhoudt, D. N.**, 1995. Mechanistic studies of carrier mediated transport through supported liquid membranes, *209<sup>th</sup> National Meeting of the American Chemical Society*, California, USA, 18-55.



- Cotton AF and Wilkonson G**, 1988. *Advanced Inorganic Chemistry*, 5<sup>th</sup> ed., Wiley, New York, p.680.
- Cox, M.**, 2004. Solvent extraction in hydrometallurgy, in: J. Rydberg, et al. (Eds.), *Solvent Extraction Principles and Practice*, Mercel Dekker, Inc., New York.
- Crank , J.**, 1975. *The Mathematics of Diffusion*, Second Edition, Clarendon Press, Oxford.
- Cussler, E.L.**, 1991. Facilitated transport, in: R.W. Baker, et al. (Eds.), *Membrane Separation Systems: Recent Developments and Future Directions*, Noyes Data Corporation, New Jersey, pp. 242-275.
- Çapar, G.**, 2005. Development of a membrane based treatment scheme for water recovery from textile effluents, Doktora Tezi, *Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 266s.
- Çimenler, Ü.**, 2011. Butil propiyonat eldesine yönelik esterleşme reaksiyonunun Amberlite IR-120 katalizörü varlığında pervaporasyon membran reaktörde incelenmesi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 62s.
- Çörekçi, S.**, 2008. Grup III-V bileşik yarıiletkenlerde afm yüzey karakterizasyonu, Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 86s.
- Danesi, P. R.**, 1984. Separation of metal species by supported liquid membrane, *Separation Science and Technology*, **19**, 857-894.
- Danesi, P.R., Reichley-Yinger, L. and Rickert, P.G.**, 1987. Lifetime of supported liquid membranes: the influence of interfacial properties, chemical composition and water transport on the long-term stability of the membranes, *Journal of Membrane Science*, **31(2/3)**, 117–145.
- Davis, R. H.**, 1992, *Membrane Handbook*, Chapman&Hall, New York, 0–412–98871–2.
- Degreve, J., Everaert, K. and Baeyens, J.**, 2001. The Use of Gas Membranes for VOC-air, Separations, *Filtration & Separation*, **38(4)**, 48-54.
- De Lorenzi, L., Fermeglia, M., Torriano, G.**, 1997. Density, refractive index and kinematic viscosity of diesters and triesters, *Chemical Engineering Journal*, **42**, 919-923
- Demirciyeva, F.**, 2006. Membran yöntemi kullanarak metan–karbondioksit gaz karışımından metanın ayrıştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Samsun, 84s.
- Devulapalli, R. and Jones, F.**, 1999. Separation of aniline from aqueous solutions using emulsion liquid membranes, *Journal of Hazardous Materials*, **B70**, 157-170.
- Dizge, N.**, 2011. Mikrofiltrasyon membranların kirlenme özelliklerinin membran tipine ve gözenek boyutuna bağlı olarak klasik aktif çamur sisteminde incelenmesi, Doktora Tezi, *Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü*, Gebze, 318s.

- Doğan, H.**, 2007. Zeolit katkılı polimerik membranların pervaporasyon uygulamaları, Doktora Tezi, *Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kocaeli, 226s.
- Donais, M. K., Henry, R. and Rettberg, T.**, 1999. Chromium speciation using an automated liquid handling system with inductively coupled plasma-mass spectrometric detection, *Talanta*, **49**, 1045-1050.
- Dubey, S. P. and Gopal, K.**, 2007. Adsorption of chromium(VI) on low cost adsorbents derived from agricultural waste material: A comparative study, *Journal of Hazardous Materials*, **145**, 465-470.
- Duffey, M. E., Evans, D. F. and Cussler, E. L.**, 1978. Simultaneous diffusion of ions and ion pairs across liquid membranes, *Journal of Membrane Science*, **3(1)**, 1-14.
- Ediz, O., Tabakci, M., Memon, S., Yilmaz, M. and Roundhill, D. M.**, 2004. A convenient approach towards the synthesis of a “proton switchable” chromium (VI) extractant based on calix[4]arene. *Supramolecular Chemistry*, **16**, 199-204.
- Ekinci, D., Pak, F. ve Yeşildağ, A.**, 2008. W-floren ve 2-aminofloren sonlu 4-tiyokresolun kendi kendine biriken tek tabakalarının anodik elektropolimerizasyon ile polimerleştirilmesi ve fiziksel özelliklerinin araştırılması, *Atatürk Üniversitesi*, Proje No: 105M055.
- Ercan, Ö.**, 2007. Ağır metallerin tutuklanması için yeni bir katı faz geliştirilmesi, Doktora Tezi, *Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 76s.
- Erdemir, S.**, 2011. Bazı kiral ve akiral kaliks[4,6]aren bazlı polimerlerin sentezi ve kolon dolgu maddesi olarak kullanılması, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 184s.
- Evli, D.**, 2008. Zirkonyum esaslı seramiklerin bağlantı dirençlerinin değerlendirilmesi, Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 88s.
- Eyüpoğlu, V.**, 2007. Seyreltik sulu çözeltilerden destekli sıvı membran prosesi ile kromun ekstraksiyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya, 131s.
- Feng, X. and Huang, R. Y. M.**, 1997. Liquid Separation by Membrane Pervaporation: A Review, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **36**, 1048-1066.
- Förch, R., Schönherr, H., Tobias, A. and Jenkins, A.**, 2009. Surface Design: Applications in Bioscience and Nanotechnology, Wiley-VCH, p.471.
- Fried, J. R.**, 2003. Polymer Science and Technology, Prentice-Hall PTR, Second Edition, 485-525.
- Friesen, D. T., Babcock, W. C., Brose, D. J. and Chambers, A. R.**, 1991. Recovery of citric acid from fermentation beer using supported liquid membranes, *Journal of Membrane Science*, **56**, 127-141.

- Gardner, J. S., Walker, J. O. and Lamb, J. D.,** 2004. Permeability and durability effects of cellulose polymer variation in polymer inclusion membranes, *Journal of Membrane Science*, **229(1/2)**, 87-93.
- Geankoplis, C. J.,** 1983. Transport Processes and Unit Operations, Second Edition, Allyn and Bacon Inc., Massachusetts.
- Gefvert, D. L.,** 1989. Dioxime Kinetic Enhancer for Solvent Extraction of Gallium From Basic Aqueous Solutions There of, US Patent No. 4, 855, 114 August 8.
- Gherasim, C. V. and Bourceanu, C.,** 2013. Removal of chromium(VI) from aqueous solutions using a polyvinyl-chloride inclusion membrane: Experimental study and modelling, *Chemical Engineering Journal*, **220**, 24-34.
- Gibbons, W. S., Patel, H. M. and Kusy, R. P.,** 1997. Effects of plasticizers on the mechanical properties of poly(vinyl chloride) membranes for electrodes and biosensors, *Polymer*, **38(11)**, 2633-2642.
- Gibbons, W. S. and Kusy, R. P.,** 1998. Influence of plasticizer configurational changes on the mechanical properties of highly plasticized poly(vinyl chloride), *Polymer*, **39(26)**, 6755-6765.
- Gonzalez-Marcos, J. A., Lopez-Dehesa, C. and Gonzalez-Velasco, J. R.,** 2004. Effect of Operation Conditions in the Pervaporation of Ethanol–Water Mixtures with Poly(1 Trimethylsilyl-1- Propyne) Membranes, Wiley Inter, May.
- Greenwood, N. N.,** 1963. The Chemistry of Gallium in Advanced in Inorganic Chemistry and Radiochemistry (Ed. Emeleus, H.J. and Sharpe, A.G.), **Vol. 5**, 91-134, *Academic Press*, New York.
- Guo, L., Liu, Y., 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, *Journal of Membrane Science*, **372**, 314-321.
- Gupta, V. K., Shrivastava, A. K. and Jain, N.,** 2001. Biosorption of chromium (VI) from aqueous solutions by green algae spirogyra species, *Water Research*, **35(17)**, 4079-4085.
- Gutsche, C. D.,** 1989. Monograph in Supramolecular Chemistry: *Calixarenes*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, London.
- Gutsche, C. D. and Iqbal, M.,** 1990. p-ter-Butylcalix[4]arene. *Organic Syntheses*, **68**, 234-236.
- Gündüz, T.,** 2004. İnrümentel Analiz, 4.Baskı, s321-323, *Gazi Kitabevi*, Ankara.
- Gürel, L.,** 2005. Akü sanayi atıksularından kurşunun emülsiyon sıvı membran tekniği kullanılarak giderilmesi, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Samsun, 144s.
- Gürel, L. ve Büyükgüngör, H.,** 2006. İleri arıtımda sıvı membranlar, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, *Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, **2**, 30-44.

- Gyves, J., Hernandez-Andaluz, A.M. and Miguel, E.R.D.S.,** 2006. LIX(R)-loaded polymer inclusion membrane for copper(II) transport. 2. Optimization of the efficiency factors (permeability, selectivity, and stability) for LIX(R) 84-I, *Journal of Membrane Science*, **268(2)**, 142-149.
- Gyves, J. and San Miguel, E. R.,** 1999. Metal ion separations by supported liquid membranes, *Industrial Engineering Chemistry Research*, **38(6)**, 2182-2202.
- Hacıoğlu, B.,** 2006. Elektrodializ yöntemi ile model çözeltilerden sitrik asit geri kazanımı, Yüksek Lisans Tezi, *Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir, 97s.
- Ho, W. S. and Srikar, K. K.,** 1992. Membrane Handbook, *Van Nostrand Reinhold*, New York, s1-954.
- Ho, W. S. and Poddar T. K.,** 2001. New membrane technology for removal and recovery of chromium from wastewaters, *Environmental Progress*, **20(1)**, 44-52.
- Huang, T. C. and Juang, R. S.,** 1988. Rate and mechanism of divalent metal transport through supported liquid membrane containing di(2-ethylhexyl) phosphoric acid as a mobile carrier, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **42**, 3-17.
- İmer, D. Y.,** 2011. Jet loop membran biyoreaktör (JLMBR) sisteminde mikrofiltrasyon membranlarının kirlenme özelliklerinin membran tipine ve gözenek boyutuna bağlı olarak incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü*, Gebze, 189s.
- John, H. D., Howard, G. J.,** 1996. "Fundamental Toxicology for Chemists", Cambridge, UK.
- John St, A. M., Cattrall, R. W. and Kolev, S. D.,** 2010. Extraction of uranium(VI) from sulfate solutions using a polymer inclusion membrane containing di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid, *Journal of Membrane Science*, **364**, 354-361.
- Jonquière, A., Clément, R., Lochon, P., Néel, J., Dresch, M. and Chrétien, B.,** 2002. Industrial state of the art of pervaporation and vapour permeation in the western countries, *Journal of Membrane Science*, **206**, 87-117.
- Judd, S. and Jefferson, B.,** 2003. Membranes for industrial wastewater recovery and re-use, Elsevier, UK, 14-74.
- Kaleli, B.,** 2006. Atıksuların ileri arıtımında membran proseslerinin kullanımının araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 83s.
- Karahan, H. A.,** 2007. Atmosferik plazma kullanılarak doğal liflerinin yüzeysel özelliklerinin değiştirilmesi üzerine bir araştırma, Yüksek Lisans Tezi, *Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İzmir, 239s.
- Kaya, Y.,** 2007. Nanofiltrasyon ile proses sularından organik maddelerin geri kazanımının araştırılması, Doktora Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 198s.

- Kaya, A.**, 2008. Sıvı membran teknolojisi kullanılarak bazı metal katyonlarının transport özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Denizli, 67s.
- Kaya, A., Alpozuz, 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.
- Kebiche-Senhadji, O., Mansouri, L., Tingry, S., Seta, P. and Benamor M.**, 2008. Facilitated Cd(II) transport across CTA polymer inclusion membrane using anion (Aliquat 336) and cation (D2EHPA) metal carriers, *Journal of Membrane Science*, **310**, 438-445.
- Kebiche-Senhadji, 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.
- Kebiche-Senhadji, O., Mansouri, L. and Benamor M.**, 2012. Cationic dye (MB) removal using polymer inclusion membrane (PIMs), *Procedia Engineering*, **33**, 38-46.
- Kemperman, A. J. B., Bargeman, D., vandenBoomgaard, T. and Strathmann, H.**, 1996. Stability of supported liquid membranes: state of the art, *Separation Science and Technology*, **31(20)**, 2733-2762.
- Kibar, G ve Güvener, N.**, 2009. Görülmeyen dünyalara bakış; Nanoteknolojik görüntüleme sistemlerinin gelişimi, *Bilim ve Teknik*, 76-79.
- Kim, J. S., Kim, S. K., Ko, J. W., Kim, E. T., Yu, S. H., Cho, M. H., Kwon, S. G. and Lee, E. H.**, 2000. Selective transport of cesium ion in polymeric CTA membrane containing calixcrown ethers, *Talanta*, **52(6)**, 1143-1148.
- Kim, J. S., Kim, S. K., Cho, M. H., Lee, S. H., Kim, J. Y., Kwon, S. G., Lee, E. H.**, 2001. Permeation of silver ion through polymeric CTA membrane containing acyclic polyether bearing amide and amine end-group, *Bulletin Korean Chemical Society*, **22(10)**, 1076-1080.
- Kim, J. S., Lee, S. H., Yu, S. H., Cho, M. H., Kim, D. W., Kwon, S. G. and Lee, E. H.**, 2002. Calix[6]arene bearing carboxylic acid and amide groups in polymeric CTA membrane, *Bulletin Korean Chemical Society*, **23(8)**, 1085-1088.
- Koby, M., Topcu, N. and Demircioğlu, N.**, 1997. Kinetic analysis of coupled transport of thiocyanate ions through liquid membranes at different temperatures, *Journal of Membrane Science*, **130**, 7-15.
- Koca, Y.**, 2008. Pozisyona bağlı difüzyon katsayısı içeren karşıt akımlı sistemlerde difüzyon işleminin modellenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü*, Gebze, 92s.
- Koçak, İ.**, 2007. Ters Osmoz sistemi ile sudan borun uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 91s.

- Kolev, S. D., St John, A. M. and Cattrall, R. W.,** 2013. Mathematical modeling of the extraction of uranium(VI) into a polymer inclusion membrane composed of PVC and di-(2 ethylhexyl) phosphoric acid, *Journal of Membrane Science*, **425-426**, 169-175.
- 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.
- Koyuncu, İ.,** 2001. Nanofiltrasyon membranları ile tuz gideriminde organik iyon etkisi, Doktora tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 240s.
- Koyuncu, İ., Topacik, D. and Wiesner, M. R.,** 2004. Factors influencing flux decline during nanofiltration of solutions containing dyes and salts, *Water Research*, **38**, 432-440.
- Koyuncu, H.,** 2005. Civa katyonunun sıvı membranlarda makrosiklik bileşikler kullanarak bazı transport özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 58s.
- Kozłowski, C. A. and Walkowiak, W.,** 2002. Removal of chromium(VI) from aqueous solutions by polymer inclusion membranes, *Water Research*, **36(19)**, 4870-4876.
- Kozłowski, C. A. and Walkowiak, W.,** 2004. Transport of Cr(VI), Zn(II), and Cd(II) ions across polymer inclusion membranes with tridecyl(pyridine) oxide and tri-*n*-octylamine, *Separation Science and Technology*, **39(13)**, 3127-3141.
- Kozłowski, C. A. and Walkowiak, W.,** 2005. Applicability of liquid membranes in chromium(VI) transport with amines as ion carriers, *Journal of Membrane Science*, **266**, 143-150.
- Kozłowski, C. A., Walkowiak, W. and Pellowski, W.,** 2009. Sorption and transport of Cs-137, Sr-90 and Co-60 radionuclides by polymer inclusion membranes, *Desalination*, **242**, 29-37.
- Kraaijeveld, G., Sumberova, V., Kuindersma, S. and Wesselingh, H.,** 1995. Modeling electro dialysis using the Maxwell-Stefan description, *Chemical Engineering Journal*, **57**, 163-176.
- Kujawski, W.,** 2000. Pervaporative removal of organics from water using hydrophobic membranes: binary mixtures, *Separation Science and Technology*, **35**, 89-108.
- Kurt, A.,** 1996. Toz metalden üretilen bronz yatağın düşük karbonlu çeliğe difüzyon kaynağı ile birleştirilmesi, Doktora Tezi, *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Elazığ.
- Kutlu, T.,** 2012. Polimerik membranlar kullanılarak bazı metallerin sulu çözeltilerden destekli sıvı membran tekniği ile ayrılması, Yüksek Lisans Tezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Denizli, 92s.
- Lamb, J. D., Christensen J. J., Izatt, S. R., Bedke, K., Astin, M. S. and Izatt, R. M.,** 1980. Effects of salt concentration and anion on the rate of carrier-facilitated transport of metal cations through bulk liquid membranes

containing crown ethers, *Journal of American Chemical Society*, **102**, 3399-1403.

- Lamb, J. D., Izatt, R. M., Garrick, D. G., Bradshaw, J. S. and Christensen, J. J.**, 1981. The influence of macrocyclic ligand structure on carrier-facilitated cation transport rates and selectivities through liquid membranes, *Journal of Membrane Science*, **9**, 83-107.
- 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.
- Lehn, J. M.**, 1983. In *Physical Chemistry of Transmembrane Ion Motions*, G. Spach, ed., Elsevier, Amsterdam, s181.
- Levitskaia, T. G., Macdonald, D. M., Lamb, J. D. and Moyer, B. A.**, 2000. Prediction of the carrier-mediated cation flux through polymer inclusion membranes via fundamental thermodynamic quantities: complexation study of bis(dodecyloxy)calix[4]arene-crown-6 with alkali metal cations, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2(7)**, 1481-1491.
- Levitskaia, T. G., Lamb, J. D., Fox, K. L. and Moyer, B. A.**, 2002. Selective carrier mediated cesium transport through polymer inclusion membranes by calix[4]arene-crown-6 carriers from complex aqueous mixtures, *Radiochimica Acta*, **90(1)**, 43-52.
- Lin, C. C. and Long, R. L.**, 1997. Removal of nitric acid by emulsion liquid membrane: Experimental results and model prediction, *Journal of Membrane Science*, **134**, 33-45.
- Lizon, T. G. and Ortiz, E. S. P.**, 2000. Drop sizes in liquid membrane dispersions, *Industrial Engineering Chemistry Research*, **39**, 5020-5028.
- Memon, S., Yilmaz, A., Roundhill, D. M. and Yilmaz, M.**, (2004a). Synthesis of polymeric calix[4]arene dinitrile and diamino-derivatives: Exploration of their extraction properties towards dichromate anion, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, **A41(4)**, 433-447.
- Memon, S., Roundhill, D. M. and Yilmaz, M.**, (2004b). Remediation and liquid liquid phase transfer extraction of chromium(VI). A review, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, **69**, 1231-1250.
- Mert, B. K.**, 2009. Deri sanayi atıksularından membran teknolojisi ile Cr (III) geri kazanımının araştırılması, Doktora tezi, *Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Bursa, 176s.
- Mihçioğur, H.**, 2007. Kromun kimyasal formlarının (türlerinin) zenginleştirilmesi ve spektrofotometrik olarak tayini, Yüksek Lisans Tezi, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 50s.
- Mohapatra, P. K., Pathak, P. N., Kelkar, A. and Manchanda, V. K.**, 2004. Novel polymer inclusion membrane containing a macrocyclic ionophore for selective removal of strontium from nuclear waste solution, *New Journal of Chemistry*, **28(8)**, 1004-1009.

- Morf, W.E.**, 1981. The Principles of ion-selective electrodes and membrane transport, Elsevier, Amsterdam, 432s.
- Mulder, M.**, 1990. Basic principles of membrane technology, *Kluwer Academic Publishers*, Netherland, s1-363.
- Mulder, M.**, 1996. Basic principles of membrane technology, *Kluwer Academic Publishers*, Netherlands, pp. 13-17, pp. 231.
- Nazarenko, A. Y. and Lamb, J. D.**, 1997. Selective transport of lead(II) and strontium(II) through a crown ether-based polymer inclusion membrane containing dialkyl-naphthalenesulfonic acid, *Journal of Inclusion Phenomena*, **29(3/4)**, 247-258.
- Neale, K. D. and Richards, T. G.**, 1972. Elementary kinetics of membrane carrier transport, Blackwell, Oxford.
- Nghiem, L. D., Mornane, P., Potter, I. D., Pepera, J. M., Cattrall, R. W. and Kolev, S. P.**, 2006. Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs), *Journal of Membrane Science*, **281**, 7-41.
- Noble, R. D. and Way, J. D.**, 1987. Liquid membrane technology and overview, in Noble, R. D., and Way, J. D. (Eds.), Liquid Membranes: Theory and applications, ACS Symp. Ser. No. 347, *Journal of American Chemical Society*, Washington, DC, s1-189.
- Nowik-Zajac, A., Kozłowski, A. and Trochimczuk, A.**, 2012. Selective transport of  $\text{Ag}^+$  and  $\text{Cu}^{2+}$  across plasticized membranes with calix[4]pyrrole[2]thiophene, *Desalination*, **294**, 25-29.
- O'Brien, D. and Senske, G.**, 1989. Separation and recovery of low molecular weight organic acids by emulsion liquid membranes, *Separation Science and Technology*, **24(9-10)**, 617-628.
- Okamoto, Y., Nomura, Y., Nakamura, H., Izamaru, K., Fujiwara, T.**, 2000. High preconcentration of ultra trace metal ions by liquid-liquid extraction using water/oil/water emulsions as liquid surfactant membranes. *Microchemical Journal*, **65**, 341-346.
- Onaç, C.**, 2013. Polimer içerikli membranlar kullanılarak Cr(VI) metal katyonunun taşınımı, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Denizli, 110s.
- Osa, T. and Atwood J. L.**, 1991. Inclusion aspects of membrane chemistry, *Kluwer Academic Publishers*, Netherland, s1-110.
- Othman, N., Goto, M. and Mat, H.**, 2004. Liquid Membrane Technology for Precious Metals Recovery from Industrial Waste, *Regional Symposium on Membrane Science and Technology*, 21-25 April, Puteri Pan Pacific Hotel, Johor Bahru, Johor, Malaysia.
- Oura, K., Lifshitsi V. G., Saranin, A. A., Zotov, A. V. and Katayama, M.**, 2003. Surface science, *Springer*, Berlin, 166, 229, 378, 382.
- Özçeleb, Z. B.**, 2009. Kağıt endüstrisi atıksularının membran prosesleriyle ileri arıtımı, Doktora Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 213s.



- Öztekin, T. B.**, 2009. Deri sanayi atık sularından krom (VI) iyonunun adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Manisa, 80s.
- Pandey, P. and Chauhan, R.S.**, 2001. Membranes for gas separation, *Progress in Polymer Science*, **26**, 853-893.
- Paredes, X., Fandino, O., Pensado, A. S., Comunas, M. J. P. and Fernandez, J.**, 2012. Experimental density and viscosity measurements of di(2ethylhexyl)sebacate at high pressure, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **44(1)**, 38-43.
- Parulekar, S. J.**, 1998. Optimal current and voltage trajectories for minimum energy consumption in batch electrodialysis, *Journal of Membrane Science*, **148**, 91-103.
- Paul, D. and Sikdar, S. K.**, 1998. Clean Production with Membrane Technology, *Clean Products and Processes*, **1**, 39-48.
- Perez-Herranz, V., Guinon, J. L. and Garcia-Anton, J.**, 2000. A new technique for the visualization of the concentration of the concentration boundary layer in an electrodialysis cell, *Journal of Applied Electrochemistry*, **30**, 809-816.
- Peterson R.T. and Lamb J.D.**, 1995. Rational Design of Liquid Membrane Separation Systems, 209th National Meeting of the American Chemical Society, California, USA, April, 57-74.
- Pflaum, R. T. and Howick, L. C.**, 1956. The chromium diphenylcarbazine reaction, *Journal of American Chemical Society*, **78**, 4842-4866.
- Poletti, G., Orsini, F., Raffale-Addamo, A., Riccardi, C. and Selli, E.**, 2003. Cold plasma treatment of PET fabrics: AFM surface morphology characterisation, *Applied Surface Science*, **219**, 311-316.
- Puvvada, G. V. K.**, 1999. Liquid-liquid extraction of gallium from bayer process liquor using Kelex 100 in the presence of surfactants, *Hydrometallurgy*, **52**, 9-19.
- Raut, D. R., Kandwal, P., Rebello, G. and Mohapatra, P. K.**, 2012. Evaluation of polymer inclusion membranes containing calix[4]-bis-2,3-naphtho-crown-6 for Cs recovery from acidic feeds: Transport behavior, morphology and modeling studies, *Journal of Membrane Science*, **407-408**, 17-26.
- Regel-Rosocka, M., Nowak, L. and Wisniewski, M.**, 2012. Removal of zinc(II) and iron ions from chloride solutions with phosphonium ionic liquids, *Separation and Purification Technology*, **97**, 158-163.
- Richardson, J. F., Harker, J. H. and Backhurst, J. R.**, 2002. Coulson and Richardson's Chemical Engineering, Volume 2, Fifth edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, 437-474.
- Ruhela, R., Panja, S., Sharma, J. N., Tomar, B. S., Tripathi, S. C., Hubli, R. C. and Suri, A. K.**, 2012. Facilitated transport of Pd(II) through a supported liquid membrane (SLM) containing *N,N,N', N'*-tetra-(2-ethylhexyl)thiodiglycolamide T(2EH)TDGA: A novel carrier, *Journal of Hazardous Materials*, **66**, 229-230 .

- Saf, A. O., Alpaydin, S., Coskun, A. and Ersoz, M.,** 2011. Selective transport and removal of Cr(VI) through polymer inclusion membrane containing 5-(4-phenoxyphenyl)-6H-1,3,4-thiadiazin-2-amine as a carrier, *Journal of Membrane Science*, **377**, 241-248.
- Saito, K., Uezu, K., Hori, T., Furusaki, S., Sugo, T. and Okamoto, J.,** 1988. Performance analysis of a fixed bed charged with capillary fiber form chelating resin for recovery of uranium from seawater, *AIChE Journal*, **34**, 411-416.
- Salazar-Alvarez, G., Bautista-Flores, A. N., San Miguel, E. R., Muhammed, M. and Gyves, J.,** 2005. Transport characterisation of a PIM system used for the extraction of Pb(II) using D2EHPA as carrier, *Journal of Membrane Science*, **250**, 247-257.
- Salt, Y. and Dinçer, S.,** 2006. Özel ayırma işlemlerinde bir seçenek: membran prosesleri, Yıldız Teknik Üniversitesi, *Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, **4**.
- San, E. R., Miguel, J. C., Aguilar, J. and Gyves, J.,** 2008. Structural effects on metal ion migration across polymer inclusion membranes: dependence of transport profiles on nature of active plasticizer, *Journal of Membrane Science*, **307**, 105-116.
- San, E. R., Miguel, M., Monroy-Barreto, J. C., Aguilar, A. L. and Ocampo, J. G.,** 2011. Structural effects on metal ion migration across polymer inclusion membranes: dependence of membrane properties and transport profiles on the weight and volume fractions of the components, *Journal of Membrane Science*, **379**, 416-425.
- Sap, A.,** 2009. Bazı kaliks[4]aren bazlı dikromat anyon reseptörlerin sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 82s.
- Sastre, A. M., Kumar, A., Shukla, J. P. and Singh, R. K.,** 1998. Improved techniques in liquid membrane separations: an overview, *Separation and Purification Methods*, **27(2)**, 213-298.
- Scindia, Y. M., Pandey, A. K., Reddy, A. V. R. and Manohar, S. B.,** 2004. Chemically selective membrane optode for Cr(VI) determination in aqueous samples, *Analytica Chimica Acta*, **515**, 311-321.
- Scindia, Y. M., Pandey, A.K. and Reddy, A.V.R.,** 2005. Coupled-diffusion transport of Cr(VI) across anion-exchange membranes prepared by physical and chemical immobilization methods, *Journal of Membrane Science*, **249(1/2)**, 143-152.
- Schow, A. J., Peterson, R. T. and Lamb, J. D.,** 1996. Polymer inclusion membranes containing macrocyclic carriers for use in cation separations, *Journal of Membrane Science*, **111(2)**, 291-295.
- Scott, K.,** 1996. Overview of the application of synthetic membrane processes, Industrial membran separation technology, K. Scott and R. Hughes (Eds), Blackie and Academic Professional, Chapman and Hall, Glasgow, 8-32.

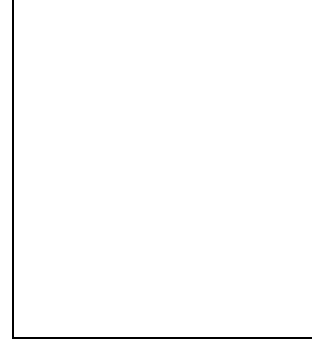
- Sears, J.K. and Darby, J.R.**, 1982. Technology of Plasticizers, John Wiley & Sons, New York, p. 1174.
- Sezgin, N.**, 2012. Endüstriyel arıtma çamurlarından ağır metal gideriminin incelenmesi, Doktora Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 140 s.
- Sgarlata, C., Arena, G., Longo, E., Zhang, D., Yang, Y. and Bartsch, R. A.**, 2008. Heavy metal separation with polymer inclusion membranes, *Journal of Membrane Science*, **323**, 444-451.
- Shah, M., Noble, R. D. and Clough, D. E.**, 2006. Measurement of sorption and diffusion in nonporous membranes by transient permeation experiments, *Journal of Membrane Science*, **287**, 111-118.
- Sınmaz, B.**, 2007. Evsel nitelikli atıksuların ters ozmoz kullanılarak geri kazanımı, Yüksek Lisans Tezi, *Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü*, Gebze, 89s.
- Singh, R.**, 1998. Industrial membrane separation processes, *Chemtech*, **4**, 33-44.
- Skoog, D., West, D. and Holler, F. J.**, 1999. Analitik kimya temelleri 2 (7 bs., c. 2). Bilim Yayıncılık, Ankara.
- Sönmezoğlu, M.**, 2008. Asetik asidin sıvı membran prosesi ile ekstraksiyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya, 94s.
- St John, A. M., Cattrall, R. W. and Kolev, S. D.**, 2012. Transport and separation of uranium(VI) by a polymer inclusion membrane based on di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid, *Journal of Membrane Science*, **409-410**, 242-250.
- Stevens, G.W., Perera, J.M. and Grieser, F.**, 1997. Metal ion extraction, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, **2 (6)**, 629-634.
- Stevens, G. W., Perera, J. M. and Grieser, F.**, 2001. Interfacial aspects of metal ion extraction in liquid-liquid systems, *Reviews in Chemical Engineering*, **17 (2)**, 87-110.
- Stolwijk, T. B., Sudholter, E. J. R. and Reinhoudt, D. N.**, 1989. Effect of crown ether lipophilicity on the facilitated transport of gadolinium thiocyanate through an immobilized liquid membrane, *Journal of American Chemical Society*, **111**, 6321-6329.
- Strathmann, H., Giorno, L. and Drioli, E.**, 2006, *An Introduction to Membrane Science and Technology*, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Roma, 978-8880800637.
- Sudha, B. R. and Emilia, T. A.**, 2001. Biosorption of Cr(VI) from aqueous solution by *Rhizopus nigricans*, *Bioresource Technology*, **79**, 73-81.
- Sugiura, M. and Kikkawa, M.**, 1987. Effect of plasticizer on carrier-mediated transport of zinc ion through cellulose triacetate membranes, *Separation Science and Technology*, **22(11)**, 2263-2268.
- Sugiura, M.**, 1992. Effect of polyoxyethylene *n*-alkyl ethers on carrier-mediated transport of lanthanide ions through cellulose triacetate membranes, *Separation Science and Technology*, **27(2)**, 269-276.

- Sumesh, P. T. and Bhattacharya, P. K.,** 2006. Analysis of phase change during pervaporation with single component permation, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **290**, 263-272.
- Tabakci, M., Memon, S., Yilmaz, M. and Roundhill, D. M.,** 2003. Synthesis and extraction studied of a versatile calix[4]arene-based “proton switchable extractant” for toxic metal and dichromate anions, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, **45**, 265-270
- 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.
- Tarım, E.,** 2011. Kitosan ile sulu çözeltilerden krom uzaklaştırması, Yüksek Lisans Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta, 69s.
- Tavlarides, L. L., Bae, J. H. and Lee, C. K.,** 1987. Solvent extraction, membranes, and ion exchange in hydrometallurgical dilute metals separation, *Separation Science and Technology*, **22**, 581-617.
- Tayeb, R., Fontas, C., Dhahbi, M., Tingry, S. and Seta, P.,** 2005. Cd(II) transport across supported liquid membranes (SLM) and polymeric plasticized membranes (PPM) mediated by Lasalocid A, *Separation and Purification Technology*, **42(2)**, 189-193.
- Tekin, S.,** 2008. Platin elektrot yüzeylerine tutturulmuş organik moleküllerin elektrokimyasal tekniklerle pKa değerlerinin tayini, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 116s.
- Tor, T.,** 2004. Sudaki Kromun membranlar kullanılarak uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 42s.
- Tor A, Arslan G, Muslu H, Celiktas A, Cengeloglu Y and Ersoz M,** 2009. Facilitated transport of Cr(III) through polymer inclusion membrane with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid (DEHPA), *Journal of Membrane Science*, **329**, 169-174.
- Toros, A., Ulusoy, M. ve Ergöçmen B.,** 1997. Ulusal Çevre Eylem Planı: Nüfus ve Çevre, ISBN 975-19-1796-4, Devlet Planlama Teşkilatı, Ankara.
- Tosun, T.,** 2008. Fasulye (*phaseolus vulgaris* L.)’ de kadmiyum, nikel ve kurşunun taşınımı ve neden oldukları anatomik ve morfolojik değişikliklerin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kayseri, 72 s.
- Ulewicz M, Lesinska U, Bochenska M and Walkowiak W,** 2007a. Facilitated transport of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) ions through polymer inclusion membranes with calix[4]-crown-6-derivatives, *Separation and Purification Technology*, **54**, 299-305.
- Ulewicz, M., Sadowska, K. and Biernat, J. F.,** 2007b. Facilitated transport of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) across polymer inclusion membranes doped with imidazole azocrown ethers, *Desalination*, **214(1-3)**, 352-364.
- Url-1** <<http://ultramembrane.com/archives/536>>, alındığı tarih 12.07.2013.
- Url-2** <<http://www.emo.org.tr/ekler/bb79c1441d391dc>>, alındığı tarih 15.07.2013.

- Url-3** <<http://www.yavuzyilmaz.biz>>, alındığı tarih 29.07.2013.
- Url-4** <<http://ue.anadolu.edu.tr/eKitap/kim202u.pdf>>, alındığı tarih 22.05.2013.
- Url-5** <<http://www2.aku.edu.tr/~hitit/dersler/bahar>>, alındığı tarih 05.03.2013.
- Url-6** <<http://www2.aku.edu.tr/~hitit/dersler/guz/malz>>, alındığı tarih 12.04.2013.
- Url-7** <[http://www.mta.gov.tr/v2.0/maden\\_kullanım](http://www.mta.gov.tr/v2.0/maden_kullanım)>, alındığı tarih 04.01.2013.
- Url-8** <<http://books.google.com.tr/books>>, alındığı tarih 03.08.2013.
- Url-9** <<http://www.readcube.com/articles/10.3390/membr>>, alındığı tarih 25.05.2013.
- Usanmaz E.**, 2007. p-tert-bütil kaliks[4]aren türevi ile sıvı membranda bazı metal iyonların transport kinetiğinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, 69 s.
- Visser, H. C., Reinhoudt, D. N. and de Jong, F.**, 1994. Carrier-mediated transport through liquid membranes, *Chemical Society Reviews*, **23**, 75-81.
- Walkowiak, W., Bartsch, R.A., Kozłowski, C., Gega, J., Charewicz, W. A. and Amiri-Eliasi, B.**, 2000. Separation and removal of metal ionic species by polymer inclusion membranes, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **246(3)**, 643-650.
- Wan, Y. and Zhang, X.**, 2002. Swelling determination of W/O/W emulsion liquid membranes, *Journal of Membrane Science*, **196**, 185-201.
- Wang, L., Paimin, R., Cattrall, R.W., Wei, S. and Kolev, S.D.**, 2000. The extraction of cadmium(II) and copper(II) from hydrochloric acid solutions using an Aliquat 336/PVC membranes, *Journal of Membrane Science*, **176(1)**, 105-111.
- Weng, C. H., Lin, Y. T., Lin, T. Y. and 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
- Wenten, I.G.**, 2003. Recent development in membrane science and its industrial applications, *Membrane Science and Technology*, **24**, 1009-1024.
- Willems, G. J, Blaton N. M., Peeters, O. M and Ranter, C.J.**, 1977. The interaction of chromium (VI), chromium (III) and chromium (II) with diphenylcarbazide, diphenylcarbazone and diphenylcarbadiazone. *Analytica Chimica Acta*, **88**, 345-352.
- 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), *Analytica Chimica Acta*, **428(1)**, 89-101.
- Xu, T.**, 2005. Ion exchange membranes: State of their development and perspective, *Journal of Membrane Science*, **263**, 1-29.
- Xu, J. Y., Wang, L. J., Shen, W., Paimin, R. and Wang, X. G.**, 2004. The influence of the interior structure of Aliquat 336/PVC membranes to their extraction behavior, *Separation Science and Technology*, **39(15)**, 3527-3539.

- Xuan-cai, D. and Fu-quan, X.**, 1991. Study of the swelling phenomena of liquid surfactant membranes, *Journal of Membrane Science*, **59**, 183-188.
- Yalçın F.**, 1998. Membran proseslerle endüstriyel atıksularda renk giderimi, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 123s.
- Yalçın, S.**, 2004. Doğal ve sentetik çözeltilerden krom(III) ve krom(VI) giderilmesi, önderiştirilmesi ve türlemesi, Doktora Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 92s.
- Yıldız, Y.**, 2008. Sulu çözeltilerden kobalt ve nikelin sıvı membranlarla ayrılması, Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya, 120s.
- Yıldız, A. and Genç, Ö.**, 1993. Enstrümental Analiz Ders Kitabı, 1. Baskı Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara.
- Yılmaz, A., Kaya, A., Alpoguz, H. K., Ersoz, E. and Yılmaz, 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.
- Yoshida, S. and Hayano, S.**, 1986. Relationship between the extractability and the rate of transfer of potassium ion by macrocyclic carriers in liquid membrane systems. *Journal of American Chemical Society*, **108**, 3903-3907.
- Yüce, M.**, 2007. Arıtımı yapılmamış atıksulardan izole edilen mikroorganizmalarla reactive black b ve krom(VI) giderimi, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Biyoteknoloji Enstitüsü*, Ankara, 35s.
- Zhang, S. and Drioli, E.**, 1995. Pervaporation membranes, *Separation Science and Technology*, **30**, 1-31.

## ÖZGEÇMİŞ



**Ad Soyad:** Ahmet KAYA

**Doğum Yeri ve Tarihi:** Aydın - 1979

**Adres:** Pamukkale Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü

**Lisans Üniversitesi:** Pamukkale Üniversitesi

**Yüksek Lisans:** Pamukkale Üniversitesi

### Yayın Listesi:

- [1] Alpoguz, H.K., Kaya, A., Yilmaz, A. ve Yilmaz, M., 2005. Study on the transport kinetics of  $Hg^{2+}$  through calix-oligomer bulk liquid membrane, J. Macromol. Sci. Part A: Pure Appl. Chem., A42, 577-586.
- [2] Alpoguz, H.K., Kaya, A. ve Karakus, M., 2005. Mechanism and kinetics of copper(II) transport through a liquid membrane containing a dithiophosphate derivative as carrier, Turk J. Chem., 29, 345-353.
- [3] Alpoguz, H.K., Kaya, A., Memon, S. ve Yilmaz, M., 2005. Kinetic study of  $Hg^{2+}$  transport through a liquid membrane containing calix[4]arene dinitrile oligomer as Carrier, J. Macromol. Sci. Part A: Pure Appl. Chem., A42, 1159-1168.
- [4] Alpoguz, H.K., Kaya, A. ve Deligöz, H., 2006. Liquid membrane transport of  $Hg(II)$  by an azocalix[4]arene derivative, Sep. Sci. Technol., 41, 1155-1167.
- [5] Alpoguz, H.K., Kaya, A., Memon, S. ve Yilmaz, M., 2007. Facilitated supported liquid membrane transport of  $Hg^{2+}$  using calix[4]arene derivatives, J. Macromol. Sci. Part A: Pure Appl. Chem., 44, 17-20.
- [6] Alpoguz, H.K., Kaya, A. ve Sener I., 2007. Carrier-mediated transport of  $Hg(II)$  through bulk and supported liquid membranes”, J. Macromol. Sci. Part A: Pure Appl. Chem., 44, 1061-1068.
- [7] Yilmaz, A., Kaya, A., Alpoguz, H.K., Ersoz, M. And Yilmaz, M., 2008. Kinetic analysis of chromium(VI) ions through a bulk liquid membrane containing p-tert-butylcalix[4]arene dioxaocetylamide derivative, Sep. Purif. Technol., 59, 1-8.
- [8] Alpoguz, H.K., Kaya, A. ve Sener I., 2009. Mercury(II) ions transport from aqueous solutions using liquid membrane systems, Polish J. Chem., 83, 2021-2033.
- [9] Alpoguz, H.K., Kaya, A., Tabakci, B., Yilmaz, A., 2010. Facilitated transport of  $Cr(VI)$  through a bulk liquid membrane containing p-tert butylcalix[4]arene amine derivative as a carrier, Sep. Sci. Technol., 45, 1121-1129.

- [10] Karakus, M., Alpoguz, H.K., Kaya, A., Acar, N., Gorgulu, A.O., Arslan, M., 2011. A kinetic study of mercury(II) transport through a membrane assisted by new transport reagent, *Chem. Cent.l J.*, 5, 43,
- [11] Kabay, N., Baygu, Y., Alpoguz, H.K., Kaya, A., Gök, Y., 2013. Synthesis and characterization of porphyrazines as novel extractants for theremoval of Ag(I) and Hg(II) from aqueous solution” *Dyes and Pigments* 96, 372-376.
- [12] 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.
- [13] Kaya, A., Onac, C., Surucu, A., Karapinar, E., Alpoguz, H.K., Tabakci, B., 2013. Preparation of CTA-based polymer inclusion membrane using calix[4]arene derivative as a carrier for Cr(VI) transport, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, DOI 10.1007/s10847-013-0329-7, In press.
- [14] Kaya, A., Kutlu, T., Hol, A., Surucu, A., Alpoguz, H.K., 2013. Transport of Pb(II) by supported liquid membrane containing p-tert-butyl calix[4]amine derivative as carrier, *J. Desalination and Water Treatment*. DOI:10.1080/19443994.2013.800302, In press.