ÇANKIRI KARATEKİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

POLİMER İÇERİKLİ MEMBRANLAR İLE ALTIN (III)'IN ASİDİK SULU ÇÖZELTİLERDEN EKSTRAKSİYONU

ZÜBEYDE ŞENER

KİMYA ANABİLİM DALI

ÇANKIRI
2019

Her Hakkı Saklıdır

TEZ ONAYI

Zübeyde ŞENER tarafından hazırlanan **"**Polimer İçerikli Membranlar İle Altın(III)' nin Asidik Sulu Çözeltilerden Ekstraksiyonu**"** adlı tez çalışması ../../2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Volkan EYÜPOĞLU

Jüri Üyeleri :

Başkan: Doç. Dr. Şevki ADEM

Üye: Doç. Dr. Volkan EYÜPOĞLU

Üye: Dr. Öğr. Üyesi. Beytullah EREN

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Doç. Dr. Tamer KEÇELİ

Enstitü Müdürü

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Çankırı Karatekin Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğine göre hazırlamış olduğum "POLİMER İÇERİKLİ MEMBRANLAR İLE ALTIN (III)'IN ASİDİK SULU ÇÖZELTİLERDEN EKSTRAKSİYONU'' konulu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, tezin Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nden başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve bu çalışmanın Çankırı Karatekin Üniversitesi tarafından kullanılan "Bilimsel İntihal Tespit Programı"yla tarandığını, "intihal içermediğini" beyan ederim. Çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması halinde ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm. Çankırı Karatekin Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca gereğinin yapılmasını arz ederim. (……/……/2019).

Zübeyde ŞENER

(imza)

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

POLİMER İÇERİKLİ MEMBRANLAR İLE ALTIN(III)'NİN ASİDİK SULU ÇÖZELTİLERDEN EKSTRAKSİYONU

ZÜBEYDE ŞENER

Çankırı Karatekin Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Volkan EYÜPOĞLU

Bu çalışmada sentetik olarak hazırlanan klorürlü asidik çözeltilerden altının ekstraksiyonu polivinilden diflorit-co-hekzafloro propilen (PVDF-co-HFP) bazlı polimer içerikli iyonik membran (PİİM)'ler ile etkin bir biçimde gerçekleştirilmiştir. Çalışma 1,3-didodesil imidazolyum bromür ve 1,3-ditetradesil imidazolyum bromür tuzlarının altın taşınımındaki etkinliklerinin tespit edilmesi üzerine kurgulanmıştır. Au(III) taşınımı etki eden membran parametreleri; membran kalınlığı, ekstraktant oranı, plastikleştirici türü ve oranı değiştirilerek bir seri farklı bileşimlerde membran hazırlanmış ve altının en iyi taşındığı membran bileşimi tespit edilmiştir. Optimum bileşime sahip membranlar ile yapılan deneylerde membranın altın taşınım kapasitesi ve diğer metal iyonlarına karşı seçiciliği incelenmiştir. Sonuçlar doğrultusunda, IM14 ile hazırlanan membranın altın taşıma kapasitesi ve seçiciliğinin IM12'den fazla olduğu belirlenmiştir. Aynı zamanda, membranların kullanılmadan önce ve kullanıldıktan sonra SEM, AFM, EDX ve temas açısı ölçümü teknikleri ile yüzey karakterizasyonu yapılıp, metal taşınımının membran yüzey özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir.

2015, 122 Sayfa

ANAHTAR KELİMELER: Polimer içerikli Membranlar (PIM), iyonik sıvılar, imidazolyum tuzu, Altın ekstraksiyonu.

ABSTRACT

Master of Science Thesis

THE EXTRACTİON of GOLD(III) FROM ACİDİC AQUEOUS SOLUTİONS by POLYMER İNCLUSİON MEMBRANES

ZÜBEYDE ŞENER

Çankırı Karatekin University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisors: Doç. Dr. Volkan EYÜPOĞLU

In the present study, the extraction of gold from the synthetically prepared acidic chloride solution was excellently performed by poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropene (PVDF-co-HFP) based membranes. The study was fictioned on the determination of the alkyl chain length effectiveness of 1,3-didodecyl imidazolium bromide and 1,3-ditetradecyl imidazolium bromide salts for a gold transport. The effective membrane based parameters on gold transport were determined by changing some membrane properties like membrane thickness, extractant type and rate, plasticizer type, and rate. In the experiments performed with the membrane in optimum compositions, the gold transport capacity and the gold selectivity of the membrane against other metal ions was determined. Depending on the results, the gold transport capacity and the selectivity of membrane prepared with IM14 were higher than IM12 one. At the same time, surface characterizations have been performed by using SEM, AFM, EDX and contact angle techniques before and after the use of membranes and thus, the effect of metal transport on membrane surface properties has been investigated.

2015, 122Pages

Key Words: Polymer inclusion membrane (PIM), ionic liquids, imidazolium salt, gold extraction.

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca değerli bilgi ve tecrübeleriyle her zaman yol gösteren, çalışmam boyunca faydalı olabilmek için elinden gelenden fazlasını sunan, tecrübelerini aktarırken gösterdiği hoşgörü ve sabrından dolayı değerli danışman hocam sayın Doç. Dr. Volkan EYÜPOĞLU'na,

Proje kapsamında beraber çalıştığım çalışma arkadaşım Muharrem Ekrem KOÇ'a, çalışmalarımızda yardımcı olan arkadaşım Merve YILMAZ'a,

Çankırı'ya geldiğim günden itibaren beni yalnız bırakmayan, hiçbir zaman desteklerini esirgemeden güvenerek sabırla ve inançla yanımda olan tüm aileme, özellikle yüksek lisansa başlama kararımı destekleyen ve her zaman yanımda olan, psikolojik desteğini eksik etmeyen yengem Gülay ŞENER'e, sonsuz saygı ve teşekkürleri bir borç bilirim.

Bu tez 115Z768 nolu TUBİTAK projesi ve FF061218L08 nolu Çankırı Karatekin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi Yüksek Lisans tez projesi ile desteklenmiştir. Katkılarından dolayı TUBİTAK ve Çankırı Karatekin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine teşekkürü bir borç bilirim.

Zübeyde ŞENER
Çankırı, 2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET i
ABSTRACT ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR iii
SİMGELER DİZİNİ vii
ŞEKİLLER DİZİni x
TABLOLAR DİZİNİ xiii
1.GİRİŞ 1
2. LİTERATÜR ÖZETİ 3
2.1. Altın Hakkında Temel Bilgiler 3
2.1.1. Altının fiziksel ve kimyasal genel özellikleri 4
2.1.2. Altının yaygın kullanım alanları 5
2.2. İyonik Sıvılar 6
2.2.1. İyonik sıvıların organik sentez mekanizmaları 8
2.2.2. İyonik sıvıların yaygın kullanım alanları 10
2.3. Membran Prosesleri 13
2.3.1. Membranların Sınıflandırılması, Modülleri ve Özellikleri 15
2.3.2. Sıvı membran prosesleri 21
2.4. PİM Bileşenleri ve Özellikleri 23
2.4.1. Polimer içerikli membranlar (PİM) 23
2.4.2. Polimer matriksler 23
2.4.1.1. PVDF ve PVDF-co-HFP polimerinin kimyasal yapıları ve özellikleri 25
2.4.2. Ekstraktantlar / Taşıyıcılar 27
2.4.3. Plastikleştiriciler 28
2.4.3.1. Dielektrik sabiti 30
2.5. Membranlar Proseslerinde Kütle Taşınım Mekanizmaları 30

2.5.1. Fick'in 1. ve 2. difüzyon yasaları..... 322.5.3. Membran proseslerinde taşınım kinetiği 34
2.7. Literatür Taraması 41
3. MATERYAL METOT 49
3.1. Kimyasallar 49
3.1.1. İmidazolyum bromür tuzu sentezinde kullanılan kimyasallar 49
3.1.2. PİİM yapımında ve taşınım deneylerinde kullanılan kimyasallar 49
3.2. OSİS'lerin Sentezi 49
3.3. Kullanılan Sulu Çözeltiler 51
3.3.1. Besleme fazı çözeltileri 51
3.3.1.1. HCl ortamında Au(III) çözeltisi 51
3.3.1.2. Birden fazla metal iyonu içeren çözeltiler (girişim deneyleri için) 52
3.3.2. Sıyırma fazı çözeltisi 52
3.4. PİİM'lerin Hazırlama Aşaması 52
3.5. PİİM Taşınım Prosesinin İşleyişi 54
3.6.1. Kantitatif analiz yöntemleri 55
3.6.2. Kalitatif analiz yöntemleri 55
4. BULGULAR 56
4.1. İyonik Sıvıların Sentezi 56
4.1.1. 1H ve 13C NMR spektrumları 56
4.1.2. ATR-FTIR Spektrumları 60
4.3 PVDF-co-HFP Bazlı PİİM'ler ile HCl ortamından Au(III) Taşınım Deneyleri 62
4.3.1. Membran kalınlığının HCl ortamından Au(III) taşınımına etkisi 62
4.3.2. Plastikleştirici türünün HCI ortamından Au(III) taşınımına etkisi 65
4.3.3. Plastikleştirici oranının HCI ortamından Au(III) taşınımına etkisi 67
4.3.4. İmidazolyum tuzu oranının HCI ortamından Au(III) taşınımına etkisi 70

4.3.5. Optimum taşınım parametrelerinin tespiti 72
4.3.7. Optimum şartlarda çoklu metal taşınım deneyleri 77
4.3.8. Membran stabilite deneyleri 79
4.4. PİİM'lerin SEM, EDX, AFM ve Temas Açısı Ölçümleri ile Karakterizasyonu 80
4.4.1. SEM karakterizasyonu 80
4.4.2. AFM karakterizasyonu 82
4.4.3. EDX Karakterizasyonu 85
4.4.4. Temas açısı karakterizasyonu 87
5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER 90
KaynaklaR 96
ÖZGEÇMİŞ 104

SİMGELER DİZİNİ

Simge	Açıklama
M	Membran
SM	Sıvı Membranlar
BSM	Bulk Sıvı Membranlar
DSM	Destekli Sıvı Membran
DLDSM	Düz levha destekli sıvı membran
ESM	Emülsiyon Sıvı Membran
PİM	Polimer İçerikli Membran
PİİM	Polimer İçerikli İyonik Membran
PVDF	Poliviniliden florit
A	Membran Yüzey Alanı
B_F	Besleme Fazı
S_F	Sıyırma Fazı
M_F	Membran Fazı
D	Difüzyon Katsayısı
Mw	Molekül Ağırlığı
Mwc	Kritik Bağlanma Molekül Ağırlığı
Tg	Camsı Geçiş Sıcaklığı
Tm	Polimer Erime Noktası
SPE	Katı faz ekstraksiyon
PVC	Polivinil Klorür

CTA	Selüloz Triasetat
THF	Tetrahidro furan
CTB	Selüloz Tribütrat
PEG	Polietilenglikol
PVDF-co-HFP	Polivinilden Diflorit-Hekza Floro Propilen
TOA	Tri-n-oktil amin
TİOA	Triizooktil amin
NPOE	2-Nitrofenil Oktil eter
NPPE	2-Nitrofenil Pentil eter
TEHP	Tris (2etilhekzil) fospat
B2EHA	Bis (2-etilheksil) Adipat
İS	İyonik Sıvı
OSİS	Oda Sıcaklığındaki İyonik Sıvılar
DSİS	Düşük Sıcaklık İyonik Sıvılar
YSİS	Yüksek Sıcaklık İyonik Sıvılar
IM12	Didodesil imidazolyum bromür
IM14	Ditetradesil imidazolyum bromür
k	Hız Sabiti
Ke	Denge Sabiti
dC/dx	Konsantrasyon Gradienti
J	Akı
J_0	Başlangıç Kütle Akısı
P	Geçirgenlik
%RF	Yüzde Geri Kazanım

SF	Ayırma Faktörü
L	Litre
mL	Mililitre
µL	mikrolitre
nm	Nanometre
g	Gram
d	Yoğunluk
Vs	Spesifik Hacim
dev	Devir
dk	Dakika
GC-MS	Gaz Kromatografisi- Kütle Spektrometresi
MS	Kütle Spektrometresi
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
UV-VIS	Ultraviyole-Görünür Bölge
ICP-MS	İndüktif Çift Plazma Kütle Spektrometresi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopu
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskopu
FT-IR	Fourier Transform İnfrared Spectroscopy
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Altın metaline ait resim 6

Şekil 2.2 Asimetrik imidazolyum tuzunun sentez mekanizması 9

Şekil 2.3 Simetrik imidazolyum tuzunun sentez mekanizması 9

Şekil 2.4 Bazı anyon ve katyon türleri (Tuğba Selcen Atalay 2015)..... 10

Şekil 2.5 Bir iyonik sıvının metal ekstraksiyon mekanizması (Basit 2015)..... 11

Şekil 2.6 İyonik sıvıların uygulama alanları (Tuğba Selcen Atalay 2015)..... 12

Şekil 2.7 İyonik sıvıların kullanım alanlarına göre sınıflandırılması (Destegül 2011)... 12

Şekil 2.8 Membranın farklı modül konfigürasyonları: A: Plaka modül, B: Gözenekli fiber, C:Tübular, D: Spiral sarım (Harman 2011)..... 13

Şekil 2.9 Şematik olarak bir membranın gösterimi (Köseoğlu 2005) 14

Şekil 2.10 Gözenek çapı, süzülen madde ve membran prosesleri arasındaki ilişki (Köseoğlu 2005)..... 15

Şekil 2.11 Membran çeşitleri ve ayırma yöntemleri (Polat 2014)..... 18

Şekil 2.12 PVC, CTA ve PVDF-co- HFP polimerlerinin moleküler yapısı (Nghiem, Mornane et al. 2006) 24

Şekil 2.13 a) PVDF ve b) PVDF-co-HFP polimerlerinin yapısı (Zeytuni 2014) 26

Şekil 2.14 Bazı plastikleştiricilerin molekül yapıları (Nghiem, Mornane et al. 2006)... 29

Şekil 2.15 Sıvı membran teknolojisindeki taşınım mekanizmaları (Gürel and Büyükgüngör 2006, Şahin 2008) 32

Şekil 2.16 PİM içerisinden M' nin besleme fazından sıyırma fazına taşınımını gösteren basamaklar (Kislik 2009) 35

Şekil 2.17 Pomzaya ait resimler..... 40

Şekil 3.1 PİİM çözeltisi hazırlama aşaması……53

Şekil 3.2 PİİM ekstraksiyon hücresinin kurulum aşaması ve besleme fazında bulunan Au(III)' ün sıyırma fazına taşınım süreci 54

Şekil 4.1 1,3-didodesil imidazolyum bromüre ait ^{1}H NMR spektrumu……57

Şekil 4.2 1,3-didodesil imidazolyum bromüre ait ^{13}C NMR spektrumu 57

Şekil 4.3 1,3-ditetradesil imidazolyum bromüre ait ^{1}H NMR spektrumu 59

Şekil 4.4 1,3-ditetradesil imidazolyum bromüre ait ^{13}C NMR spektrumu 59

Şekil 4.5 1,3-didodesil imidazolyum bromür ve 1,3-ditetradesil imidazolyum bromür tuzlarının saf haldeki ve Au(III) ekstraksiyonu sonrası FTIR spektrumları 61

Şekil 4.6 Au(III) taşınımının optimizasyon çalışmalarında PİİM kalınlığının geçirgenlik katsayısına etkisi; plastikleştirici türü:B2EHPA, plastikleştirici oranı % (w/w) : 4,11, ekstraktant oranı % (w/w): 13,70. 64

Şekil 4.7 Au(III) taşınımının optimizasyon çalışmalarında PİİM kalınlığının akı değerine etkisi; plastikleştirici türü:B2EHPA, plastikleştirici oranı % (w/w) : 4,11, ekstraktant oranı % (w/w): 13,70 64

Şekil 4.8 Au(III) taşınımının optimizasyon çalışmalarında plastikleştirici türünün geçirgenlik katsayısına etkisi; plastikleştirici oranı % (w/w): 11,35, ekstraktant oranı % (w/w): 12,27, film kalınlığı ort: 111,67 µm. 66

Şekil 4.9 Au(III) taşınımının optimizasyon çalışmalarında plastikleştirici türünün akı değerine etkisi; plastikleştirici oranı % (w/w): 11,35, ekstraktant oranı % (w/w): 12,27, film kalınlığı ort: 111,67 µm. 67

Şekil 4.10 Au(III) taşınımının optimizasyon çalışmalarında plastikleştirici oranının geçirgenlik katsayısına etkisi; plastikleştirici türü: B2EHA, ekstraktant oranı % (w/w): 12,27, film kalınlığı ort: 111,67 µm. 69

Şekil 4.11 Au(III) taşınımının optimizasyon çalışmalarında plastikleştirici oranının akı değerine etkisi; plastikleştirici türü: B2EHA, ekstraktant oranı % (w/w): 12,27, film kalınlığı ort: 111,67 µm. 69

Şekil 4.12 Au(III) taşınımının optimizasyon çalışmalarında imidazolyum bromür tuzu oranının geçirgenlik katsayısına etkisi; plastikleştirici türü: B2EHA, plastikleştirici oranı % (w/w) : 11,35, film kalınlığı ort: 111,67µm. 71

Şekil 4.13 Au(III) taşınımının optimizasyon çalışmalarında imidazolyum bromür tuzu oranının akı değerine etkisi; plastikleştirici türü: B2EHA, plastikleştirici oranı % (w/w) : 11,35, film kalınlığı ort: 111,67µm. 72

Şekil 4.14 Optimum taşınım şartlarında besleme fazındaki Au(III) taşınımında İM türünün geçirgenlik katsayısına etkisi; ekstraktant oranı % (w/w): 21,86, film kalınlığı ort: 92,38 µm, plastikleştirici oranı % (w/w) : 11,35, plastikleştirici türü: NPOE. 74

Şekil 4.15 Optimum taşınım şartlarında besleme fazındaki Au(III) taşınımına İM türünün akı değerine etkisi; ekstraktant oranı % (w/w): 21,86, film kalınlığı ort: 92,38 µm, plastikleştirici oranı % (w/w) : 11,35, plastikleştirici türü: NPOE. 75

Şekil 4.16 Optimum taşınım şartlarında besleme fazındaki Au(III) taşınımında İM türü ve farklı oranlardaki pomzanın geçirgenlik katsayısına etkisi; ekstraktant oranı % (w/w): 21,86, film kalınlığı ort: 92,38 µm, plastikleştirici oranı % (w/w) : 11,35, plastikleştirici türü: NPOE, pomza miktarı: 0,05- 0,10- 0,15g 76

Şekil 4.17 Optimum taşınım şartlarında besleme fazındaki Au(III) taşınımında İM türü ve farklı oranlardaki pomzanın akı değerine etkisi; ekstraktant oranı % (w/w): 21,86,

film kalınlığı ort: 92,38 µm, plastikleştirici oranı % (w/w) : 11,35, plastikleştirici türü: NPOE, pomza miktarı: 0,05- 0,10- 0,15g 76

Şekil 4.18 Optimum taşınım şartlarında besleme fazındaki metal türlerinin geçirgenlik katsayısına etkisi; ekstraktant oranı % (w/w): 21,86, film kalınlığı ort: 92,38 µm, plastikleştirici oranı % (w/w) : 11,35, plastikleştirici türü: NPOE. 78

Şekil 4.19 Optimum taşınım şartlarında besleme fazındaki metal türlerinin akı değerine etkisi; Ekstraktant oranı % (w/w): 21,86, film kalınlığı ort: 92,38 µm, plastikleştirici oranı % (w/w) : 11,35, plastikleştirici türü: NPOE. 78

Şekil 4.20 Optimum taşınım şartlarında membran stabilite deneyinin etkisi; Ekstraktant oranı % (w/w): 21,86, film kalınlığı ort: 92,38 µm, plastikleştirici oranı % (w/w) : 11,35, plastikleştirici türü: NPOE. 79

Şekil 5. 1 Au(III) ekstraksiyonuna ait temiz membran ve ekstraksiyon sonrası membran görüntüleri ve kullanılan manyetik karıştırıcılar……95

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 2. 1 Saf altının mekanik özellikleri (Gürdal 2008) 4

Tablo 2. 2 Altın elementinin fiziksel özellikleri (Küçük 2007) 5

Tablo 2. 3 Yaygın olarak kullanılan bazı iyonik sıvılar (Tuğba Selcen Atalay 2015) 7

Tablo 2. 4 Membran üretiminde kullanılan bazı organik ve inorganik maddeler (Acı 2011) 16

Tablo 2. 5 Membran tipine göre membran proseslerinin rolü (Koyuncu 2010, Acı 2011, Polat 2014) 19

Tablo 2. 6 Sentetik membranların teknik özellikleri (Nath 2008) 20

Tablo 2. 7 Sıvı membranları oluşturan bazı kimyasal maddeler (Alğan 2009) 22

Tablo 2. 8 Polimer membran yapımında kullnılan maddeler (Yıldız 2014) 23

Tablo 2. 9 PIM' de kullanılan bazı polimerlerin fiziksel özellikleri (Onaç 2013) 25

Tablo 3. 1 Membranın üretiminde kullanılan iyonik sıvılar ve özellikleri……..... 51

Tablo 4. 1 PVDF-co-HFP temelli PİİM ile Au(III) taşınımına membran kalınlığı etkisi (IM12)……..... 63

Tablo 4. 2 PVDF-co-HFP temelli PİİM ile Au(III) taşınımına membran kalınlığı etkisi (IM14) 63

Tablo 4.3 PVDF-co-HFP temelli IM12 içeren PİİM ile Au(III) taşınımına plastikleştirici türü etkisi 65

Tablo 4.4 PVDF-co-HFP temelli IM14 içeren PİİM ile Au(III) taşınımına plastikleştirici türü etkisi 66

Tablo 4. 5 PVDF-co-HFP temelli IM12 içeren PİİM ile Au(III) taşınımına plastikleştirici oranı etkisi 68

Tablo 4.6 PVDF-co-HFP temelli IM14 içeren PİİM ile Au(III) taşınımına plastikleştirici oranı etkisi 68

Tablo 4.7 PVDF-co-HFP temelli IM12 içeren PİİM ile Au(III) taşınımına imidazolyum bromür tuzu oranı etkisi 70

Tablo 4.8 PVDF-co-HFP temelli IM14 içeren PİİM ile Au(III) taşınımına imidazolyum bromür tuzu oranı etkisi 71

Tablo 4.9 PVDF-co-HFP temelli IM12 ve IM14 içeren PİİM'ler ile Au(III)'ün optimum taşınım deneylerinde kullanılan membranlar 73

Tablo 4.10 PVDF-co-HFP temelli IM12 ve IM14 içeren PİİM'ler ile Au(III)'ün taşınımının optimum şartlarda uzun süreli kullanım etkinliğinin PİİM'ye etkisi 74

Tablo 4.11 PVDF-co-HFP temelli IM12 - IM14 ve pomza içeren PİİM'ler ile Au(III)'ün taşınımının optimum şartlarda uzun süreli kullanım etkinliğinin PİİM'ye etkisi 75

Tablo 4.12 PVDF-co-HFP temelli IM12 ve IM14 içeren PİİM'ler ile Au(III)'ün taşınımının optimum şartlarda çoklu metal taşınım etkinliğinin PİİM'ye etkisi 77

Tablo 4.13 Optimum şartlarda Au(III) taşınımında kullanılan PİİM'lerin SEM görüntüleri 81

Tablo 4.14 Optimum şartlarda Au(III) taşınımında kullanılan PİİM'lerin AFM görüntüleri 83

Tablo 4.15 Optimum şartlarda Au(III) taşınımında kullanılan PİİM'lerin AFM görüntüleri pürüzlülük parametreleri 84

Tablo 4.16 Optimum şartlarda Au(III) taşınımında kullanılan PİİM'lerin EDX görüntüleri 86

Tablo 4. 17 PVDF-co-HFP bazlı hazırlanan PİİM'lerin, farklı bileşimler ve farklı deney setleri için temas açısı ölçümleri 88

Tablo 5.1 Optimum şartlarda IM12 ve IM14 içeren PİİM'nin ayırma faktörleri……...94

1.GİRİŞ

Altın eski çağlardan beri insanların ilgisini çekmiş, devletlerin gelişmesinin ve zenginliğinin ölçüsü olmuştur. Dünya ekonomisinde, ticarete önemli katkılarda bulunmuştur. Günümüzde altın madenciliğinde cevherlerden altın-gümüş üretimi kimyasal, fiziksel ve metalurjik yöntemlere göre gerçekleştirilmektedir. Uygulanacak yöntem ise cevher yatağının türü, tenörü ve yapısal özellikleri dikkate alınarak belirlenir (Sayın 2010).

İnsanoğlunun tanıştığı ilk metal altın olmamasına rağmen belki de tanıştığı en büyüleyici ve etkili metal olarak altın yıllardır değerini ve önemini korumaktadır. Eski çağlarda alüvyon içinde bulunan nabit altın % 1-25 oranında az miktarda kalay, bakır, platin ve gümüş içerdiğinden saf değildi. Saf altına göre açık sarı renkte ve daha sert olan bu alaşım ‘’elektrum’’ olarak adlandırılmaktaydı (Erdem 2006).

Temel olarak altın alaşımları beyaz ve renkli altın alaşımları olarak iki guruba ayrılır. Gümüş, bakır, nikel ve çinko temel alaşım elementleri bu renk grupları elde edilirken kullanılır. Özellikle tercih edilen beyaz altın alaşımlarında temel alaşım elementi olarak nikel kullanılmaktadır. Altın için nikel iyi bir beyazlatıcı element olmasına rağmen, nikel bileşenleri ve nikel alerjen etki göstermektedir (Emre 2000).

Günümüzde ayırma ve saflaştırma teknoloji ve prosesleri oldukça fazla önem kazanmıştır. Özellikle su kirliliğine yol açan ve endüstriyel uygulamalar açısından bazı önemli bileşiklerin ve metallerin uzaklaştırılması ve metallerin liç çözeltilerinden geri kazanılası ve ekstraksiyonu temelinde çeşitli tekniklerin geliştirilmesive optimizasyonu oldukça büyük önem arzetmektedir (Yıldız 2008).

Bu teknikler arasında membran bazlı teknolojilerin önemi hızla artmakta ve sanayide kullanımı da yaygınlaşmaktadır. Membran teknolojilerinin alternatif metotlarından biri olan sıvı membran teknolojisi üzerine, fizikokimya, analitik kimya, kimya mühendisliği, inorganik kimya, fizyoloji ve biyoteknoloji alanlarındaki çalışmalar kapsamlı bir şekilde devam etmektedir (Güy 2009).

Sıvı membran prosesleri, metal iyonlarının tek bir basamakta hem ekstraksiyonu hem de geri kazanımı (sıyırılması) işlemlerini gerçekleştirme becerisine sahip olduklarından, çözücü ihtiyacını azaltmakta ve ayrırım veya geri kazanım işlemlerini daha ekonomik olarak gerçekleşmektedir (Kaya 2008).

Membran sistemleri 19. ve 20. yüzyılın başında sadece laboratuvar çalışmalarında kullanılmıştır. Membran teknolojisindeki gelişmeler, membran proseslerin, eczacılık, elektronik, metal işleme, biyoteknoloji, kimya, gıda, petrokimya gibi birçok endüstri kolunda kullanımını artırmıştır. Bu gelişmeler sonucunda, pahalı ve ileri teknoloji gerektiren bir proses olan membran prosesleri, diğer ayırma yöntemlerinden adsorpsiyon, distilasyon, sıvı-sıvıekstraksiyon, kristalizasyon ve gaz ayırımı prosesiyle karşılaştırılabilir duruma gelmiştir (Taşıyıcı 2009).

Yapılan çalışmada, Au(III)'ün sulu faz özellikleri ilgili makalelerde belirlenen koşullarda tutulmuştur. Polimer içerikli iyonik membran (PİİM) özelliklerinin değişken, sulu faz özelliklerinin ise sabit tutulduğu bu çalışmada Au(III) taşınımının PİİM özelliklerinin değişmesi ile hangi yönde değiştiği tespit edilmiştir. Çalışmada değişken PİİM özelliği olarak taşıyıcı (imidazolyum bromür tuzu) oranı, membran kalınlığı, plastikleştirici oranı ve plastikleştirici türü gibi parametreleri değiştirilip optimum kütle taşınım şartları belirlenmiştir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Altın Hakkında Temel Bilgiler

Altın; parlak sarı renkte, yumuşak ve işlenebilir bir metaldir. Yüksek korozyon direncine, sahip olan altın yanmaya, oksitlenmeye ve sülfürlenmeye karşı da dayanıklıdır. Aynı zamanda yüksek elektrik ve ısı iletkenliği de sahiptir. Fiziksel veya kimyasal özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla diğer metallerle kolayca alaşım yapabilir (Başaran 2010).

Yapılan araştırmalara göre altın ve alaşımları son yıllarda artan oranlarda elektronik sanayinde özellikle baskılı devrelerde, bağlantı elemanlarında, anahtarlarda ve minyatür devrelerde elektrik bağlantı elemanlarında, yarı iletken endüstrisinde, ince tel bağlantılarda ve kaplamalarda kullanılmaktadır (Altıntepe 2003).

Doğada oldukça saf halde bulunan altının neolitik ve kalkolitik dönemlerde önemi artmış, madencilik teknikleriyle toprak altından çıkarılmak yerine genellikle toprak yüzeyinden elde edilmiştir (Erdem 2006). Altın yer kabuğunda en az bulunan elementlerden biridir ve bu nedenle de değerli elementler sınıfında yer alır. Yer kabuğunda ortalama bir ton toprakta 0.0035gr (3,5 ppb) düzeyinde bulunmaktadır. Okyanus sularında altın litrede 0,002 mg (0,002 ppm) düzeyinde bulunmaktadır (Küçük 2007).

Altın kazanımında üç metod kullanılır. İlk metod, direkt olarak birincil kaynaklar kullanılmak suretiyle altın cevherlerinden, diğer metod ikincil kaynaklardan yapılan üretimdir (rafine bakır ve diğer temel metallerin üretiminde yan ürün olarak). Üçüncü metod altın hurdalarının geri kazanılması ile yapılan üretimdir. Bu yöntem bir geri dönüşüm prosesi olarak değerlendirilmektedir (Başaran 2010).

2.1.1. Altının fiziksel ve kimyasal genel özellikleri

Kimyasal özellikleri; Altın; su, kuru veya nemli hava, oksijen, ozon, azot, flor, iyot, kükürt ve hidrosülfürlü ortamlarda normal koşullar altında reaksiyona girme eğiliminde değildir. Metalik elementler arasında oldukça inert ve soy olanlarından bir tanesidir. Elektropozitif özelliği zayıf metal olduğundan, altının kimyasal etkinliği çok düşüktür ve bozunmaz, ayrıca korozyona karşı direnci ve stabilitesi de oldukça yüksektir (Gürdal 2008).

Altın bileşiklerini oluştururken +1 , +2 (ender olarak) ve +3 değerleriyle yükseltgenir. Altın "kral suyu" (1 HNO3 + 3 HCl) ve klorlu su gibi çok kuvvetli oksidasyon çözücülerinde çözünür. Klor ve brom ile tepkimeye girer (Gürdal 2008). Saf altının mekanik özellikleri Tablo 2. 1' de verilmiştir.

Tablo 2. 1 Saf altının mekanik özellikleri (Gürdal 2008)

	Çekme dayanımı(N/mm^2)	**Uzama (%)**	**Sertlik (BDS)**	**Elastik modülü**	
				(Gpa)	**10^6psi)**
Döküm	125	30	33	74,5	10,8
Biçimlenebilr ve tavlanmış	130	45	25	79,9	11,6
%60 Kesit daralması(50mm'de)	220	4	58	79,3	11,5

Fiziksel özellikleri; Altın yumuşaklığından dolayı çok yüksek parlatılabilme ve kolaylıkla şekillendirilebilme özelliğine sahiptir. Altının rengi içerdiği alaşım elementlerinin miktarına ve türüne bağlı olarak değiştirilebilir. Çok ince altın folyo içinden geçen ışık vasıtasıyla altında mavi-yeşil renk gözlenmesi de mümkündür. 20 ºC sıcaklıkta, atom hacmi 10.21 cm^3/mol ve yoğunluğu 19,29 g/cm^3'tür. Alaşımları içerisinde kullanılan metalin özelliklerine göre değişen ergime noktası düştükçe genel olarak buharlaşma kayıpları artar. Bu nedenle altın alaşımlarında ergime noktası altına yakın metallerin kullanılması daha uygun olarak kabul edilmektedir. Altın metaller içerisinde en kolay sündürülebilir veya haddelenebilir olanıdır. Saf haldeki çekme

dayanımı 127.5 N/mm² dir olarak bilinmektedir (Altıntepe 2003, Küçük 2007). Aşağıda Tablo 2.2' de altın elementine ait fiziksel özellikler verilmiştir.

Tablo 2. 2 Altın elementinin fiziksel özellikleri (Küçük 2007)

Atom ağırlığı	196.966569 g/mol
Enerji seviyesinde Elektron sayıları	2, 8, 18, 32, 18
Ergime ısısı	12.55Kj/mol
Buharlaşma ısısı	324kj/mol
Isı Kapasitesi	24.418 (25Cº)J/(mol.K)
İyonlaşma enerjisi	890.1 KJ/mol
Elektrik direnci	22.14 nΩ.m (20 Cº)
Isıl iletkenlik	318 W/(m.K)
Isıl genleşme	14.2 µm/(m.K)(25 Cº)
Sertliği	Vickers=216Mpa, Brinell=2456MPa, Mohs=2.5

2.1.2. Altının yaygın kullanım alanları

Altının kuyumculukta gümüşlü, paladyumlu, bakırlı veya platinli alaşımları çok kullanılır. Altın kimyasal tepkimeye kolayca girmediğinden ve elektrik iletkenliği yüksek olduğundan en çok elektrik ve elektronik sanayiinde çeşitli amaçlarla ve çeşitli devre bileşenlerini yapısında kullanılmaktadır. Altın, aynı zamanda askeri jet türbin motorlarında, yüksek performanslı roket motorlarında, madeni para ve madalyon basımında, kitap süslemesinde, binaların iç ve dış dekorasyonunda, tabak süslemeleri gibi çeşitli aksesuarların yapımında da kullanılmaktadır. Diş hekimliğinde diş dolgusu, diş ve köprü olarak kullanılan altın saf halde veya platin grubu metallerle alaşım halinde kullanılmaktadır (Aydın 2011, Tağtekin 2016). Şekil 2.1' de altın metali ile ilgili resimler verilmiştir.



Şekil 2.1 Altın metaline ait resim

Altın doğal ve endüstriyel çevrede karşılaşabileceğimiz en tehlikesiz metaldir. Aktif elementlerden biri olan oksijenle asla tepkimeye girmez, bu da altının asla kararmayacağı ya da paslanmayacağı anlamına gelir. Metaller arasında kırılmadan küçük bir tel ya da lif haline getirilebilen tek metal altındır. Bir altın zerresi 5 mil uzunluğunda bir tel haline gelebilir. Sonuç olarak altın aşırı derecede ince levha haline gelecek şekilde şekillendirilip genişletilebilir (Önel 2011).

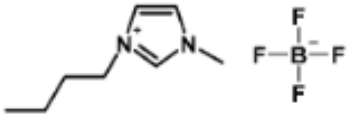
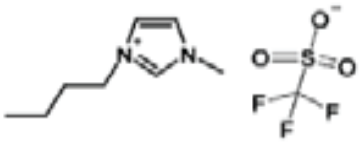
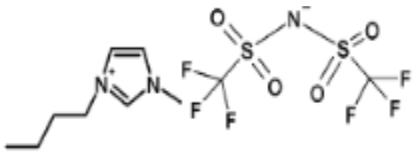
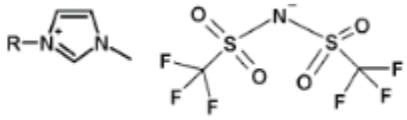
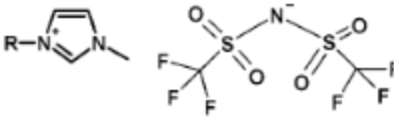
2.2. İyonik Sıvılar

İyonik sıvılar (İS) ilk kez 1914 yılında 12 ^{0}C' de eriyen etil amonyum nitratın hazırlanması ile literatüre girmiş ve molten (erimiş) tuz olarak da literatürde ifade edilmiştir. İyonik sıvılar 100^{0}C 'nin altında erime noktasına sahip, anyon ve katyondan oluşan saf bileşikler olarak tanımlanmaktadırlar. Çok düşük erime noktasına sahip katılar ya da oda sıcaklığında sıvı yapıda olan iyonik sıvılar, yüksek sıcaklıklara kadar bozunmama eğilimi göstermektedirler (Destegül 2011).

Yüksek iletkenlik, viskozite ve yoğunluk özellikleri, uçucu ve yanıcı olmayışları, gibi fiziksel özelliklerinden dolayı önemli kimya sanayinde önemli bileşikler olarak kabul edilmektedirler. İyonik sıvılar, düşük yanıcı karakterde oluşları, geniş elektrokimyasal uygulama alanlarının olması, yüksek termal kararlılık göstermeleri, geniş sıcaklık aralığında sıvı olmaları, düşük buhar basıncına sahip olmaları, iyonik hareketlilikleri ve iyi bir çözücü olmaları gibi özelliklerinden dolayı değerli bileşiklerdir (Düğdü 2013).

Tablo 2.3’ de yaygın olarak kullanılan bazı iyonik sıvılar ve molekül şekilleri verilmiştir.

Tablo 2. 3 Yaygın olarak kullanılan bazı iyonik sıvılar (Tuğba Selcen Atalay 2015)

İyonik Sıvı	**Yapısı**	**Kısa Adı**
1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate		[bmim][PF4]
1-Butyl-3-methylimidazolium triflate		[bmim][TfO]
1-Butyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) İmide		[bmim][Tf2N]
1-Hexyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide; R=C6H13		[hmim][Tf2N]
1-octyl-3-methylimidazolium bis[(trifluoromethyl) sulfonyl]imide; R=C8H17		[omim][Tf2N]

Hidrofobik özelliğe sahip oda sıcaklığında sıvı olan iyonik sıvı (OSİS)’ler ağır metallerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması ve ayrılmasında ekstraktant olarak kullanılma potansiyeline sahiptirler. Bu tuzların anyon ve katyonlar ile neredeyse sınırsız kombinasyonlarda birleşme olasılıkları, birçok metali ekstrakte etme konusunda laboratuar ölçekli çalışmalardan endüstriyel ölçekli çalışmalara kadar oldukça geniş spektrumlu bir çalışma alanı sunmaktadır (Martinis, Berton et al. 2010).

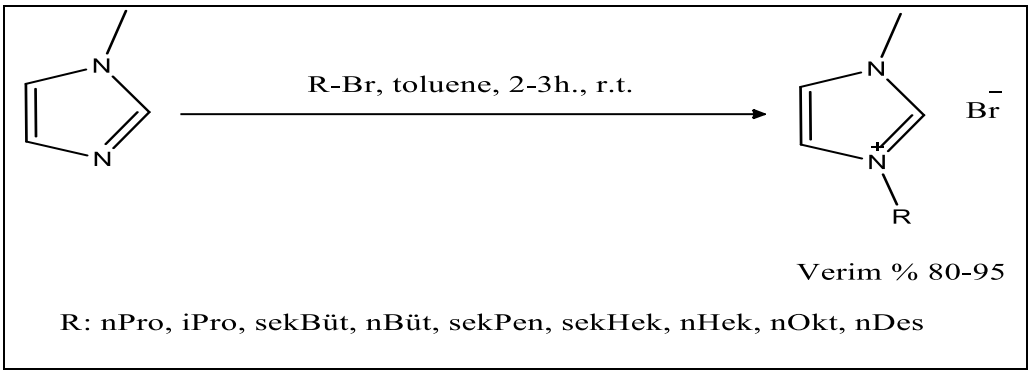
İyonik sıvılar hem organik hem de anorganik yapı barındırdıklarından dolayı iyi bir çözücüdürler. Organik tarafları ile organik maddeleri çözebileceği gibi inorganik

tarafları ile de inorganik karakterli molekülleri çözebilirler. Bu özellikle birçok organik, organometalik, inorganik ve polimerik bileşiği çözme yetisi sergilemektedirler. Reaktif ve katalizörlerin iyonik sıvılardaki yüksek çözünürlüklerinden dolayı derişik çözeltiler ve küçük reaktörlerin ile İS bazlı sentez işlemlerinde kullanılabilmesi mümkün olabilmektedir (Mikami 2005).

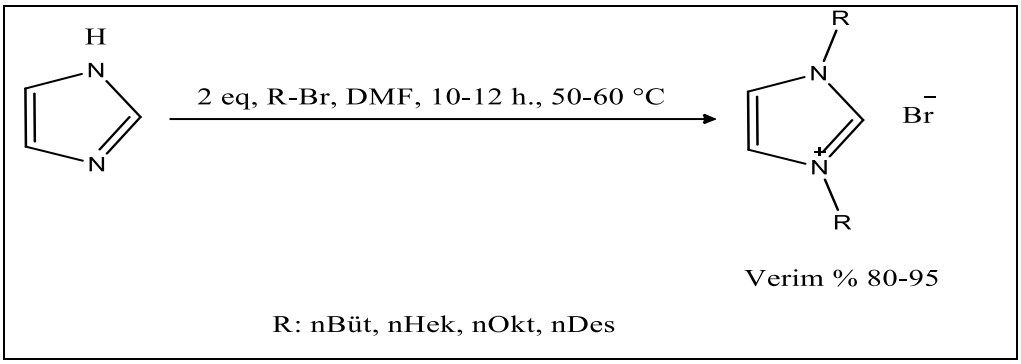
Geleneksel organik çözücülere ve suya kıyasla OSİS içeren ortamlarda buhar basıncının düşük dolayısı ile kaynama noktasının ve ısı kapasitelerinin yüksek olmasından ötürü kinetik kontrol daha iyi sağlanabilir. Birçok organik çözücü ile karışmazlar, bu özellikleri bu bileşiklerin iki fazlı sistemlerde kullanılabilmelerini sağlar. Ayrıca katalitik tepkimeler için de oldukça değerlidir. Çünkü ürünler organik bir çözücü kullanılarak iyonik sıvıdan ekstrakte edilebilir ve katalizör iyonik sıvı içinde kalır ve geri dönüştürülerek tekrardan kullanılabilir. Kolay ve ucuz yollardan sentezleri gerçekleştirilebilir (Fortuny, Coll et al. 2014, Zare, Haghtalab et al. 2015). Bu nedenlerden dolayı OSİS'lere bağlı elde edilen gelişmeler akademik ve endüstriyel çevrelerce artan bir ilgi ile karşılaşmaktadır.

2.2.1. İyonik sıvıların organik sentez mekanizmaları

Bir İS çeşidi olan imidazolyum tuzlarının sentezinde uygulanan yönteme göre simetrik ya da asimetrik imidazolyum tuzları sentezlenebilir. İmidazolyum tuzu, alkil bromür ve N-metil imidazol kullanılarak sentezlenir. Ancak asimetrik imidazolyum tuzlarının sentezi tek basamakta gerçekleşirken, simetrik imidazolyum türevi imidazolyum tuzları KOH veya NaOH gibi kuvvetli bir bazın imidazol bileşiğindeki asidik H ile etkileştirilmesi ve sonrasında alkil halojenür ile 2,0 eq oranda reaksiyona sokulmasıyla gerçekleşir. Şekil 2.2 ve Şekil 2.3 'de asimetrik ve simetrik imidazolyum tuzlarının sentez mekanizmaları verilmiştir (Malhotra 2007, Zolfigol, Khazaei et al. 2013).

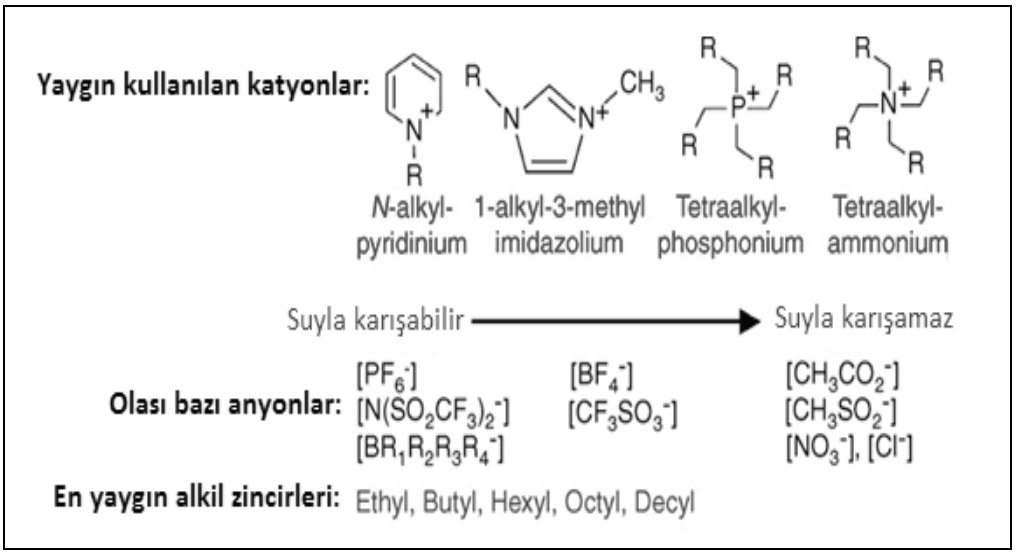


Şekil 2.2 Asimetrik imidazolyum tuzunun sentez mekanizması



Şekil 2.3 Simetrik imidazolyum tuzunun sentez mekanizması

Basit bir iyonik sıvı anyon ve katyondan oluşmaktadır. Genellikle alkil zincirinde anyonlar küçük katyonlar ise daha büyük bir şekilde bulunurlar. Ayrıca iyonik sıvıların, anyon ve katyonlarındaki alkil zincirinin uzunluğuna bağlı olarak fiziksel ve kimyasal özellikleri farklılık göstermektedir (Tuğba Selcen Atalay 2015). Bazı anyon ve katyon türleri Şekil 2.4' de verilmiştir.



Şekil 2.4 Bazı anyon ve katyon türleri (Tuğba Selcen Atalay 2015)

2.2.2. İyonik sıvıların yaygın kullanım alanları

Günümüzde iyonik sıvıların birçok uygulama alanı vardır. Kimyada; metal elde etmede, kuru temizlemede, günlük ev işlerinde, fizikte; ısı transferinde, maddenin difüzyon viskozite gibi fiziksel özelliklerinin bulunmasında, biyolojide; biokütlenin işlenmesinde iyonik sıvı sistemleri kullanılmaktadır (Uygun 2007).

İyonik sıvılar klasik solventlerden daha vizkozdurlar. Ayrıca bu maddeler sentez ve kataliz proseslerinde, pillerde, boyalara duyarlı güneş hücrelerinde, ısıl hücrelerde, çift tabaka kapasitörlerinde, ısı enerji depolamada da kullanılmaktadır (Kotil 2015).

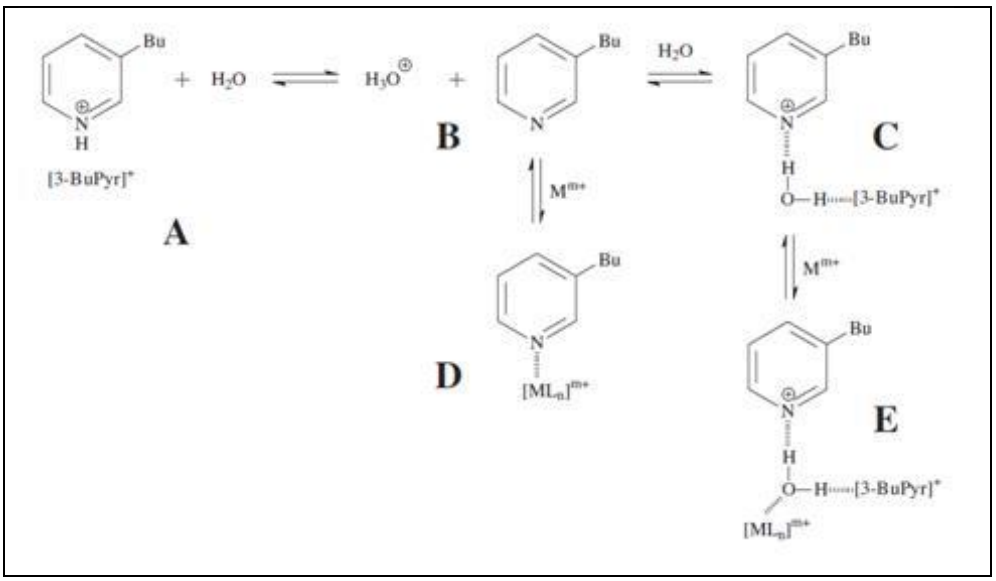
İyonik sıvılar erime noktalarına göre ikiye ayrılır:

- Oda sıcaklığında iyonik sıvılar (OSİS); oda sıcaklığı civarında sıvı formda bulunurlar. Asimetrik anyon ve katyondan oluşurlar.
- Düşük sıcaklık iyonik sıvıları (DSİS); 130 K' nin altında sıvı formda bulunan iyonik sıvılardır.

OSİS daha çok yeşil kimya uygulamalarında yaygın olarakkullnılmaktadır. Yüksek sıcaklık iyonik sıvıları (YSİS) (ergimiş tuzlar), beyaz altın elde etmeye kadar geniş bir endüstriyel uygulama alanına sahiptir. Yüksek sıcaklık iyonik sıvılarının endüstride

yaygın kullanılmasının sebebi, elektriği iyi iletmesi, akışkan özelliği göstermesi, yüksek sıcaklıklara ulaşabilir olması ve iyi ısı iletkenliklerinin olmasıdır (Kaya 2012).

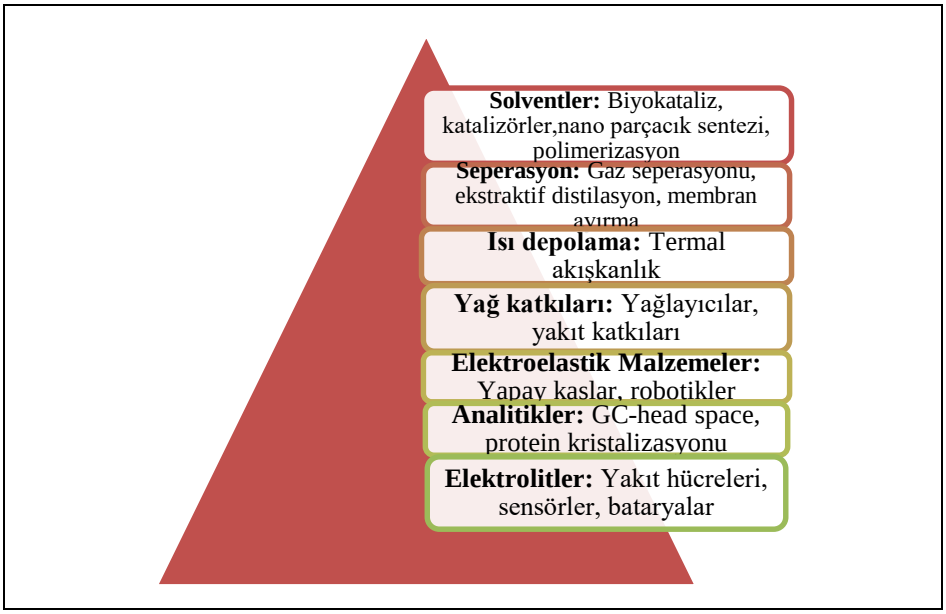
İS'lerin kullanım alanlarının genişlemesiyle birlikte, son zamanlarda OSİS'ler uçucu ve toksik organik çözücülerin yerine kullanılmaya başlanmıştır. Gaz kromatografisinde durgun faz, sıvı kromatografisinde hareketli faz olarak OSİS'ler kullanılmaktadır. Çevre güvenliği bakımından OSİS'lerin ayırma proseslerinde seyreltici olarak kullanılması büyük öneme sahiptir. Ayrıca OSİS'ler son zamanlarda fizikokimyasal özelliklerinden dolayı sıvı-sıvı ekstraksiyon proseslerinde organik solvent ve ekstraktant (taşıyıcı) olarak kullanılmaktadır (Smirnova, Torocheshnikova et al. 2004). Şekil 2.5'de bir iyonik sıvının ekstraktant olarak bir metal iyonunu ile arasında gerçekleşen reaksiyon şeması ifade edilmiştir.



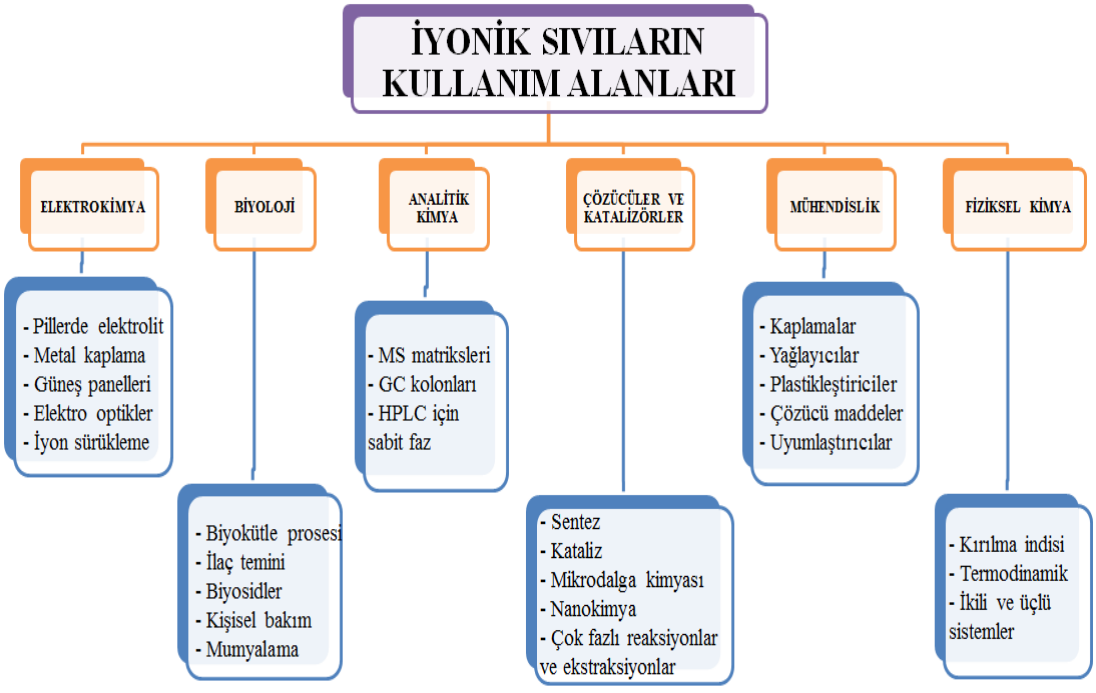
Şekil 2.5 Bir iyonik sıvının metal ekstraksiyon mekanizması (Basit 2015)

İS'lerin uygulama alanlarına göre sınıflandırılması Şekil 2.6' da, OSİS'lerin kullanım alanlarına göre sınıflandırılması ise Şekil 2.7 üzerinde gösterilmiştir.

İyonik Sıvıların Uygulama Alanları



Şekil 2.6 İyonik sıvıların uygulama alanları (Tuğba Selcen Atalay 2015)

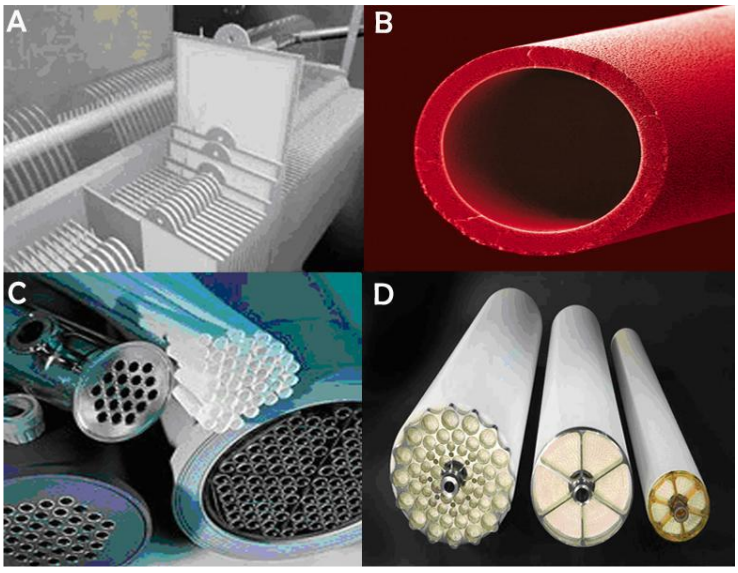


Şekil 2.7 İyonik sıvıların kullanım alanlarına göre sınıflandırılması (Destegül 2011)

2.3. Membran Prosesleri

Membran; maddenin molekül büyüklüğüne, maddenin membrana kimyasal afinitesine veya maddenin elektrostatik veya manyetik özelliği ile membran arasındaki etkileşimlere göre ayrılmasını sağlayan bir araçtır. Bu bağlamda membranlar için birer seçici bariyerdirler tanımını yapmak da doğru kabul edilebilir. Bir maddenin membran üzerindeki hareketine yürütücü kuvvetler neden olur. Yürütücü kuvvetler elektriksel potansiyel, kimyasal potansiyel veya basınç değişimlerinden kaynaklanır. Yapısı ve fonksiyonları farklı birçok membran çeşidi vardır (Harman 2011).

Bir membran homojen veya heterojen, kalın veya ince, katı veya sıvı, olabilir. Membranda taşınım aktif ya da pasif şekilde olabilir; aktif taşınım kimyasal ajanlar vasıtası ile pasif taşınım ise basınç sıcaklık ya da konsantrasyon farkı ile gerçekleştirilebilir. Aynı zamanda membranlar doğal ya da sentetik, nötral ya da yüklü de olabilirler (Mulder 1991). Membranın farklı modül konfigürasyonları Şekil 2.8' de verilmiştir.

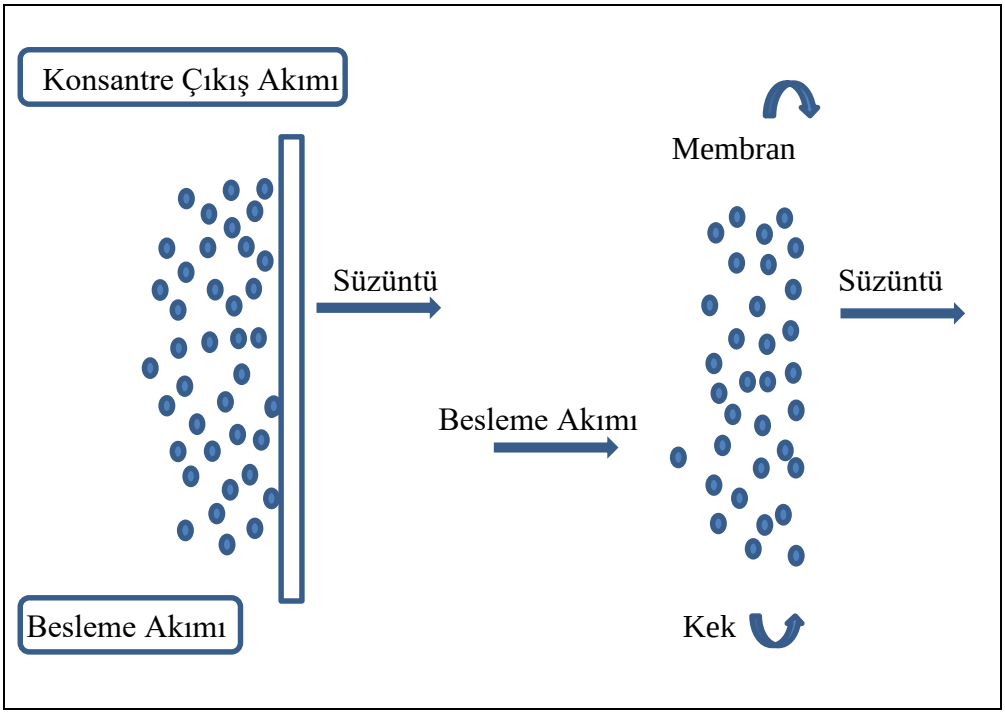


Şekil 2.8 Membranın farklı modül konfigürasyonları: A: Plaka modül, B: Gözenekli fiber, C:Tübular, D: Spiral sarım (Harman 2011)

Membranlar karışım halindeki maddelerin ayrılması amaçlı kullanılabilir. Ayırma işleminde ilk olarak çözünmüş maddelerin ayırımı, daha sonra tutunmak istenen partiküllerin ayırımı gerçekleştirilir. Membran prosesleri;

- Sıvılardan kolloidlerin ve büyük ölçekli moleküllerin ayırımı
- Sadece iyonik türlerin ayırımı
- Sıvılardan ve gazlardan mikron boyutundaki partikül filtrasyonu veya gaz ayırımı
- Konsantre çözelti eldesi
- Sulardan veya diğer sıvılardan askıdaki katı veya çözünmüş maddelerin ayırımı gibi amaçlar için kullanılır.

Membranlarda ayırma işleminde, besleme akımı sürücü kuvvetlerin etkisiyle iki ayrı akıma ayrılır. Membrandan geçen akım "süzüntü", geçemeyen akım ise "konsantre" olarak adlandırılır (Kaleli 2006). Şekil 2.9' da membranın şematik gösterimi verilmiştir.

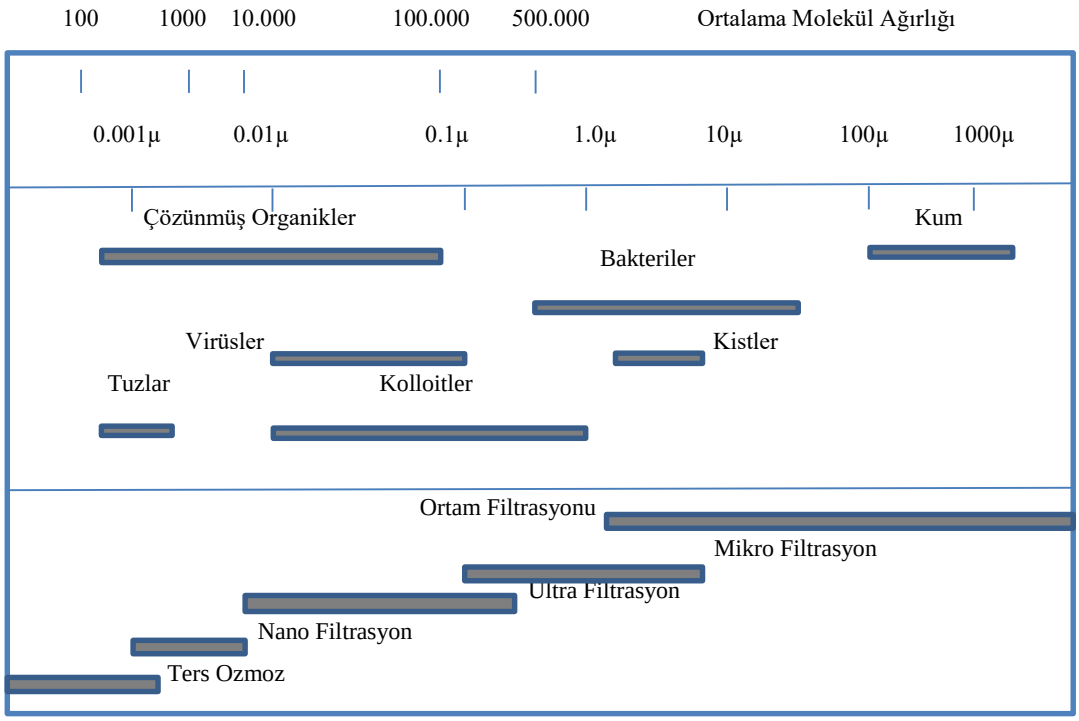


Dead-end Membran Filtre Konfigürasyonu

Şekil 2.9 Şematik olarak bir membranın gösterimi (Köseoğlu 2005)

2.3.1. Membranların Sınıflandırılması, Modülleri ve Özellikleri

Fonksiyonları ve yapısı farklı olan membran çeşitleri vardır. Membran ayırma işlemi, gözenek çapı ve süzülen maddelerin büyüklüğü arasındaki ilişkiler Şekil 2.10' da görülmektedir (Köseoğlu 2005).



Şekil 2.10 Gözenek çapı, süzülen madde ve membran prosesleri arasındaki ilişki (Köseoğlu 2005)

Membranlar özelliklerine göre; yapıları (katı ve sıvı membranlar), morfolojik özellikleri (gözenekli veya gözeneksiz), uygulama alanları (gaz-sıvı, sıvı-sıvı ayırma, vb.), transport mekanizmaları (adsorpsiyon veya difüzyon) ve polimer türü (doğal veya sentetik) olarak sınıflandırılmaktadır (Cheryan 1998). Membran üretiminde kullanılan organik polimerler ve inorganik maddeler Tablo 2.4' de verilmiştir.

Tablo 2. 4 Membran üretiminde kullanılan bazı organik ve inorganik maddeler (Acı 2011)

Organik maddeler	**İnorganik maddeler**
•Selülozik polimerler	•Seramikler
–Selüloz asetat	–Alumina (g-Al2O3, a-Al2O3)
–Selüloz triasetat	–Zirconia (ZrO2)
– Selüloz nitrat	–Titania (TiO2)
– Selüloz esterler	– Silisyum dioksit (SiO2)
•Polysülfonlar	•Metal
•Polyvinildin florürler (PVDF)	– Sinterlenmiş çelik fiberler veya tozlar
•Polykarbonatlar	–Farklı destek tabakaları üzerinde ince veya kalın filmler
•Polyesterler	
•Polyeterler	
•Polyamidler	
•Polypropilen	
•Politetrafloroetilen (PTFE)	
•Polyvinil kloridler (PVC)	
•Poliakrilonitriller (PAN)	
•Poliüre	

Günümüzde membran prosesleri arasında gelişimini tamamlamış ve endüstriyelleşmiş olanlar mikrofiltrasyon, nanofiltrasyon, ters osmoz ve elektrodiyalizdir. Pervaporasyon ise uçucu organik bileşenlerin buhar fazında ayrılması için kullanılan bir yöntemdi. Kolaylaştırılmış taşınım gibi membran ayırma prosesleri endüstriyel uygulamalarının yanı sıra laboratuvar ve pilot ölçekli uygulamalarla da gelişmeye devam etmektedir (Saf 2010). Membran proseslerin sürücü kuvvetlere göre sınıflandırılması Tablo 2.5' de verilmiştir.

Membran teknolojileri diğer arıtma teknolojileriyle karşılaştırıldığında avantaj ve dezavantajları vardır. Avantajları;

- Modüler olarak tasarlanabilmeleri
- Taşınabilir olması
- Maliyetinin daha aza indirgenmesi
- Daha küçük alan ve hacim kaplamaları
- Sıcaklık değişimlerinden fazla etkilenmemeleri ve kimyasal ilave gereksiniminin çok az ya da hiç olmaması
- Az enerji kullanmaları
- Belirli boyut sınırlandırmasının olmaması

Membran kirlenmesi ve membran ömrünün kısa olması da dezavantajlarıdır (Yazıcı 2012).Membran da kütle akışını sağlayan yürütücü kuvvetler; basınç, konsantrasyon, sıcaklık ve elektriksel potansiyel farkıdır. Yürütücü kuvvetlerine göre membran prosesleri aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir (Mishra, Kim et al. 2014, Polat 2014, Rout and Sarangi 2014).

1. Basınç farkının yürütücü kuvvet olduğu membran prosesleri;
   - Ters osmoz
   - Nanofiltrasyon
   - Ultrafiltrasyon
   - Mikrofiltrasyon
   - Pervaporasyon
   - Gaz ayırma

2. Konsantrasyon farkının yürütücü kuvvet olduğu membran prosesleri;
   - Diyaliz
   - Sıvı membran

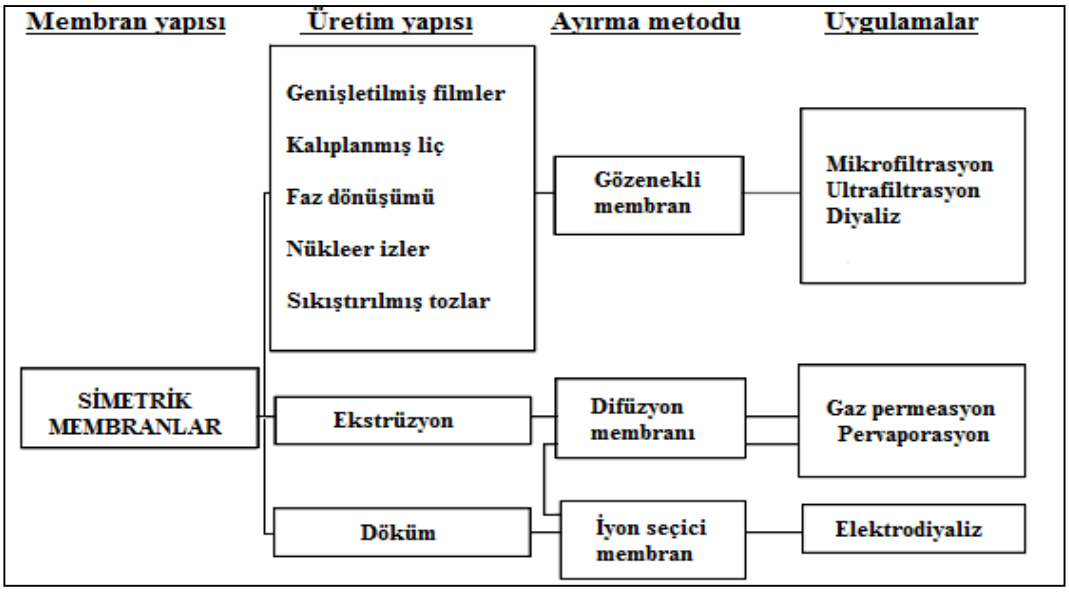
3. Elektriksel potansiyel farkının yürütücü kuvvet olduğu membran prosesleri;
   - Elektrodiyaliz

4. Sıcaklık farkının yürütücü kuvvet olduğu membran prosesleri;

- Membran destilasyonu

Memran ayırma prosesleri, basınç farkına dayanarak çözünmüş türlerin membrandan süzüldüğü işlemdir. Basınç yürütücülü membran prosesleri klasik filtrasyon ve çapraz akış filtrasyonu olarak iki şekilde işletilir. Klasik filtrasyon uygulamalarında süzüntü akış hızında zamanla bir azalma meydana gelirken, çapraz akış filtrasyon uygulamalarında ise sistem klasik filtrasyona göre daha uzun zaman periyodunda çalıştırılabilir ve yüksek akı değerleri elde edilebilir. Çapraz akış filtrasyonunda membran malzemesi üzerine tutulan parçalara; sürtünme kuvveti, difüzyon, sürükleme kuvveti, elektrostatik etkileşim, sterik etkiler gibi birçok kuvvet etki etmektedir. Belirnenen bu kuvvetler, membran kirlenmesi, akı kaybı ve giderme veriminin değerlendirilmesini sağlamaktadır (Koyuncu 2010).

Membran yapısı, membranların üretimi, ayırma metodu ve uygulamaları hakkında bilgiler Şekil 2.11' de verilmiştir. Bu bilgilere göre simetrik, asimetrik ve sıvı membranların hangi yöntemlerle imal edildiği ayırma işleminde kullanılan membranın cinsi ve hangi membran prosesine uygulanabildiği görülmektedir (Baker 1999).



Şekil 2.11 Membran çeşitleri ve ayırma yöntemleri (Polat 2014)

Tablo 2.5' de membran proseslerinde kullanılan membran tipleri ve ayırmadaki rolü görülmektedir.

Tablo 2. 5 Membran tipine göre membran proseslerinin rolü (Koyuncu 2010, Acı 2011, Polat 2014)

Membran Prosesi	**Hareket Gücü**	**Membran Tipi**	**Membranın Rolü**	**Yürütücü Kuvvet**
Mikrofiltrasyon	ΔP	Gözenekli membran Simetrik mikro gözenekli (0,02-10 μm)	Süspansiyonların ayrılması, antibiyotiklerin saflaştırılması	Basınç, 1–5 atm
Ultrafiltrasyon	ΔP	Mikrogözenekli membran	Makromoleküler çözeltilerin deriştirilmesi, fraksiyonlarına ayrılması ve saflaştırılması, meyve sularının arıtılması	Basınç, 2–10 atm
Nanofilrasyon	ΔP	Mikrogözenekli membran	Orta Mw sahip çözeltilerin deriştirilmesi, fraksiyonlarına ayrılması ve saflaştırılması, atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılması, suyun demineralizasyonu	Basınç, 5–50 atm
Membran destilasyonu	ΔT/ΔP	Mikrogözenekli membran	Çözeltilerin deriştirilmesi ve tuz giderilmesi, endüstriye atıklardan HCI nin eldesi	-
Diyaliz	ΔC	Mikrogözenekli ve gözenekli membran	Mikromoleküler çözelti ve süspansiyonun düşük mol ağırlıklı maddelerden ayrılması, Sülfürik asitten nikel sülfatın ayrılması	Konsantrasyon farkları
Elektrodiyaliz	ΔE	Gözeneksiz iyon değiştirici membran	Çözeltilerden iyonların veya organiklerin ayrışması, deniz suyundan saf su eldesi, peynir altı sularının demineralizasyonu, ultra saf su üretimi	Elektriksel potansiyel
Ters osmoz	ΔP	Gözeneksiz membran	Düşük mol ağırlığına sahip kolloidal maddelerin deriştirilmesi, atık suların temizlenmesi,	Basınç, 10–100 atm
Gaz ayırma	ΔP	Gözenekli veya gözeneksiz membran	Gazların ayrılması, Biyogazdan metanın toplanması, havadan azotun eldesi, metandan karbondioksitin ayrılması	100-1000 psi
Pervaporasyon	ΔP	Gözeneksiz membranlar	Sıvı karışımların ayrılması, Alkol-su karışımının dehidratasyonu	1-10 psi
Sıvı membran prosesi	ΔC	Gözeneksiz membranlar	Sıvı karışımlardan iyonların ayrılması, gaz karışımlarının ayrılması, sıvı karışımların ayrılması, atık sulardan fenol, krezol, alkali metal ve ağır metal iyonlarının giderilmesi	-
Membran elektrolizi	-	Mikrogözenekli ve gözeneksiz membran	Klor-alkali prosesi	-

*Basınç farklılığı (ΔP), konsantrasyon farklılığı (ΔC), sıcaklık farklılığı (ΔT), elektriksel potansiyel farklılığı (ΔE)

Tablo 2.6' de ise çeşitli membranların üretilme yöntemleri, kullanılan temel maddeler, oluşturan yapıları ve uygulamaları görülmektedir.

Tablo 2. 6 Sentetik membranların teknik özellikleri (Nath 2008)

Membran	**Temel Maddeler**	**İmalat Yöntemi**	**Yapıları**	**Uygulaması**
Seramik membranlar	Kil, silikat, alkoksit, grafit metal tozları	Presleme, tozların sinterlenmesi	0.1 - 10 µm çaplı gözenekler	Süspansiyonların filtrasyonu, gaz ayırma, izotopların ayrılması
Polimer sinter membranlar	Politetrafloroetilen, polietilen, polipropilen	Presleme tozların sinterlenmesi	0.1 - 50 µm çaplı gözenekler	Havanın temizlenmesi agresif ortamların filtrasyonu
Gerilmiş membranlar	Politetrafloroetilen, polietilen, polipropilen	Kristalleri yöneltmek için dikey yapraklı gerilme	0.1 - 1 µm çaplı gözenekler	Agresif ortamların filtrasyonu,havanın temizlenmesi, steril filtrasyon, tıbbi teknoloji
Asitle liç edilmiş polimer membranlar	Polikarbonat	Bir yaprağın radyasyonu ve sonra asitle liç işlemi	0.51 µm çaplı gözenekler	Analitik ve tıbbi kimya, steril filtrasyon
Homojen membranlar	Silikon kauçuk, hidrofobik sıvılar	Homojen yaprakların sıkıp çıkarılması sıvı film oluşumu	Muhtemeln destekli homojen faz	Gaz ayırma
Simetrik mikrogözenekli membranlar	Selüloz türevler, poliamidler, poliproplen	Faz dönüşüm reaksiyonu	50 - 5000 nm çaplı gözenekler	Steril filtrasyon, dializ, membran destilasyonu
Asimetrik membranlar	Selüloz türevler poliamid polisülfon vb	Faz dönüşüm reaksiyonu	Homojen polimer ya da 1 - 10 µm çaplı gözenek	Ultrafiltrasyon, hiperfiltrasyon, gaz ayırma, pervaporasyon
Kompozit asimetrik membranlar	Selüloz türevler poliamid polisülfon, polidimetilsülfoksit	Mikrogözenekli bir membran için filmin uygulanması	Homojen polimer ya da 1 - 5 nm çaplı gözenek	Ultrafiltrasyon, gaz ayırma, pervaporasyon
İyon değiştirici membranlar	Polietilen, polisülfon, polivinilklorür	Homojen polimerlerin sülfonasyonu ya da iyon değiştirici reçine yapraklar	Pozitif ve negatif yüklü matriks	Elektrodializ, elektroliz

2.3.2. Sıvı membran prosesleri

Sıvı membranlar (SM) üzerine ilk araştırmalar Nernst ve Riesefelt tarafından 1902 yılında yapılmıştır. 1968'de N.N.Li sıvı membran prosesini hidrokarbonların ayrılmasında kullanmıştır.
SM prosesleri; son yıllarda özel kimyasal reaksiyonlarla yeni, seçici ve kararlı ayırma sistemleri geliştirmek amacıyla kullanılır. SM prosesi, iki homojen ve birbiri içinde tamamen karışabilen sıvıların (sıyırma: (S) ve besleme: (B) çözeltileri), bu iki sıvı içinde çözünmeyen ve karışmayan üçüncü bir sıvı yani membran fazı (M) ile istenilen maddenin ayrılması işlemidir (Gefvert 1989, Eyüpoğlu 2007).

Birkaç özel durum dışında besleme ve sıyırma fazları genellikle sulu çözeltilerdir. Uygun termodinamik şartlarda besleme fazı ile organik faz arasında bir ara yüzey (B_F-M_F) oluşur. Oluşan bu ara yüzeyden hedeflenen bileşenler besleme fazından membran faz içerisine transfer olur. Aynı zamanda membranın diğer tarafında ise sıyırma fazı ve membran arasında da bir ara yüzey (M-S) oluşur. Bu ara yüzeyde ise besleme fazından membrana transfer olan maddeler sıyırma fazında birikir (Kasap 2007).

SM sistemlerinde, sistemde bulunan bütün bileşenlerin (alıcı- verici faz türleri ve derişimleri, karıştırma hızları, taşıyıcı türü ve derişimi, pH vb.) verimli taşınım sağlayacak duruma getirilmesiyle, madde taşınımında istenilen yüksek ayırma ve seçicilik seviyesine ulaşılmasını sağlar. Membran olarak kullanılan organik sıvı faz, bozunmama, suda çözünmeme ve zararsız olma gibi özellikleri barındırması gerekir. Bu nedenle özel taşıyıcılar sentezlenmektedir (Alğan 2009). SM' ları oluşturmak için kullanılan bazı kimyasal maddeler Tablo 2.7' da verilmiştir.

Tablo 2. 7 Sıvı membranları oluşturan bazı kimyasal maddeler (Alğan 2009)

Organik Çözücü	**Yüzey Aktif madde**	**Taşıyıcı**
Kerosen	ECA 11522	Alamine 336
Ksilen	ECA 4360	Aliquat 336
LOPS	Lan 113-b	DC18C6
Mineral Yağ	LMS-2	DTPA
n-Dodekan	Rofetan OM	D2EHPA
Parafin	SPAN 20	Ekstraktant M
S100N	SPAN 80	Karboksilik saf eter
Siklohekzan	SPAN 85	LIX64N
Toluen	Tween 85	MTPA

SM prosesinde, karışımda bulunan bileşenlerin ayrılabılmesi için birbirlerinden farklı özelliklerinin olması gerekir. Ayrılması istenen bileşenin membran içerisinden taşınımını kolaylaştırmak veya reaksiyon kabiliyetini arttırmak selektiviteyi önemli oranda arttırabilir. Bu nedenle membran sıvısına farklı kimyasal maddelerin ilavesiyle seçicilik önemli oranda arttırılmaktadır (Sönmezoğlu 2008). SM prosesinin solvent ekstraksiyonuna göre üstünlükleri ve potansiyel avantajları (Taşıyıcı 2009)

- Katı membranlara göre daha geniş kütle alanları
- Yüksek ayırma faktörleri
- Besleme fazı/çözücü hacim oranlarının daha yüksek olması
- Çok yüksek seçicilik
- Zenginleştirilibilme
- Ölçeklendirme kolaylığı
- Pahalı ekstraktantların kullanılmaması
- Düşük sermaye ve işletme maliyeti

Genel olarak SM'ler; gözeneksiz, çözünebilir sıvı membranlardan hazırlanabilir. Gözeneksiz membranlardan geçecek olan bir madde bu membran içerisinde çözünür, çözünen madde difüzlenerek diğer ara yüzeyde ekstraksiyon işleminin tersi bir proses ile ayırma işlemi tamamlanır. Sıvı membranların dört çeşidinden söz edilebilir (Sönmezoğlu 2008). Bunlar;

- Bulk (yığın) tipi sıvı membran (BSM)
- Emülsiyon tipi sıvı membran (ESM)

- Destekli sıvı membran (DSM)
- Polimer içerikli membranlar (PİM)

2.4. PİM Bileşenleri ve Özellikleri

2.4.1. Polimer içerikli membranlar (PİM)

Polimer içerikli membranlar (PİM) sulu çözeltilerden metalik ve metalik olmayan iyonik türlerin ve küçük organik moleküllerin güvenli ve etkili ayrılmasını sağlayan bir sistemdir. PİM' ler ekstraktant, plastikleştirici ve ince, esnek ve stabil bir film oluşumu için PVC veya CTA gibi temel polimer içeren bir polimer çözeltisinden oluşturulmaktadır. Ayırca PİM'ler iyi bir mekanik özellik ve kimyasal direnç, dayanıklılık, kararlılık, kolay hazırlanma ve etkili bir taşıyıcı immobilizasyonu gibi spesifik özelliklere de sahiptirler (Turgut 2016). Tablo 2.8' de polimer membran yapımında kullanılan bazı polimerler verilmiştir.

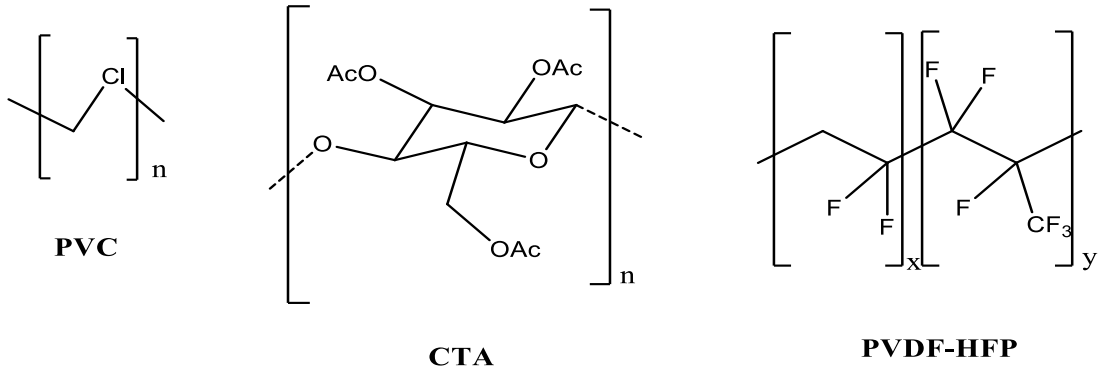
Tablo 2. 8 Polimer membran yapımında kullnılan maddeler (Yıldız 2014)

PİM Yapımında Kullanılan Bazı Maddeler
Silikon
Polikarbonat
Sülfolanmış polistiren
Selüloz asetat
Selüloz nitrat
Polivinildendiflorid
Akrilikler
Sülfolanmış polisülfon
Polistiren
Polialkilsülfon
Polimetilmetakrilat

2.4.2. Polimer matriksler

PİM'lerde polimer matriks sıvı membrana destek olması ve sıvı membranın mekanik ve kimyasal stabilitesini sağlamak amacıyla polimerler kullanılmaktadır. Polivinilden diflorit-co-hekza floro propilen (PVDF-co-HFP), polivinil klorür (PVC), selüloz triasetat (CTA) gibi polimerler endüstride sıkça kullanılmasına rağmen son zamanlarda PIM'lerin eldesinde de kullanılmaya başlanmıştır (Cascon and Choudhary 2013, Chi,

Hong et al. 2013, Vazquez, Romero et al. 2014). Şekil 2.12'de PVC, CTA ve PVDF-co-HFP polimerlerinin moleküler yapısı verilmiştir (Nghiem, Mornane et al. 2006).



Şekil 2.12 PVC, CTA ve PVDF-co- HFP polimerlerinin moleküler yapısı (Nghiem, Mornane et al. 2006)

PIM yapısında destek maddesi olarak kulanılan polimerler daha çok ısıyla yumuşayıp elastikleşen termoplastiklerdir. Polimerler lineer zincirlerden oluşurlar ve bu zincirler arasında çapraz bağlar yoktur ve bu zincirler uygun organik çözücüde çözülebilirler. Polimerler hem membran üzerinde mekanik olarak destek sağlar hem de membrandaki metal iyonun taşınmasında etkilidir (Yaqub 2016). PIM' de kullanılan bazı polimerlerin camsı geçiş sıcaklıgı (Tg), erime sıcaklıgı (Te) ve molekül ağırlığı değerleri Tablo 2.9' da verilmiştir.

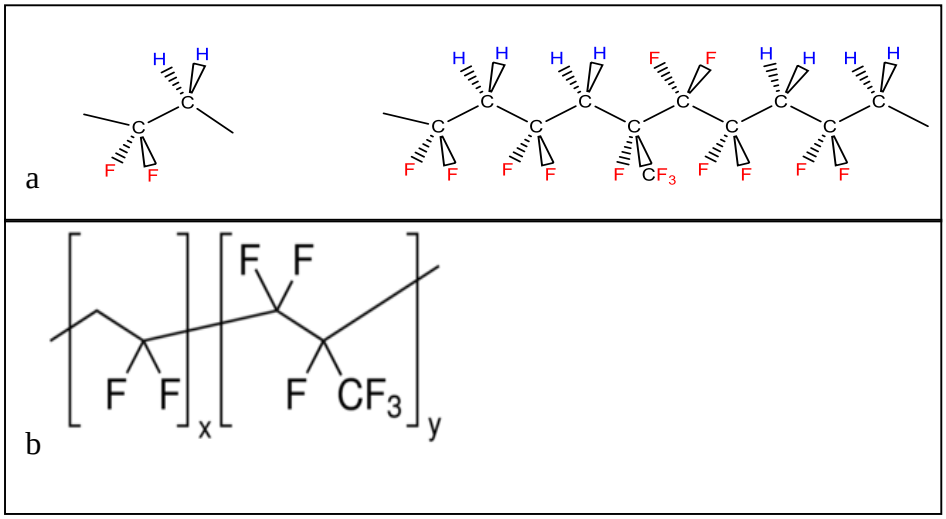
Tablo 2. 9 PIM' de kullanılan bazı polimerlerin fiziksel özellikleri (Onaç 2013)

Polimer	**PIM'de kullanılan molekül ağırlığı (kDa) (MW)**	**Kritik Molekül Agırlıgı (MWc)**	**Tg (C°)**	**Te (C°)**
Poli(vinilklorit) PVC	90-180	12.7	80	-
Selüloz triasetat (CTA)	72-74	17.3	-	302
Selüloz) tribütrat (CTB)	120	47.4	-	207
Teflon	-	-	115	327
PVDF-co-HFP	130	-	135-140	-

CTA polimeri, hidroksil ve asetil gruplarının sayısı ile yüksek hidrojen bağı oluşturma yeteneğine sahiptir. Bunun tersine PVC' de C-Cl fonksiyonel grubu, polar ve spesifik dağılım kuvvetleri olmayan moleküller arası etkileşimler baskındır. PVC küçük kristallik derecesiyle amorf bir polimer iken CTA genellikle yüksek kristal yapıya sahiptir. Polimerler membran üretiminde mekanik olarak destek sağlar, ancak membran içerisinden metal iyonu taşınımında da polimerin yığın özellikleri önemli bir faktördür. Günümüze kadar polimerik maddelerin yığın özelliklerinin kesin tahmini bilinmemekteydi. Ancak, amorf polimerler için camsı geçiş sıcaklığı (T_g) veya kristal polimerler için erime noktası (T_m) mikroyapı karakteristiklerini ifade etmek mümkün hale gelmiştir (Onaç 2013, Ghosh, Mistri et al. 2015).

2.4.1.1. PVDF ve PVDF-co-HFP polimerinin kimyasal yapıları ve özellikleri

PVDF (polivinilidenflorit veya poliviniliden diflorit) ve PVDF-co-HFP (polivinildendiflorit-hexafloropropilen), inertlik oranı yüksek olan özel bir termoplastik floropolimerlerdir. PVDF, vinileden diflorid"in polimerizasyonundan elde edilir (Ameduri 2012). PVDF ve PVDF-co-HFP polimerlerinin yapısı Şeki 2.13' de verilmiştir.



Şekil 2.13 a) PVDF ve b) PVDF-co-HFP polimerlerinin yapısı (Zeytuni 2014)

PVDF ve PVDF-co-HFP polimerleri geniş erime noktası aralığına (115°C-175°C) ve düşük camsı geçiş sıcaklığına (Tg) (-35 °C) sahiptir. PVDF-co-HFP ve PVDF polimerinin temel özellikleri aşağıda verilmiştir (Zeytuni 2014).

- Çoğu çözücü ve aşırı reaktif kimyasal maddelere karşı mükemmel kimsayasal direnç
- Mükemmel mekanik mukavemet ve sağlamlık
- Yüksek aşınma direnci
- Yüksek sıcaklık kapasiteleri: 150°C' ye kadar sürekli kullanım
- Mükemmel yaşlanma direnci
- Yüksek saflık
- UV ve nükleer radyasyonlara karşı direnç
- Mükemmel özgün yangın dayanımı
- Çoğu gaz ve sıvılara düşük geçirgenlik
- Ekstrüzyon ve kalıplama gibi standart metodlar ile eriyik halde kolay işleme
- Sert ve esnek çeşitleri mevcuttur.

2.4.2. Ekstraktantlar / Taşıyıcılar

Taşınım olayı diğer SM uygulamalarında olduğu gibi PİM'lerde de iyon değiştirici molekül veya bir kompleksleştirici ajan ile gerçekleştirilir. Bunlar membran içinde çözünür ve membrandan metal iyonunu bir arayüzeyden diğerine dolayısıyla bir fazdan diğer faza taşırlar (Fortuny, Coll et al. 2014). Çözücü ekstraksiyonunda kullanılan bazik, asidik, şelatlaştırıcı, nötral veya solvasyon, iyonik sıvı, makrosiklik ve makromoleküler taşıyıcı türlerinin hepsi PİM'lerde de kullanılır. PİM kullanılarak taşınacak maddenin uzaklaştırılmasıyla gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar, çözücü ekstraksiyon sistemlerine karşılık gelmektedir. İki sistem arasındaki fark taşınacak maddenin membran aracılığıyla taşınımı ile ilgilidir. PİM çalışmalarının temel amacı; maksimum membran akısı elde ederken çözücü ekstraksiyon sistemlerinin etkinliğini ve seçiciliğini korumaktır (Yılmaz 2011).

Bazı çalışmalarda ticari olarak satılan solvent ekstraksiyon reaktifleri kullanılırken literatürdeki çalışmaların bir kısmında ise yeni sentezlenmiş reaktifler kullanılmaktadır. Fakat yeni sentezlenmiş bu reaktiflerin bazı fizikokimyasal özellikleri ve endüstriyel kullanımdaki performansları ve sürdürülebilirlikleri tam anlamıyla belirlenememiştir (Moreno, Jeremias et al. 2015). PİM ve DSM'deki temel taşınım olayı benzerdir. Ancak, membranda taşınım olayını taşıyıcı ve hedef molekülün fizikokimyasal özellikleri, besleme ve sıyırma fazlarının özellikleri doğrudan etkiler (Nazarenko and Lamb 1997, Walkowiak, Bartsch et al. 2000, Aguilar, de San Miguel et al. 2001, Kozłowski, Apostoluk et al. 2002).

Membran seçiciliğini belirleyen önemli etkenler, taşıyıcının yapısı ve kompleksleştirme ile taşınım işleminde meydana gelen kimyasal değişikliklerdir. Taşıyıcının yapısı seçicilik sağlayabilmesi için uygun hale getirilebilir (Saf 2010). Örneğin Walkowiak ve arkadaşları, simetrik (alkil)-dibenzo-16- crown-5-oksiasetik asit içeren PİM'den metal katyonlarının taşındığı çalışmalarında maksimum akının 9 karbonlu alkil yapısının taşıyıcı olarak kullanıldığı çalışmada elde eldildiğini, alkil zinciri uzayıp kısaldıkça taşıma etkinliğinin azaldığını göstermişlerdir (Walkowiak, Charewicz et al. 1990).

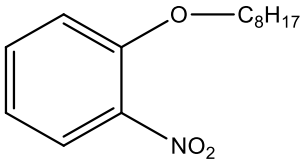
Taşıyıcıların moleküler yapıları ve üzerlerinde barındırdıkları sübstitüentler membranın hedef bileşen üzerindeki seçiciliğinde belirleyicidir (Kozlowski and Walkowiak 2004).

Fonksiyonel gruplara göre taşıyıcılar asidik, bazik, nötral, makrosiklik ve makromoleküler taşıyıcılar olarak dört sınıfa ayrılır. Asidik ve bazik taşıyıcılar endüstriyel alanda, hidrometalurjik uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Genellikle metallerde, bazik ve nötr taşıyıcılar düşük seçiciliğe sahiptirler (Rydberg 2004). Asidik taşıyıcıların seçiciliği de genel olarak düşüktür, fakat pH değişimi ile kontrol edilebilir (Aguilar, Sanchez-Castellanos et al. 2001, Ulewicz, Walkowiak et al. 2003). Host-guest kompleksleşme davranışları sonucunda makromoleküler ve makrosiklik bileşikler iyi bir seçicilik gösterdiklerinden dolayı PİM'lerde kullanılır. Alkali metallerin ayrılmasında da makrosiklik ve makromoleküler bileşikler kolaylık sağlar. Ancak, çok pahalı olması bu moleküllerin dezavantajdır (Walkowiak 2001, Yılmaz 2011).

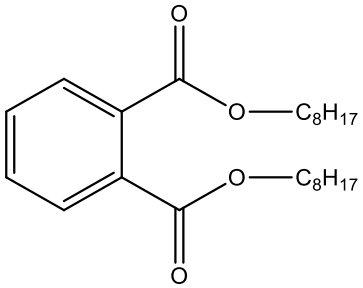
2.4.3. Plastikleştiriciler

Polimer zincirleri farklı tipteki moleküller arası güçlerin bir kombinasyonuyla birbirlerine tutunurlar. Polimer molekülleri arasında güçlü polar etkileşimlerin yanında fazla miktarda van der walls kuvvetleri de bulunur fakat bu kuvvetler zayıftır ve belirgin değildir (Yıldız 2014). Bu etkileşimler sonucunda ise esnek olmayan katı bir polimerik yapı oluşur ancak bu durum polimer matriksten hedef bileşenin geçişi için uygun değildir. Sonuç olarak plastikleştiriciler membranın esnekliğini ve yumuşaklığını, dolyısıyla metal türlerinin akısını artırmak için kullanılır (Guo, Liu et al. 2011). Plastikleştiricinin PİM içerindeki rolü; polimer içerisindeki polar gruplar arasına girerek polimer zincirleri arasında mesafeyi artırmak, çekim kuvvetini düşürerek daha esnek polimerler oluşturmak ve zincirler arasında ekstraktant moleküllerinin yerleşebileceği aralıklara sahip polimerik yapıları oluşturmaktır (Sears and Darby 1982).

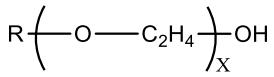
Ticari olarak kullanılabilecek birçok plastikleştirici bulunmaktadır, fakat bunların çok azı PİM uygulamaları için kullanılmış veya denenmiştir. Bu plastikleştiriciler arasında 2-nitrofenil oktil eter (ONPOE) ve 2-nitrofenil pentil eter (NPPE) PİM çalışmalarında başarılı sonuçlar vermiştir. Şekil 2.13' de genellikle PIM çalışmalarında kullanılan birkaç plastikleştirici türünün molekül yapıları verilmiştir (Nghiem, Mornane et al. 2006).



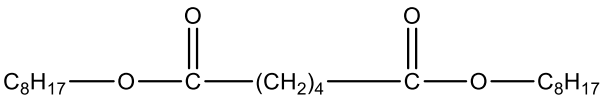
2-Nitrophenyl octyl ether (ONPOE)



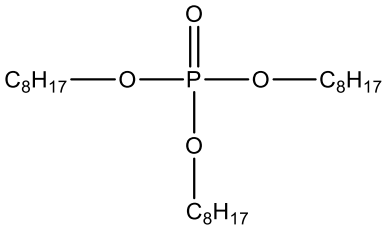
Dioctyl phthalate



Polyoxyethylene n-alkyl ethers



Bis (2-ethylhexyl) adipate (B2EHA)



Tris (2-ethylhexyl) phosphate (TEHP)

Şekil 2.14 Bazı plastikleştiricilerin molekül yapıları (Nghiem, Mornane et al. 2006)

Şekilde görüldüğü üzere plastikleştiriciler çoğunlukla bir veya daha fazla polar gruba sahip hidrofobik alkil uçlara sahip organik bileşiklerdir. PİM çalışmalarında kullanılan plastikleştiriciler; viskozite, dipol moment, moleküler büyüklük, taşıyıcıyı çözebilme yeteneği, dielektrik sabiti, buharlaşma sıcaklığı ve destek polimerden uzaklaşmaya karşı gösterilen direnç gibi özelliklere sahip olmaları önemlidir (Yıldız 2014). Plastikleştiricinin daha hidrofobik ve viskoz olması alkil zincirinin uzunluğuna bağlıdır (Erythropel, Dodd et al. 2013). Bu durumun aksine, polar grup sayısındaki bir artış plastikleştiricinin viskozitesini düşürür ve hidrofilikliğini artırır (Sugiura 1992).

Plastikleştirici konsantrasyonu ve tipi membranın ekstraksiyon dengesini ve taşınım verimini büyük ölçüde etkilemektedir. Düşük plastikleştirici konsantrasyonu membranın sertleşmesine ve kırılgan hale gelmesine neden olur, bu sebeple çok tercih edilmez (Sugiura 1992, Bergo, Moraes et al. 2013).

Baz polimere ve plastikleştirici türüne göre minimum plastikleştirici konsantrasyonu değişiklik gösterir. PVC için konsantrasyon %20 (w/w)'den yüksek olmalıdır (Barashkov and Barshtein 1985).

Aşırı plastikleştirici miktarı membran/su arayüzeyine sızabilir ve bu durum membran yüzeyinde taşınıma karşı bir bariyer oluşumuna neden olabilir. Sızma plastikleştirici ile temel polimer arasındaki uyuma bağlıdır. Plastikleştirici konsantrasyonundaki artışla birlikte metal iyonu taşınımının da arttığı belirtilmektedir (Turgut 2016). Plastikleştiricinin konsantrasyonunu ayarlamak için phr_{min} (polimer kütlesinin her bir 100 birimini plastikleştiren bölüm) eşitliği kullanılmaktadır (Gibbons, Patel et al. 1997, Gibbons and Kusy 1998, Nghiem, Mornane et al. 2006).

$$phr_{min} = \frac{Plastikleştiricinin\ M_w}{Polimerin\ M_w}\ 100 \qquad (2.1)$$

PİM proseslerinde metal iyon geçişleri Stokes-Einstein ilişkisine bağlı difüzyonla tamamlanır. Bu nedenle plastikleştiricinin viskozitesi PİM'lerde taşınım hızını etkileyen önemli bir parametre olarak kabul edilmektedir (Scindia, Pandey et al. 2005).

2.4.3.1. Dielektrik sabiti

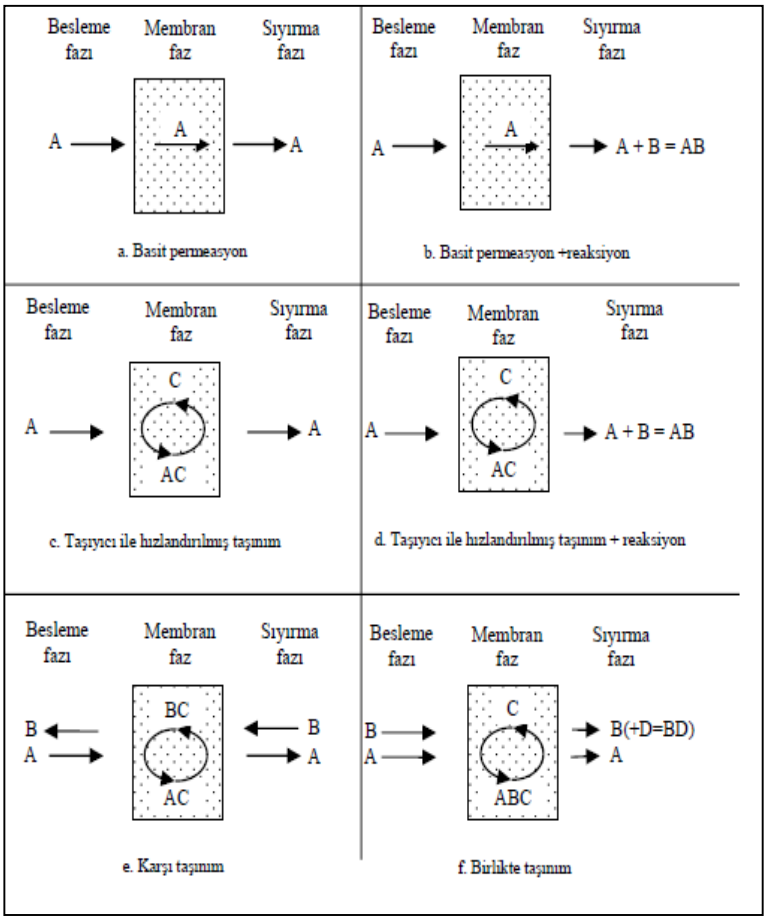
Difüzyon proseslerinde plastikleştiricinin dielektrik sabitinin de önemli bir rolü vardır. İyon çiftleri dielektrik sabiti yüksek ortamlarda kolay dağılım gösterirler (Duffey, Evans et al. 1978). Bağımsız iyonların difüzyon katsayısı, çözünen ve taşıyıcıdan ibaret nötr ve hacimli iyon çiftlerinden daha fazladır. Ayrıca, iyonlar etrafındaki sabit veya kısmi hareketli taşıyıcıların aktif kısımları arasında kolayca yer değiştirebilirler (Nghiem, Mornane et al. 2006).

2.5. Membranlar Proseslerinde Kütle Taşınım Mekanizmaları

Membran proseslerinde taşınım mekanizmasının birçok farklı çeşidi bulunmaktadır. Bir membran prosesindeki en önemli hususlardan bir tanesi membran içerisinde taşınım sağlayacak olan sürücü kuvvetin ve ajanın varlığıdır.

Şekil 2.13’ de (a) ve (b) difüzyon olayındaki taşınım basit bir şekilde gösterilmiştir. Başlangıçta sıyırma fazındaki konsantrasyon sıfırdır, bu değer zamanla artış göstermektedir. (Nghiem, Mornane et al. 2006). Membranın iki fazındaki konsantrasyonlar dengelenene kadar, yani taşınımı gerçekleşen bileşen sıyırma tarafına geçene kadar bu proses devam eder. Taşınım proseslerinin en basit hali olan Şekil 2.13(a)’deki difüzyon mekanizması besleme fazındaki maddelerin geri kazanımına veya konsantre edilmesine izin vermez (Şahin 2008).

Şekil 2.12(b)’de, membrandaki seçici çözünürlüğünden dolayı, besleme fazındaki A maddesi sıyırma fazına taşınmaktadır. Çözeltinin sıyırma fazında bulunan B reaktifi, her bir A molekülünü eşzamanlı olarak kendi tarafına tersinmez bir şekilde bağlar. Elde edilen AB maddesi ise membran fazda çözünmez. Zayıf organik asitler veya bazlar, fenoller, aminler, antibiyotikler vb. maddelerin taşınımı bu proses ile gerçekleştirilebilir. Şekil 2.12(c) ve (d)’de taşınımı sağlayan taşıyıcıyı bir ajan vardır ve basit taşınım proseslerinden çok daha fazla seçicidir. Şekil 2.12(e), ise karşı taşınım mekanizmasını ifade etmektedir. Atık sulardan metal iyonlarının, karşı taşınım iyonları olan protonlarla yer değiştirmesi ile giderimi işleminde ise genel olarak bu mekanizma kullanılmaktadır. Şekil 2.12(f)’de gösterilen birlikte-taşınım mekanizmasında ise besleme fazında bulunan iki bileşen eş zamanlı olarak taşınır, bu taşınımda membran içerisinde itici kuvvetin korunabilmesi için sıyırma fazında bulunan bileşenlerden biri bu fazdaki reaktifle reaksiyona girer (Gürel and Büyükgüngör 2006).



Şekil 2.15 Sıvı membran teknolojisindeki taşınım mekanizmaları (Gürel and Büyükgüngör 2006, Şahin 2008)

2.5.1. Fick'in 1. ve 2. difüzyon yasaları

Taşınım hızı, belirli bir zaman ve alandan taşınan maddenin miktarın zamana ve alana bölünmesi ile elde edilen akı (J) değeri ile ölçülür. Bu şekilde saniyede m^2 başına ne kadar madde akısı olduğu tespit edilir. J'nin SI'daki birimi saniyedeki metrekare başına (m^{-2} s^{-1}) taşınan madde miktarını temsil etmektedir. Taşınımla ilgili yapılan deneysel gözlemlere göre, bir maddenin akısının diğer bazı özelliklerinin birinci türevi ile doğru orantılı olduğu tespit edilmiştir. Madde akısının konsantrasyon gradyanı ile doğru orantılı olması durumunda bu orantı birinci Fick yasası olarak adlandırılır. Konsantrasyon değişiminin olmaması (dC/dx=0) net bir akının yokluğunu ifade eder (Atkins 1998).

$$J \propto \frac{dC}{dx} \tag{2.3}$$

Bu orantıyı eşitliğe çevirmek için orantı sabiti –D ile çarpılırsa;

$$J = -D\frac{dC}{dx} \tag{2.6}$$

eşitliği elde edilir. D sabiti difüzyon katsayısı olarak adlandırılır ve birimi saniye başına düşen metrekaredir (m^{-2} s^{-1}). J'nin pozitif olması pozitif x'e doğru (ileri yönde) bir akıyı, J'nin negatif olması ise negatif x'e doğru (geri yönde) bir akıyı ifade eder. Yüksek konsantrasyondan düşük konsantrasyona madde akısı olacağı için konsantrasyon gradyanı (dC/dx) negatiftir ve J değeri pozitif olmalıdır. Bu sebeple orantı sabiti –D olarak alınmıştır(Atkins 1998).

Kesit alanı A olan hücreden bir maddenin x'ten x+l'ye geldiğini düşünelim. t zamanında x konumundaki konsantrasyon C olsun. Sonsuz küçük dt zamanında seçilen bir dilime (hacmi Al olan) giren taneciklerin miktarı JAdt'dir. Yüksek konsantrasyondan düşük konsantrasyona akıştan dolayı dilim içerisindeki molar artış hızı(Atkins 1998);

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{JAdt}{Aldt} = \frac{J}{l} \tag{2.7}$$

şeklinde verilebilir. Yüksek konsantrasyondan düşük konsantrasyona akıştan dolayı dilim içerisindeki molar artış hızı;

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{J\prime Adt}{Aldt} = -\frac{J\prime}{l} \tag{2.8}$$

olur. Buradaki J' yüksek konsantrasyondan düşük konsantrasyona akı miktarıdır. Molar derişim artış hızındaki net değişme;

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{J-J\prime}{l} \tag{2.9}$$

olacaktır. Fick'in birinci yasası kullanılarak;

$$J - J' = -D\frac{\partial C}{\partial x} + D\frac{\partial C'}{\partial x} = -D\frac{\partial C}{\partial x} + D\frac{\partial}{\partial x}\left\{C + \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)l\right\} = Dl\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.10)$$

eşitliği yazılabilir. Eşitlik (2.9) ile (2.10) birleştirilirse Fick'in ikinci yasası elde edilmiş olur (eşitlik 2.11).

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

2.5.3. Membran proseslerinde taşınım kinetiği

Bir maddenin kolaylaştırılmış taşınımı, iki tür difüzyon ile gerçekleşmektedir. Bunlar; sabitlenmiş yan atlamalı difüzyon ve taşıyıcı/kompleks difüzyonudur. Sabitlenmiş yan atlamalı difüzyon ile taşıyıcılar arasındaki mesafe birbirine yakın olduğundan taşınacak tür bir taşıyıcıdan diğer taşıyıcıya atlayarak taşınır. Bu atlamalı mekanizma taşıyıcı konsantrasyonuna karşı akının fonksiyonundan süzme sınırının bulunması ile karakterize edilmektedir (Saf 2010)

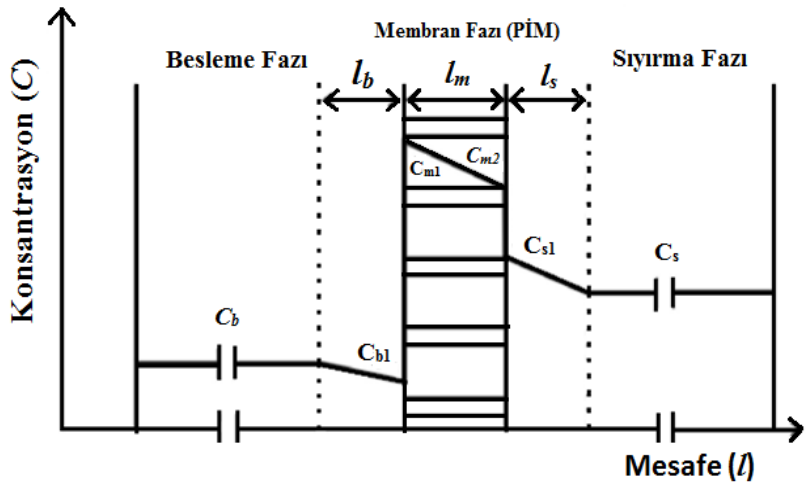
İkinci mekanizma ise DSM' ler için kullanılır. Bu mekanizmada membran çözücüsü içerisinde taşıyıcı ve kompleksin serbest olarak hareket ettiği kabul edilmektedir. Araştırmacılar PİM ve DSM'lerin proses olarak birbirine benzerliği nedeniyle bu yöntemi PİM'ler için de kullanmışlardır. PİM yapısındaki taşıyıcı/kompleks difüzyon mekanizması, taşıyıcının ve iyon-taşıyıcı kompleksin PİM içerisinde kolay hareket etmesine olanak sağladığı için kabul görmektedir (Saf 2010).

Sıvı membran taşınım sistemleri besleme, sıyırma çözeltileri ve bu çözeltiler ile karışmayan membran çözeltisi (taşıyıcılı veya taşıyıcısız) içerir. Bu modellerde besleme fazı içerisinde taşınması istenen tür (M), b/m arayüzeyine termodinamik şartların sonucunda difüzlenir ve besleme fazından membran fazına ekstrakte olur. Bu ekstraksiyon M'nin membranda çözünürlüğü (taşıyıcısız membranlarda) veya membrandaki taşıyıcı (T) ile çeşitli şekillerde etkileşmesi (taşıyıcılı membranlarda) ile

gerçekleşebilir. M'nin T ile etkileşmesi sonucunda oluşan MT, m/s arayüzeyine farklı termodinamik şartların sonucu olarak difüzlenir ve MT'nin sıyırma fazı aracılığıyla ayrılması ile M maddesi sıyırma fazına geçmiş olur (Kislik 2009).

SM taşınım kinetiği, hem sistemde meydana gelen çeşitli kimyasal reaksiyonların kinetiği, hem de çeşitli türlerin difüzyon hızının fonksiyonudur. DSM ve PİM'de taşınım genel olarak Şekil 2.15'de de verildiği gibi aşağıdaki basamaklar halinde gerçekleştiği düşünülmektedir (Tandlich 2010).

1- M'nin besleme fazındaki durgun sınır tabakadan (lb) geçerek difüzyonu
2- Termodinamik şartların sonucunda M'nin b/m arayüzeyinde T ile etkileşimi, MT oluşumu ve bunun destek maddesinin gözeneklerindeki organik faz içerisinde dağılması
3- MT'nin destek maddesinin gözeneklerindeki organik faz içerisinde besleme fazı tarafından sıyırma fazı tarafına lm boyunca difüzyonu (iç difüzyon)
4- Farklı termodinamik şartların sonucuda MT'nin m/s arayüzeyinde bozunması ile M ve T'nin ayrılması ve M'nin sıyırma fazı içerisindedağılması
5- M'nin durgun sınır tabakadan (ls) difüzlenerek sıyırma faza geçmesi



Şekil 2.16 PİM içerisinden M' nin besleme fazından sıyırma fazına taşınımını gösteren basamaklar (Kislik 2009)

PİM kullanılarak yapılan madde taşınım çalışmaları için çok sayıda matematiksel model geliştirilmiştir. En çok kullanılan model, basit kararlı hal taşınım modelidir. Bu model aşağıdaki varsayımlar üzerine geliştirilmiştir (Nghiem, Mornane et al. 2006).

1- Membran taşınımında arayüzey ve sıvı faz reaksiyonları çok hızlıdır. Taşınım prosesinin çalışmaya başlamasıyla kimyasal dengenin kurulması eş zamanlı olarak yürür.

2- Organik membran fazında bulunan T'nin konsantrasyonu M türünün konsantrasyonundan çok fazla ([M]≪[T]) ise M'nin membran fazındaki konsantrasyonu taşıyıcı konsantrasyonu yanında ihmal edilecek kadar küçüktür ve ihmal edilir. Böylece membran içinde bulunan serbest taşıyıcı konsantrasyonu sabit olarak kabul edilebilir.

3- Sıyırma fazıdaki M konsantrasyonu sıfıra çok yakın bir değerde ise MT'nin m/s arayüzeyindeki konsantrasyonu b/m arayüzeyindeki konsantrasyonuyanında ihmal edilebilir.

4- Membran içerisine kütle taşınımı sadece Fick difüzyon yasasının sonucunda olur ve membran içerisinde MT'nin konsantrasyon gradyanı doğrusaldır.

5- MT'nin b/m arayüzeyindeki sulu durgun tabakadaki difüzyonu ya organik membran fazdaki difüzyonundan daha hızlıdır ya da doğrusal konsantrasyon gradyanı ile belirlenir.

6- Besleme ve sıyırma fazları ideal olarak karıştırılır.

Taşınacak olan türün (M) membrandan geçişi (Danesi 1984) tarafından bildirilen metot ile hesaplanmıştır. İlk olarak, membranın besleme faz tarafındaki b/m arayüzeyine ve membranın kendisine Fick yasası uygulanmıştır. Arayüzeyle ilgili difüzyon akısı, arayüzey kinetikleri olarak ifade edilmiştir. Akıyı tanımlayan üç eşitlik vardır.

Birincisi: b/m arayüzeyindeki akıyla ilgili olan Eşitlik (2.12)'dir.

$$J_a = -D_a \frac{dC_M}{dx} \qquad (2.12)$$

İkincisi: Arayüzeylerde gerçekleşen reaksiyonlara göre arayüzeysel akı eşitliğidir.

$$J_b = k_1 C_M - k_{-1} C_{MT} \quad (2.13)$$

Burada; ikinci eşitliğe göre k_1 ve k_{-1} arayüzey reaksiyonlarının yalancı birinci mertebeden hız sabitlerini, CM b/m arayüzeyinin besleme fazı tarafındaki metal iyonları konsantrasyonunu, CMT b/m arayüzeyinin membran tarafındaki metal türlerinin konsantrasyonunu ifade etmektedir.

Arayüzeylerde meydana gelen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir (Islam, Aen et al. 2008);

$M_b + T_m \xrightarrow{k_1} MT_m$ b/m arayüzeyinde (2.14)

$MT_m \xrightarrow{k_1} M_s + T_m$ m/s arayüzeyinde (2.15)

$M_{b,s} + T_m \rightleftharpoons MT_m$ ileri yön b/m arayüzeyi ve geri yön m/s arayüzeyi (2.16)

Üçüncüsü: m/s arayüzeyindeki akıyla ilgili olan eşitlik (1.17)'dir.

$$J_c = -D_0 \frac{dC_{MT}}{dx} \quad (2.17)$$

D_0: MT'nin membrandaki difüzyon katsayısı ve kararlı halde $J_a=J_b=J_c$' dir. Doğrusal konsantrasyon gradyanı varsayılmasıyla, membran akısı (J) için;

$$J = -D \frac{dC_M}{dx} \quad (2.18)$$

yazılabilir. Bu eşitliğin sınırlı integrali alınırsa,

$$d = -D \frac{\Delta C_M}{\Delta x} \quad (2.19)$$

elde edilir. Şekil 2.13'deki sistem için, kararlı halde membran içerisindeki MT konsantrasyonu sabit olduğundan membranın besleme tarafından (x=0) sıyırma tarafına

(x=lm) M türünün akısı için;

$$J = -D\frac{C_{m2}-C_{m1}}{l_m} \tag{2.20}$$

yazılabilir. M türünün b/m ve m/s arayüzeyindeki dağılma sabitleri konsantrasyondan bağımsız ve sabit olduğu kabul edilirse (kararlı hal);

$$K_M = \frac{C_{m1}}{C_{d1}} \quad \text{veya} \quad K_M = \frac{C_{m2}}{C_{a1}} \tag{2.21}$$

yazılabilir. Eşitlik (2.21)'den C_{m1} ve C_{m2} çekilerek Eşitlik (2.20)'de yerlerine yazılıp gerekli düzenlemeler yapılırsa akı için aşağıdaki eşitlik elde edilir;

$$J = \frac{DK_M}{l_m}(C_{d1} - C_{a1}) \tag{2.22}$$

Şekil 2.15'deki l_d ve l_a sınır tabakalarında difüzyon direnci yoksa $C_{d1}=C_d$ ve $C_{a1}=C_a$ alınabilir. Ayrıca $C_s \ll C_b$ olması durumunda son eşitlik;

$$J = \frac{DK_M}{l_m}C_d \tag{2.23}$$

şekline dönüşür. Bu eşitlikteki DK_M/l_m organik membran fazın geçirgenliğine (P) eşittir.

$$J = PC_d \tag{2.24}$$

Akının membran yüzey alanına (A), besleme faz hacmine (V) ve besleme fazındaki türlerin konsantrasyonuna bağlılığını gösteren eşitlik aşağıdaki gibidir;

$$J = -\frac{dC}{dt}\frac{V}{A} \tag{2.25}$$

Bu eşitlikte akı yerine Eşitlik (2.24)'den eşiti yazılır ve integrali alınırsa;

$$\ln \frac{C}{C_i} = -\frac{V}{A} Pt \quad (2.26)$$

organik membranın geçirgenliğinin hesaplanmasında kullanılan eşitlik elde edilmiş olur. Bu eşitliğe göre zamanla ln(C/C_i) arasında çizilen doğrunun eğiminden geçirgenlik heasaplanabilir. Ayrıca taşınım kinetiği birinci mertebeden eşitliklere uyduğu için aşağıdaki eşitlikler de yazılabilir;

$$\frac{dC}{dt} = -kC \quad (2.27)$$

$$\ln \frac{C}{C_i} = -kt \quad (2.28)$$

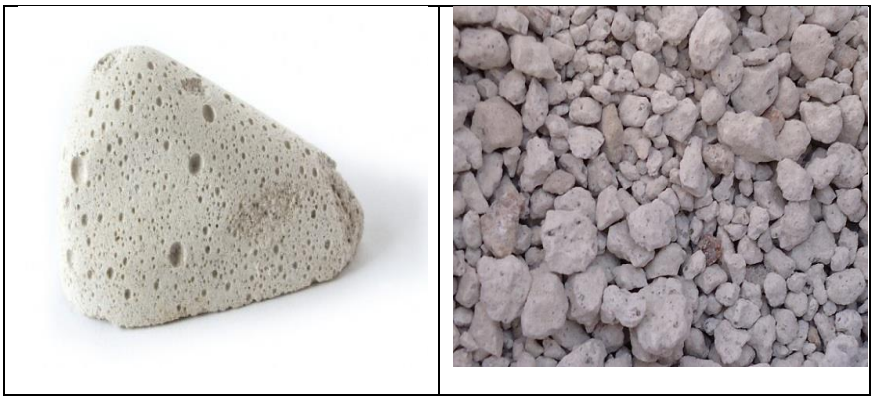
Eşitlik (2.26) ve (2.28) karşılaştırılırsa geçirgenlikle hız sabiti arasındaki ilişkinin;

$$P = \frac{V}{A} k \quad (2.29)$$

şeklinde olduğu görülebilir (Saf 2010).

2.6. Pomza Hakkında Genel Bilgi

Patlamalar sonucu oluşan pomza, hafif, gözenekli (gözenek büyüklüğü > %85), süngerimsi, volkanik kayaçlar sonucu oluşmuş, fiziksel ve kimyasal etkenlere karşı dayanıklı volkanik bir kayaçtır. Süngerimsi pomza partikülleri, düzensiz veya oval şekilli içi boşluklu yapılar içerir, bazı gözenekler birbirleriyle bağlıdır ve dış yüzeye açılır, bazıları ise partikül içinde izole durumdadır (KARAKAYA 2004).



Şekil 2.17 Pomzaya ait resimler

Pomza fazla gözenekli yapısından dolayı, ısı ve ses geçirgenliği düşüktür. Mosh skalasına göre sertliği 5-6'dır. Kimyasal bileşimi; %60-70 SiO_2, % 13-15 Al_2O_3, % 1-4 Fe_2O_3, %1-2 CaO, %1-2 MgO, %2-5 Na_2O, %3-4 K_2O olup eser miktarda TiO_2, SO_3 ve Cl içermektedir. Pomza makro ölçekten mikro ölçeğe kadar sayısız gözenek içerir. Genellikle gözenekler birbirleriyle bağlantılı değildir ve gözeneklerin her biri diğerinden camsı bir zarla yalıtılmış durumdadır. Pomza bu özelliği nedeniyle iyi bir adsorbanttır (TÖZÜM 2009).

2.6.1. Endüstriyel Kullanım Alanı

Birçok endüstriyel hammadde türüne göre değişik avantajlara sahip pomza, farklı endüstri dallarında yaygın kullanım alanı bulmaktadır (KOÇAL 2015).

Kimya ve Diğer Endüstri Alanlarında Kullanımı

- Su, atık su arıtma ve hava temizleme teknolojisinde katkı elemanı olarak,
- Ağır ve kirli ortamlarda yağ vs. akışkanları absorbe edici malzeme olarak,
- Tarım ilaçlarının toz halde kullanılmasında taşıyıcı eleman olarak,
- Plastik sanayi ve kağıt sanayisinde dolgu elemanı olarak,
- Seramik endüstrisinde seramiklerin ısı yalıtım değerlerini arttırmada, pürüzlü seramik ve absorbsiyonlu seramik tanelerinin imalinde kullanılmaktadır.

2.7. Literatür Taraması

O'Bryan ve arkadaşları (O'Bryan, Cattrall et al. 2016), poli(vinilidenflorür-ko-heksafloropropilen) (PVDF-co-HFP) kullanılarak hazırlanan polimer içerikli membranlar ile tiyosiyonatın ekstraksiyon uygulamasını araştırmışlardır. Çalışmalarında PİM oluşumunda baz polimer olarak ağırlıkça %70 (w/w) PVDF-co-HFP, ekstraktant olarak % 30 (w/w) Aliquat 336, polimer çözücüsü olarak tetrahydrofuran (THF) ve N,N- dimethlyformamid kullanılmıştır. PİM ile SCN'nin sulu çözeltilerden ekstraksiyonu ve geri ekstraksiyonunda elde edilen sonuçlara göre; geri ekstraksiyonda SCN'nin ayırımı daha yüksek verim ve seçiclile gerçekleştirilmiştir.

Agarwal ve arkadaşları (Agarwal, Cattrall et al. 2016), donan diyaliz tabanlı, elektronik atık çözeltilerinden gözenekli membran kullanılarak Au(III)'ün ayırımını araştırmışlardır. Yaptıkları çalışmada donan diyaliz tekniği ile Au(III)'ün geri kazanımında, elektronik atıklarından elde edilen çözeltilerin, düşük konsantrasyonda Au(III), yüksek konsantrasyonda ise Cu(II) ve Ni(II) içerdiği belirlenmektedir. Gözenekli membran sentezinde; ana membran olarak polipropilen, monomer ve ara halka olarak trimetil amonyum klorür ve trimetoksisilan, sıyırma reaktifi olarak ise NaCl kullanılmıştır ve Au(III)'ün seçici geri kazanımı yüksek verim ve seçicilik ile gerçekleştirilmiştir.

Katsuta ve arkadaşları (Katsuta, Watanabe et al. 2016), altını hidroklorik asit içeren çözeltilerden çeşitli iyonik sıvılarla ekstraksiyonunu ve iyonik sıvıların ekstraksiyon etkinlikleri ve ekstraksiyon verimliliği arasındaki ilişkiyi araştırmışlardır. Çalışmada 25^{o}C'de çeşitli iyonik sıvılar kullanılarak Au(III)'ün ekstraksiyonu incelenmiştir. Au(III)'ün dağılım oranının iyonik sıvı türlerine göre büyük ölçüde farklılık (en fazla 480 kat) gösterdiği belirlenmiştir. Geri ekstraksiyonda bir iyonik sıvı olan $[BMI_m][NTf_2]$ ile Au(III)'ün yaptığı iyon değiştirme reaksiyonu sonucu oluşan$[BMI_m][AuCl_4^-]$ adüktünün başka bir sıvı faz içerisine geçişi incelenmiştir.

Asidik tiyoüre çözeltileriyle kantitatif sıyırmanın mümkün olduğu grubun elde ettiği bulgular arasındadır.

Zawierucha ve arkadaşları (Zawierucha, Kolodziejska et al. 2016), iyon taşıyıcı N-(dietiltiofosfonil)-aza-[18]crown-6'nın Amberlite XAD-4 ve PİM'lere yükseklenmesi ile elde edilen membran ve reçinenin Altın(III)'ün hidroklorik asitli çözelti ortamından çıkarılmasını araştırmışlardır. Çalışmada kullanılan ve yeni sentezlenmiş lariat eter molekülü membran ve reçine bazlı katı faz ekstraksiyon (SPE) sistemleri ile Au(III)'ün klorür çözeltisinden taşınımı ve uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Altının taşınım ve seçiciliğine etki eden bazı faktörler, örneğin çözelti asiditesi, ekstraktant miktarı, Au(III) iyonlarının konsantrasyonu, sıyırma reaktifleri ve bunların konsantrasyonları ile metal iyonlarının geri kazanım davranışı incelenmiştir. Lariat eterinin PİM ve Amberlite XAD-4 reçinesinde hareketsiz kaldığı SPE sistemleri yardımıyla asidik sulu klorit ortamından Au(III)'ün yüksek verim ve seçicilikle geri kazanıldığı belirlenmiştir. Optimum şartlar altında, Au(III) geri kazanım verimliliği PİM ve reçine sistemi için sırasıyla % 98,9 ve %92,9 olarak tespit edilmiştir.

Zheng ve arkadaşları (Zheng, Tong et al. 2015), yeni bir iyonik sıvı bazlı, iki fazlı bir sistemde ilave ekstraktantlar kullanmadan altın(III)'ün ekstraksiyon mekanizmasını araştırmışlardır. Yapılan çalışmada yeni bir iyonik sıvı olan 1-heksil-3-metil imidazol dodesil sülfonat sentezlenmiş ve ekstraktant olarak kullanılmıştır. Ekstraksiyon prosesini optimize etmek için; titreşim süresi, polietilen glikol (PEG) pH'ı, ana çözelti, başlangıç altın(III) konsantrasyonu, PEG molekül ağırlığı, gibi deney parametrelerinin ekstraksiyon prosesine etkisi incelenmiştir. Süreç içerisinde altın(III) ekstraksiyonunun iyon-değişim mekanizması aşamaları tartışılmıştır. Optimum koşullar altında ekstraksiyon yüzdesinin %97.56'ya kadar ulaştığı belirlenmiştir. Ayrıca altın(III) ekstraksiyon mekanizması, $[C_6mim]^+$ ve $AuCl_4^-$ iyon-çifti arasındaki baskın faktör, UV-VIS ve IR-FT spektrumlarıyla tespit edilmiştir.

Bonggotgetsakul ve arkadaşları (Bonggotgetsakul, Cattrall et al. 2015), poli(vinil klorür) (PVC) esaslı PİM'lerde Cyphos® IL 104, ile farklı konsantrasyonlarda hidroklorik asit çözeltilerinden Au(III)'ün ekstraksiyon kabiliyeti incelenmiştir. Yapılan çalışmada PİM'in içerdiği plastikleştiriciler; 2-nitrofeniloktileter, dioctylphthalate, 1-dodekanol, 1-tetradekanol ve tri(2-etil heksil)fosfat değiştirilerek Au(III) ekstraksiyonuna etkileri incelenmiştir. Çalışmalar sonucunda Au(III) ekstraksiyonu açısından en iyi performans gösteren PİM oran ve miktarı; ağırlıkça %25 Cyphos® IL 104, %5 1-dodekanol ve %70 PVC olarak belirlenmiştir. pH8'de 0.1 $molL^{-1}$ Na_2SO_3 sıyırma çözeltisi kullanılarak, neredeyse Au(III)'ün tamamının geri ekstrakte edildiği tespit edilmiştir. Ekstrakte edilen Au(III)/ Cyphos® IL 104 'de $[P]^+$, $[AuCl_4]^-$, H^+, $[PO_2]^-$ iyonları saptanmıştır, burada $[P]^+$ ve $[PO_2]^-$ sırasıyla triheksil(tetradesil)fosfonyum ve bis(2, 4, 4-trimetilpentil)fosfinat iyonlarını temsil eder. Au(III)'ün geri ekstraksiyonunda Au(III)'den Au(I)'e indirgendiği belirtilmiştir. $[Au(SO_3)_2]^{3-}$ türünün sıyırma çözeltisinde oluşumuyla birlikte 1-dodekanol kaybı ve yeni geliştirilen PİM'den sulu çözeltilerle temas halinde olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca Au(III)'ün geri kazanım verimliliği açısından kullanılan membranın tek kullanım için uygun olduğu da elde edilen bugular arasındadır.

Núñez Gaytán ve arkadaşları (Núñez Gaytán, Rodríguez de San Miguel Guerrero et al. 2014), polimer içerikli kompozit membranlarla, uzun alkil zincirli alkollerle Au(III)'ün konsantre HCl çözeltilerinden geri kazanımı incelemişlertir. Çalışmada oktanollü ekstraksiyon model sistemleri kullanarak, dekanol ve dodekanol ile iki veya üç fazlı (PİM) konfigürasyonlarında kullanımları incelenmiştir. Sayısal veri analizinin bir sonucu olarak ekstraksiyonun bir solvasyon mekanizması ile $HAuCl_4$ ekstraksiyonu şeklinde gerçekleştiğini ortaya koymuştur. PİM ile ilgili olarak, etkin çözelti ve PİM faktörleri (geçirgenlik, seçicilik ve kararlılık) incelenen sistemler için belirlenmiştir. Analizler sayesinde ekstraksiyon sonuçları, bileşenlerin içeriğinin bir fonksiyonu olarak geçirgenlikleri, termal analizler, ekstraktant toplama, Au(III) taşınım mekanizması akış tipi olarak karakterize edilmiştir. Sonuç olarak Pd(II), Pt(IV), Cu(II) ve Fe(III) membran sisteminde Au(III) ekstraksiyonunda ve taşınımında iyi bir ayırım gerçekleştirildiği belirlenmiştir. PİM'ler optimize edilen sistem üzerinde yüksek kararlılık ve geçirgenlik (≈ 0.32 cm min^{-1}) göstermişlerdir.

Bulgariu ve arkadaşları (Bulgariu and Bulgariu 2011), sulu polietilen glikol (PEG) merkezli iki fazlı sistem ile klorür ortamından altın(III) ekstraksiyonunu araştırmışlardır. Çalışmada ekstraksiyon ajanı olarak klorür iyonları kullanılmış ve eşit hacimlerin karıştırılmasıyla hazırlanan sulu iki fazlı sistem için; %40(w/w) $(NH_4)_2SO_4$ ve %40(w/w) PEG (1500) sulu çözeltisi hazırlanmıştır. Deneysel optimizasyon için başlangıç altın(III) konsantrasyonu, stok tuz çözeltisi pH'ı ve klorür iyonu ekstraktant konsantrasyonu gibi çeşitli parametrelerin gibi altın(III) ekstraksiyon verimliliği üzerindeki etkileri incelenmiştir. Deneysel optimizasyon neticesinde pH≤3,0 ve klorür iyonu konsantrasyonu ≥0,08molL^{-1} ortamda PEG bakımından zengin faza altın(III)'ün nicel olarak ekstrakte edildiği (>%98) tespit edilmiştir. Belirlenen dağılım katsayılarından klorür iyonu konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak PEG bakımından zengin faza Au(III) iyonunun yanında başka metal iyonlarınında [Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Fe(III) ve Pb(II)] ekstrakte olduğu tespit edilmiştir. Bu yöntemin endüstriyel uygulaması ve prosesin gerçek çözeltiler ile doğrulanması elektronik atıklarından hazırlanan çözelti ile gerçekleştirilmiş ve yüksek endüstriyel uygulanabilirliğe sahip olduğu tespit edilmiştir.

Bonggotgetsakul ve arkadaşları (Bonggotgetsakul, Ashokkumar et al. 2010), altın(III) ekstraksiyonunda yeni bir uygulama olarak ekstraksiyon oranını arttırmak için sonikasyon kullanımı PİM proseslerinde denemişlerdir. Yapılan çalışmada Au(III)'ün hidroklorik asit çözeltilerinden ekstraksiyonunda; poly(vinyl cloride) (PVC) merkezli polimer içeren membran, ticari ekstraktant Aliquat 336, taşıyıcı olarak 2-nitrofenil oktil eter, 1-heksanol, 1-oktanol, 1-dekanol, 1-dodekanol veya 1-tetradekanol kullanılmıştır. Ekstraksiyon oranı ve membran kararlılığı, membran kompozisyonuna önemli ölçüde bağımlı olduğunu göstermektedir. %20(m/m) Aliquat 336, %10(m/m) 1-dodekanol ve %70(m/m) PVC kullanılarak hazırlanan membranlar ile iyi bir kararlılık kompozisyonuna sahip ve yüksek ekstraksiyon oranı sağlanmıştır. Ekstraksiyona sonikasyonun etkisi incelendiğinde, Au(III) ekstraksiyon oranının önemli ölçüde arttığı tespit edilmiştir. Fiziksel etkilerinden dolayı, membran/çözelti arayüzeyinde oluşan sulu durgun difüzyon tabakasını ortadan kaldırdığı belirtilmektedir.

Ayrıca sulu fazdaki başlangıç Au(III) konsantrasyonu, başlangıç ekstraksiyon oranının bağımlılığı etkilerini de ortadan kaldırmaktadır. Sulu faz sonikasyonuyla başlangıç ekstraksiyon oranı %200-300 arasında artmaktadır. Başlangıç Au(III) akı değerinin; homojen ve mekanik kimyasal kararlı membranlarla 100-50 arasında (daha yüksek), Aliquat 336 içeren değiştirici olmayan PİM'lerde %20 ve %40 arasında daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

Zaghbani ve arkadaşları (Zaghbani, Tayeb et al. 2007), seçici tiyakaliks[4]aren üç amid grubu taşıyan çift iyonofor gibi destekli sıvı membran sistemi ile Pd(II) ve Au(III)'ün ekstraksiyonunu araştırmışlardır. Metal türleri için moleküler tanıma süreçlerinde tiyakaliks[4]aren türevleri spesifik ligantlar olarak kabul edilmektedir. Bu çalışmada yeni makrosiklik bileşik bazlı tiyakaliks[4]aren içeren üç amid substituenti incelenmektedir, klorür ortamında altın ve palladyum ekstraksiyonundan elde edilen sonuçlar, dört amid substituent içeren benzer bir ligant ile karşılaştırılır. Sıvı-sıvı ekstraksiyon deneyleri sonucunda yeni bileşik etkin ekstraktant Au ve Pd'nin elde edildiğini göstermektedir. Pd ekstraksiyonunun artırılması daha fazla ligant kullanıldığında elde edilmektedir. Bu sonuçlara dayanarak Pd için katı destekli sıvı membran sistemleri geliştirilmiş, Au geçirgenliği için de NPOE içerisinde çözünmüş yeni ligand içeren organik faz, sıyırma maddesi olarak pH2'de 0,5M NaSCN kullanılmıştır. Sıvı membranı hareketsiz hale getirmek için birkaç doğal polimerik destek kullanılmıştır. Tasarlanmış sıvı membran sisteminin seçiciliği değerlendirildiğinde; rekabetçi metal taşıma koşulları altında besleme çözeltileri olarak Pd ve Au karışımı veya diğer metallerin varlığında kullanılmaktadır.

N´u˜nez ve arkadaşları (Núñez, Miguel et al. 2006), solvent ekstraksiyon ve polimer içerikli membran sistemleriyle, seçici w-tiyokaprolaktam merkezli, klorür ortamından Au(III)'ün geri kazanımını araştırmışlardır. Yapılan çalışmada Au(III)'ün Cu(II) ve Hg(II) üzerine seçici taşınımı, ekstraktant olarak w-tiyokaprolaktam kullanılmıştır ve çözücü ekstraksiyonunda taşıyıcı ve polimer içerikli membranın taşınım deneyleri tartışılmıştır. Solvent ekstraksiyon deneylerinde Au(III)- w-tiyokaprolaktam ayırma sisteminde ilgili kimyasal dengeyi kurmak için ekstraktant kloroformda çözündürülerek kullanılmıştır. Düşük ekstraktant konsantrasyonlarında, sulu HCl çözeltilerinden Au(III)

organik faz içerisine nicel olarak (E(%)>%99) ekstrakte edilmiştir. Cu(II) ekstraksiyon kinetiğinin Au(III) ekstraksiyonundan yavaş olması her iki metalin etkin bir şekilde ayrılmasına izin verir. PİM'lerin yüksek miktarda tehlikeli ve pahalı reaktiflerin kullanımını azalttıkları bilinmetedir. Membran taşınım deneylerinde PİM bileşiminde; selüloz triasetat/ NPOE/ w-tiokaprolaktam ve sulu çözeltide; potasyum iyodür-hidroklorik asit sulu sıyırma çözeltileri kullanılmıştır. Sistemde membranlardaki Au(III) ve Hg(II)'nin difüzyon katsayıları sırasıyla $2{,}2\times10^{-11}$ ve $3{,}4\times10^{-15}$ m^2s^{-1} olarak tespit edilmiştir. Sonuç olarak membran taşınım deneylerinde, Au(III) ($[Au\ (III)]_{0,f}$ = 0,1mM) %60< E (%) < %70 kadarı besleme sulu faz çözeltilerinden (1M HCl), tehlikeli olmayan 0,02M KI + 0,01M HCl sıyırma fazına taşınabilir olduğu belirlenmiştir. Hg(II) ve Cu(II)'den gelen engelin ise kısa sürede (160min) ihmal edilebilir düzeyin altına indiği belirlenmiştir.

Gherrou ve arkadaşları (Gherrou, Kerdjoudj et al. 2004), sabit bölgelerde taç eterler içeren, plastiktikleştirilmiş selüloz triasetat membranlarla gümüş(I), bakır(II) ve altın(III) iyon taşınımını incelemişlerdir. Yeni selüloz triasetat membran (CTA) içeren makrosiklik polieterler; dibenzo-18-crown-6 (DB18C6), hexathia-18-crown-6 (HT18C6), diaza-18-crown-6 (DA18C6) ve hekzaaza-18-crawn-6 (HA18C6) sabit taşıyıcıları hazırlanmıştır, karakterize edilmiş ve uygulanmış bakır(II), gümüş(I) ve altın(III) metal katyonlarının kolay taşınımı gerçekleştirilmiştir. FTIR, X-ray, SEM ve TGA analizleri, polieterlerin membran içinde kristalleşme ve yeni kimyasal bağların oluşmadığını göstermektedir. Bu türdeki taşınım parametrelerinin karşılaştırmalı bir çalışması aynı taşıyıcıları içeren düz levha destekli sıvı membranlar (DLDSM) ile yapılmıştır. Elde edilen kütle akıları destekli sıvı membran (DSM) ile taşıyıcı konsantrasyonunu arttırırken DLDSM ile elde edilenlerden daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Ancak $1{,}13\times10^{-3}$ g taşıyıcı/cm^2'nin ötesinde membran, DLDSM vasıtasıyla üç iyonun kütle akısı, çok katmanlı taşıyıcının oluşması nedeniyle neredeyse sıfıra ulaşır ve DLDSM kesitlerinin SEM gözlemleri ile açığa çıkarılan membran matriksi üzerinde toplandığı gözlemlenmiştir. Membranların stabilitesinin 15 gün boyunca sabit olduğu da elde edilen sonuçlar arasındadır.

Kargari ve arkadaşları (Ali Kargari 2003), emülsiyon sıvı membran tekniği kullanılarak sulu çözeltilerden altın(III) iyonlarının ekstraksiyonunda emülgatörün rolünü araştırmışlardır. Yapılan çalışmada iki tip emülsiyonlaştırıcı kullanılarak altın(III) iyonlarının sulu çözeltilerden ekstraksiyonunu incelemişlerdir. Çalışmada Au(III) ekstraksiyonuna etki eden emülgatör tipi, besleme faz altın iyonu konsantrasyonu, taşıyıcı konsantrasyonu, iç faz reaktiflerinin konsantrasyonu, dış faz pH'ı ve karıştırma hızı gibi çeşitli parametrelerin ekstraksiyon hızı üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Sonuçlar ile her iki emülsiyon tipinin indirgenme potansiyteline karşı çok iyi bir kararlılığının olduğunu ve asidik çözeltilerin bu teknik için uygun olduğu belirtilmiştir. Elde edilen emülsiyonun viskozite ve kütle transfer direnci, membran fazdaki emülsiyonun kritik konsantrasyonunu ve kararlılığını belirler. Ayrıca sonuçlar, ekstraksiyon koşullarının doğru bir şekilde seçilmesiyle, Au(III) iyonlarının neredeyse tümünün yüksek bir konsantrede beslesleme çözeltisinden birkaç dakika içinde ekstrakte edildiğini göstermektedir. Altın iyonunun ekstraksiyonunda en etkili parametreler; pH, karıştırma hızı ve iç faz konsantrasyon yüzdesi olarak belirlenmiş ve ekstraksiyona katkılarının sırasıyla 65,11 ve 6,5 olduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak taşıyıcının konsantrasyona etkisinin en az %2,2 olduğu belirlenmiştir.

A.M. Sastre ve arkadaşları (A.M. Sastre a 1999), LIX 79 (guanidin türevi ekstraktant) emdirilmiş destekli sıvı membranlar yoluyla kümen içerisinde altın(I) taşınımı incelenmiştir. Yapılan çalışmada taşınım mekanizmasını tanımlayan bir model rapor edilmiştir (a) sulu besleme difüzyon tabakası yoluyla difüzyon işlemi (b) ara yüzeyde hızlı kimyasal reaksiyon ve (c) membran yoluyla difüzyon. Matematiksel denklemlerle, membran geçirgenliğini ilişkilendirmek için türetilmiş geçirgenlik oranı, difüzyon ve denge parametre katsayıları ile açıklanmaktadır. Tanımlanan modelden kütle taşınım katsayısı $5{,}5\times10^{-3}$ cms^{-1} ve sulu sınırın kalınlığı $1{,}3\times10^{-3}$cm olarak hesaplanmıştır. $Au(CN)_2^-$ 'nin iyi ayırımı çeşitli metalik-siyano komplekslerine karşı da elde edilmiştir.

Besnik Baraj ve arkadaşları (Besnik Baraj 1995), doğrudan UV tespiti ile Au(III)'ün klorür komplekslerinin kılcal bölge elektroforeziyle tayinini araştırmışlardır. Yapılan çalışmada Au(III) klorür tayini için kapiler elektroforezi tekniğini doğrudan UV dedeksiyonu ile 220nm'de kullanılmıştır.

70cm uzunluğunda bir kılcal sütun kullanılarak, uygulanan optimum gerilim -7kV civarında olduğu tespit edilmiş, 0,1M HCl ve 0,4M NaCl içeren bir taşıyıcı çözelti de ilave madde olarak kullanılmıştır. Bu pH değerinde, elekroozmotik akış oranının neredeyse sıfır olduğu belirlenmiştir. Klorür konsantrasyonunun etkileri ve uygulanan voltaj verimliliği tartışılmıştır. Isı üretiminin elektrik akımı göz ardı edilebilir olduğu belirtilmiştir. Analitik performans algılama limiti, doğrusallık ve tekrarlanabilirlik açısından tartışılmıştır. Bu koşullar altında, Pd(II) ve Pt(IV) da tespit edilebilir; elektroferogramdaki değişkenlik düzeni; $PdCl_4^{2-}$ > $PtCl_6^{2-}$ > $AuCl_4^-$ olarak elde edilmiştir. Yöntem, katı destekli sıvı membranlardan $AuCl_4^-$ taşınımı sırasında Au konsantrasyonunun izlenmesi için uygulanmıştır.

3. MATERYAL METOT

3.1. Kimyasallar

3.1.1. İmidazolyum bromür tuzu sentezinde kullanılan kimyasallar

OSİS'lerin sentezinde imidazol, dodesil bromür ve tetradesil bromür Alfa Aesar ve Merck firmalarından tedarik edilmiştir. Sentez çalışmaları sırasında kullanılan hekzan, dimetil formamid, dikolorometan gibi çözücüler ve sodyum hidroksit, potasyum hidroksit gibi reaktifler Merck firmasından satın alınmış ve herhangi bir ön saflaştırma işlemine maruz bırakmadan doğrudan kullanılmıştır.

3.1.2. PİİM yapımında ve taşınım deneylerinde kullanılan kimyasallar

PİİM'lerin hazırlanmasında, baz polimer olarak; polyvinilden diflorür hekzafloro propilen (PVDF-co-HFP) (Mw~400,000, Mn~130,000), çözücü olarak; aseton, plastikleştirici olarak; 2-nitrofenil pentil eter (NPPE), 2-nitrofenil oktil eter (NPOE), tris(2-etilheksil) fosfat (TEHP), ve Bis(2-etilheksil) adipat (B2EHA) Sigma Aldrich firmasından temin edilmiş ve doğrudan kullanılmıştır.
Karışık metal deneyleri için 1000 mg/L standart AAS Au/ Pt/ Cu/ Zn/ Ni ve 10 mg/L standart AAS Rh çözeltilerinden sırasıyla istenilen konsantrasyon değerini sağlayacak hacimlerde alınarak ve belirlenen konsantrasyon değerlerinde HCl çözeltisi eklenerek çözelti hazırlanmıştır. Besleme çözeltisi 1000 mg/L standart AAS Au(III) çözeltisinden 10 mg/L ve derişik HCl çözeltisinden 0,5 mol/L kullanılarak hazırlanmıştır. Sıyırma çözeltisi için 0,4 mol/L Na_2SO_3 ve NaOH kullanılmıştır.

3.2. OSİS'lerin Sentezi

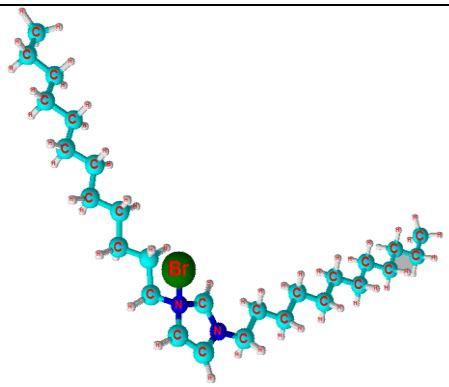
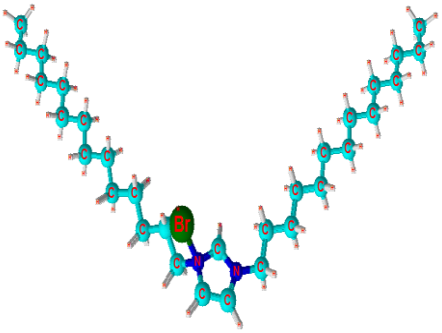
Simetrik imidazolyum türevlerinin sentezi için genellikle 2 adımlı metod kullanılır. Bu yöntem, NaOH veya KOH gibi kuvvetli bir bazın imidazol bileşiğindeki asidik H ile etkileştirilmesi ile gerçekleşir.

Bu metodda reaksiyon, geri soğutma altında Aseton veya THF gibi bir çözgen içinde gerçekleştiğinden dolayı, sıcaklık 80°C civarında ve çalışma süresi ise en az 24 saattir. Çalışmamızda zaman ve ısı bakımından daha ekonomik olan DMF yöntemi tercih edildi. Bu yöntem 55-60 °C sıcaklıkta ve 8-10 saat gibi kısa bir sürede gerçekleşebilmektedir. Asimetrik bileşik oluşturmada uygun olmaması bu yöntemin dezavantajıdır.

Sentezlerde kullanılan imidazol ve alkil bromür türevleri sigma aldrich, merck ve alfa aesar gibi ticari firmalardan temin edildi. Ayrıca saflaştırmaya gerek duyulmadan kullanıldı. Tüm sentezler 50-60 °C yağ banyosu sıcaklığında ve şlenk tipi reaksiyon tüpünde gerçekleştirildi. Reaksiyonlar şemaya uygun olarak ve yüksek verimle gerçekleşti.

100 mL'lik bir şlenk tüpünde 0,1 mol (6,8 gram) imidazol çözüldü. Sıcaklık 50 °C ta sabit tutularak 30 dakika kadar karıştırıldı. Reaksiyon karışımı üzerine 0,2 mol (2 eşdeğer) alkil bromür yavaş yavaş eklendi. Karıştırma sıcaklık 60 °C'ye yükseltilerek gece boyunca (10-12 saat) devam ettirildi. Sürenin sonunda çözücünün fazlası vakum yardımıyla uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımı diklorometan ile en az çözücü kullanarak ve hafifçe ısıtılarak çözüldü. Üzerine karışımın 2-3 katı hekzan eklenerek karıştırıldı ve yıkandı. Karışım dinlendirilerek çökelme sağlandı. Hekzan fazı 2-3 defa değiştirilerek aynı işlem tekrarlandı. Temiz tuz elde edildiği TLC ile doğrulantıktan sonra çözücü artıkları vakum yardımıyla ve hafif ısıtılarak uzaklaştırıldı.

Tablo3. 1 Membranın üretiminde kullanılan iyonik sıvılar ve özellikleri

KOD	Molekül	Sistematik isim	Özellikler
IM12		1,3-didodesil-1H-imidazol-3-yum bromür	Kimyasal formül: $C_{27}H_{53}BrN_2$ Molekül ağırlığı: 485,634
IM14		1,3-ditetradesil-1H-imidazol-3-yum bromür	Kimyasal formül: $C_{31}H_{61}BrN_2$ Molekül ağırlığı: 541,742

3.3. Kullanılan Sulu Çözeltiler

3.3.1. Besleme fazı çözeltileri

3.3.1.1. HCl ortamında Au(III) çözeltisi

Besleme çözeltisi olarak 0,5 mol/L HCl sulu çözelti ortamında 10 mg/L Au(III) çözeltisi hazırlanmıştır. Bunun için istenilen konsantrasyon değerini sağlayacak hacimde çözelti 1000 mg/L standart AAS Au(III) çözeltilerinden alınıp üzeri yine istenilen konsantrasyonda HCl'ye denk gelecek hacimde derişik HCl'den eklenerek besleme çözeltisi hazırlanmıştır.

3.3.1.2. Birden fazla metal iyonu içeren çözeltiler (girişim deneyleri için)

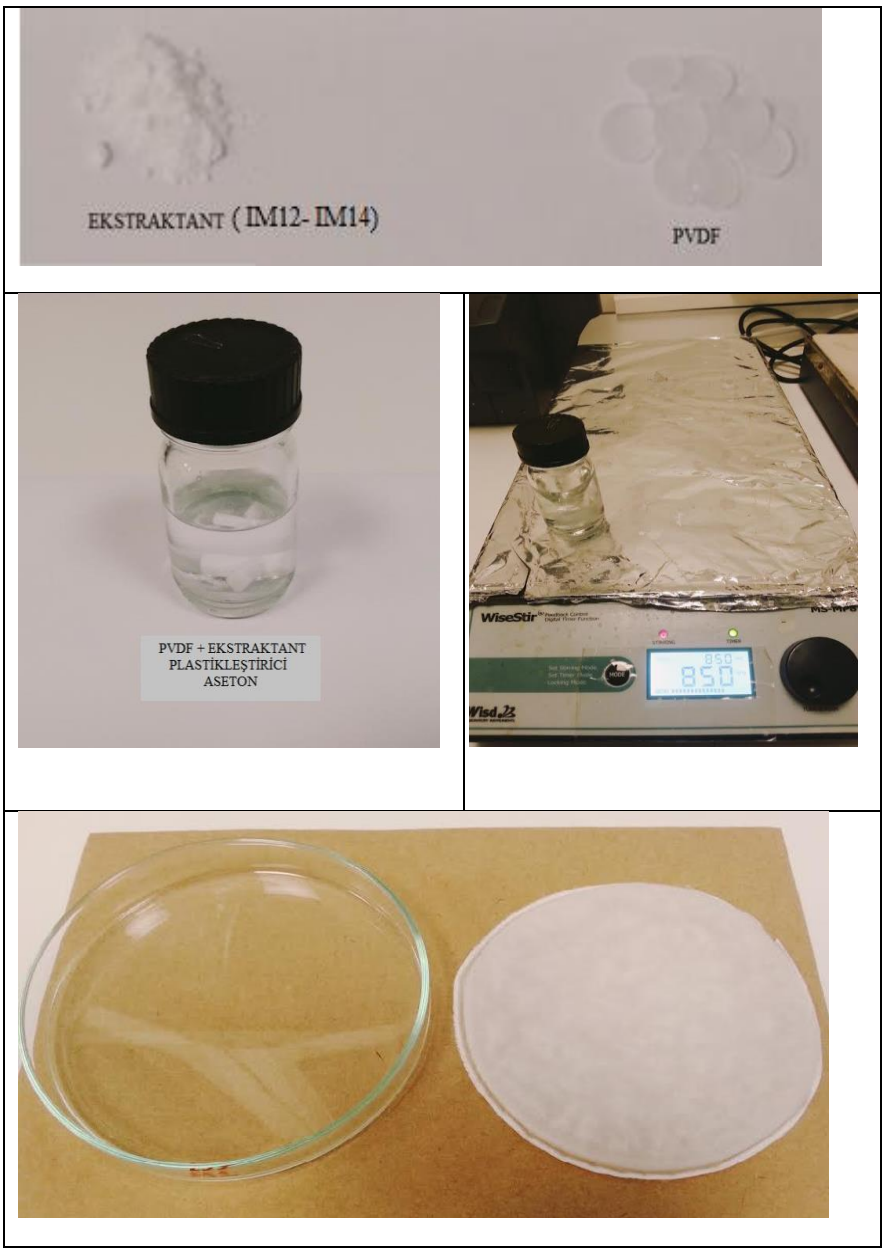
Au(III)'ün çoklu metal çözeltisinden seçici olarak ayırımı için Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pt(II), Rh(III) ve Au(III) içeren çözelti hazırlandı. Bu çözelti için istenilen konsantrasyon değerini sağlayacak hacimde 1000 mg/L standart AAS Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pt(II), Au(III) ve 10 mg/L standart AAS Rh(III) standart çözeltilerinden alındı. Bu işlemden sonra üzerine belirlenen miktarda HCl ilave edilerek ultra saf su ile istenilen hacime tamamlandı. (0,5 mol/L)

3.3.2. Sıyırma fazı çözeltisi

HCl'li besleme fazından membran fazına ekstrakte olan Au(III)'ü sıyırma çözeltisine taşımak amacıyla sodyum sülfit (Na_2SO_3) ve sodyum hidroksit (NaOH)'den hesaplanan miktarlarda alındı. Sonra bu sıyırma çözeltisini istenilen konsantrasyon değerine getirmek için üzeri ultra saf su ile 1 litreye tamamlandı.

3.4. PİİM'lerin Hazırlama Aşaması

30 ml' lik ağzı kapaklı şişelerin içine istenilen miktarda PVDF-co-HFP tartıldı, daha sonra belirlenen miktarda plastikleştirici (NPOE, NPPE, TEHP, B2EHA) eklendi ve son olarak belirlenen miktarlarda ekstraktant (imidazolyum bromür tuzları) ilave edilip üzerine 20 ml çözücü (aseton) ilave edildi. Manyetik karıştırıcı yardımı ile 1200 dev/dk karıştırma hızında polimer tamamen çözünene kadar yaklaşık 1 saat karıştırıldı. Sonra elde edilen çözelti petri kabına dökülüp, üzeri süzgeç kâğıdıyla kapatıldı. Ardından petri kapları, çözücünün çözelti ortamından tamamen uzaklaşması için 30°C'ye ayarlanmış etüv içerisinde bir gece bekletildi. Bir gece bekletildikten sonra hazırlanan membranlar zarar görmeden petri kabından sıyrılması sağlandı. Sıyırma işleminin ardından membranlar birkaç kez ultra saf su ile yıkanarak safsızlıklardan arındırıldı. Daha sonra membranlar 0,5 M HCl çözeltisi içerisinde 24 saat bekletildi. Böylece membran yapısında bulunan OSİS'lerin protonlanması ve ekstraksiyon yapabilir hale getirilmesi sağlanmıştır.

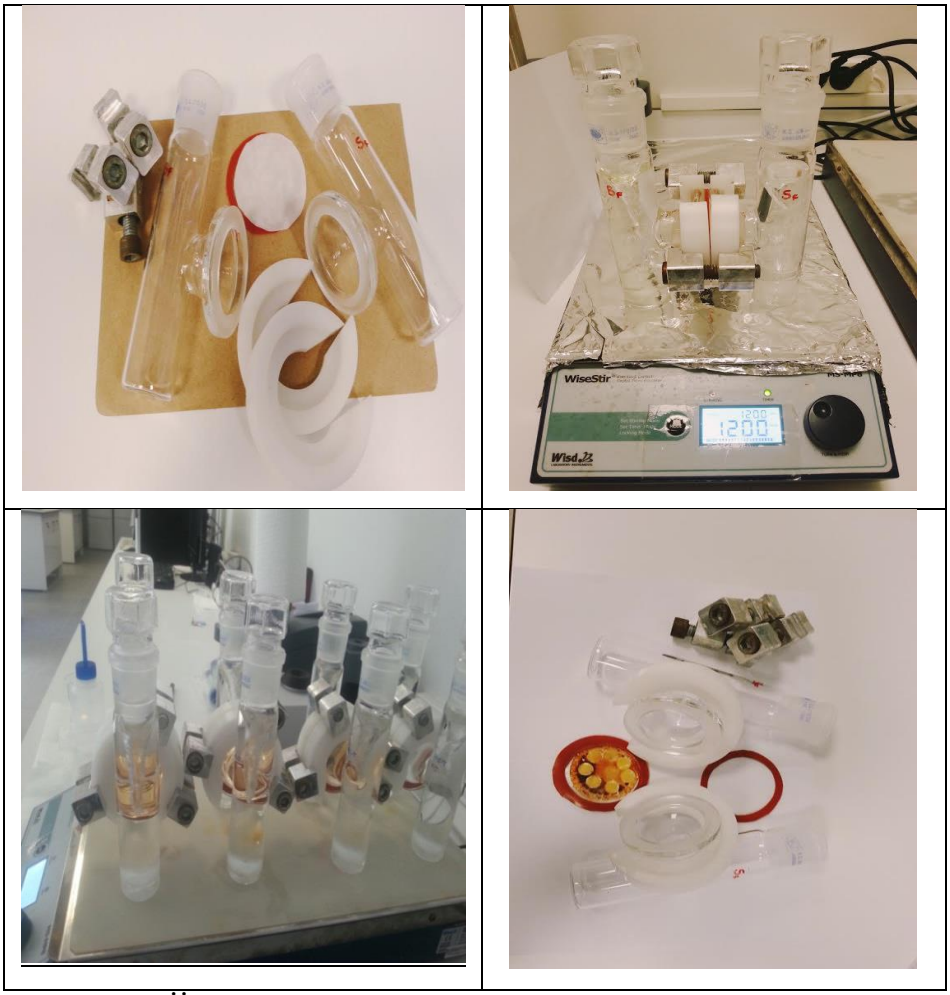


Şekil 3.1 PİİM çözeltisi hazırlama aşaması

3.5. PİİM Taşınım Prosesinin İşleyişi

Yukarıda belirtilen şekilde hazırlanan PİİM'ler difüzyon tipi ekstraksiyon hücresinin arasına yerleştirilmiştir. Ekstraksiyon hücresinin ilgili kısımlarına belirtilen konsantrasyonlarda hazırlanan besleme ve sıyırma çözeltileri konulmuş ve hücre, Şekil 3.2'deki gibi manyetik karıştırıcı üzerine sabitlenmiştir. Taşınım süreci boyunca besleme fazından 4 mL örnek alınarak UV-VIS spektrofotometrede ölçüm alındı. Sıyırma fazlarından ise 75 µL numune alınıp 15 mL' ye 0,5M nitrik asit (HNO_3) ile seyreltilmiştir. Numune alma işlemi 6 saat boyunca 1'er saat arlıklarla tekrarlanmıştır. Seyreltilen numunelerin kantitatif metal analizleri ICP-MS ile gerçekleştirilmiştir.

Taşınım süreci sonunda çözeltiler atık toplama kabına boşaltılarak ekstraksiyon hücreleri sökülüp temizlendikten sonra saf sudan geçirilmiştir.



Şekil 3.2 PİİM ekstraksiyon hücresinin kurulum aşaması ve besleme fazında bulunan Au(III)' ün sıyırma fazına taşınım süreci

3.6. Kullanılan Enstrümental Yöntemler

3.6.1. Kantitatif analiz yöntemleri

Düzeneğin sıyırma fazından alınan numunelerin ICP-MS analizleri Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü envanterine kayıtlı Agilent 7700 marka model indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektroskopisi (ICP-MS) ile gerçekleştirildi.
Tüm metal türlerinin (Au, Ni, Cu, Rh, Zn, Pt) analiz konsantrasyonları ppb cinsinden bulundu. İlgili seyreltme katsayıları kullanılarak sıyırma fazlarındaki metallerin ppm cinsine dönüştürülen konsantrasyonları hesaplandı.
Besleme fazından alınan numunelerin analizi ise UV-VIS spektrofotometresiyle gerçekleştirildi. Ölçümler kalibrasyon grafiğinden elde edilen verilere göre 320nm'de gerçekleştirildi.

3.6.2. Kalitatif analiz yöntemleri

- **ATR-FTIR ile kalitatif analiz**

Üretilen tüm PİİM'lerin FT-IR analizleri Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü envanterine kayıtlı PERKIN ELMER SPECTRUM100 FT-IR SPECTROMETER marka model FT-IR spektroskopi ünitesinde alındı.

- **^{1}H NMR ve ^{13}C NMR ile kalitatif analiz**

Tüm NHC türevi iyonik sıvıların $CDCl_3$'te çözünmesi nedeniyle NMR ölçümleri $CDCl_3$ çözücü kullanarak ve TMS (tetra metil Silan) iç standart kullanılarak alındı. NMR ölçümleri Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü envanterine kayıtlı bulunan Agilent 600 MHz marka model Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi ünitesinde ölçüldü.

4. BULGULAR

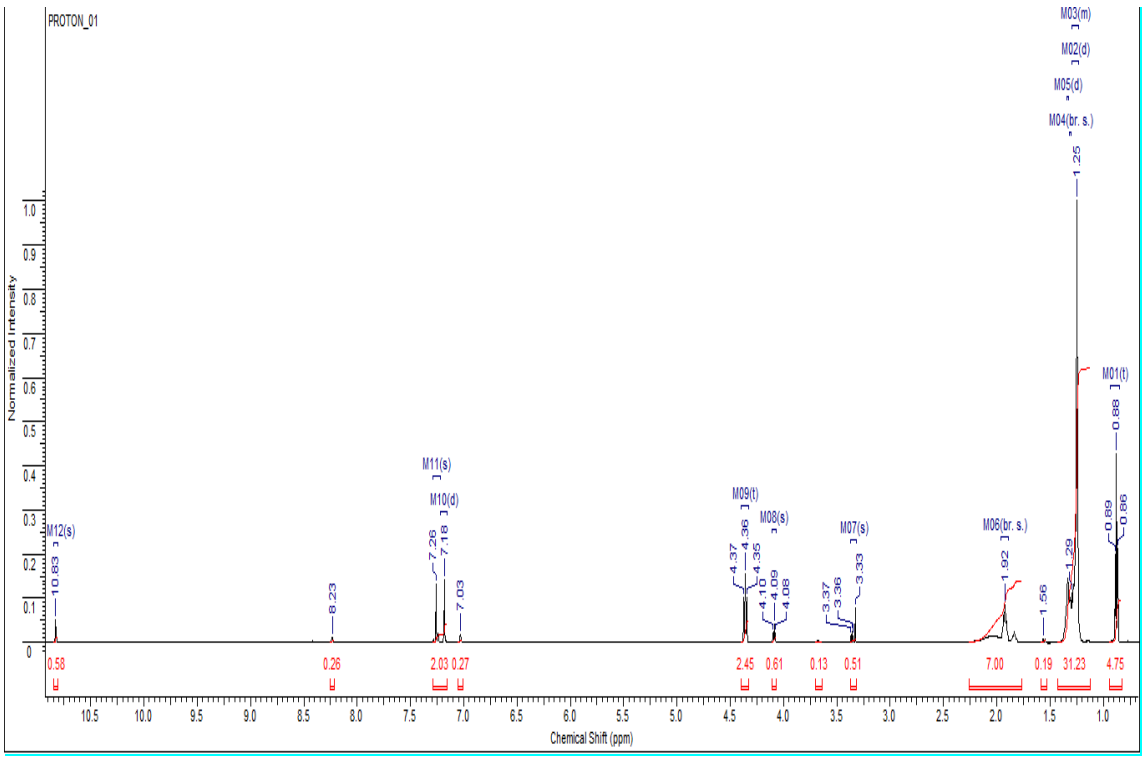
4.1. İyonik Sıvıların Sentezi

Dodesil bromür ve tetradesil bromür imidazolyum tuzları sentezi bölüm 2.2.1'de belirtilen yöntemle gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen iyonik sıvılar IM12 ve IM14 olarak numaralandırılmış ve tezin tamamında bu kod ile belirtilmiştir. Elde edilen katı tuzun **^{1}H ve ^{13}C NMR** analizi ve ATR-FTIR spektrumları ile karakterize edilmiştir.

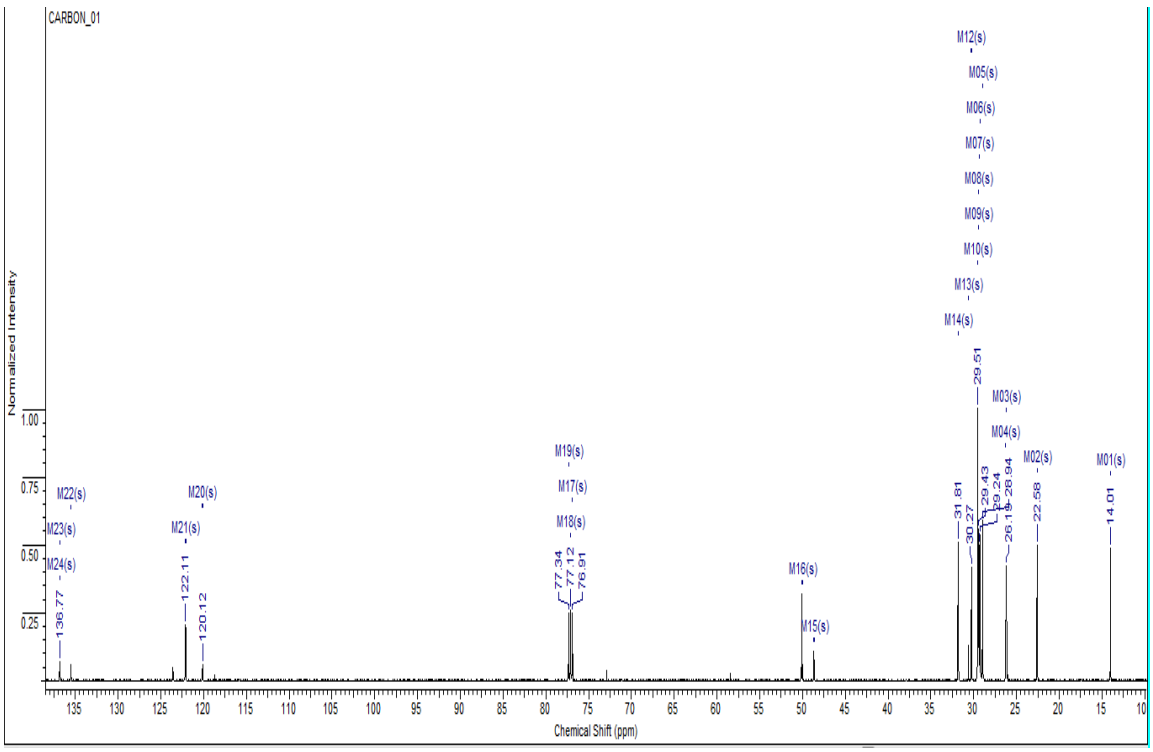
4.1.1. 1H ve 13C NMR spektrumları

Sentezlenen simetrik imidazolyum tuzlarının moleküler karakterizasyonu için ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları incelenmiştir. Buna göre dodesil imidazolyum bromür tuzunun ve tetradesil imidazolyum bromür tuzunun ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları sırasıyla Şekil 4.1- Şekil 4.2 ve Şekil 4.3- Şekil 4.4'de verilmiştir. Dodesil imidazolyum bromür tuzunun ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde 10,8 ppm değerindeki pik tuz piki olarak isimlendirilir ve reaksiyon sonucunda tuz oluşumunun gerçekleştiği de tespit edilir. Bununla birlikte molekülde olması beklenen 50 tane H atomuna ait pikler 0,5 ile 4,5 ppm arasında tespit edilmiştir ve bu bölgedeki piklerin toplam alanının toplam pik alanına oranlanması ile de pik oranı belirlenmiştir.

^{13}C spektrumları incelendiğinde dodesil imidazolyum bromür tuzuna ait karbon pikleri de görülmektedir. Buna göre 0-75 ppm aralığında 24 tane alifatik karbona ait pikler, 50,05-48,65 ppm aralığında imidazolyum halkasına benzilik pozisyonda bağlanan C atomları, 122,10-120,11 ppm aralığında ise aromatik karbonlara ait karbon pikleri olduğu tespit edilmiştir. Asidik protona ait karbon pikinin 136,81 ppm değerlerinde olması maddenin tuza dönüştüğünü göstermektedir. Ayrıca zemin çizgisine yakın gözlenen C pikleri ise reaksiyona girmeden kalan 1-H imidazolyum bileşiğine ait olduğu düşünülmektedir. Bu sebeple sentezlenen bileşiğin az da olsa safsızlık içerdiği söylenebilir. Ancak ^{1}H NMR spektrumuna bakıldığında maddenin ekstraksiyon amaçlı kullanımı için yeterli düzeyde safsızlık içerdiği belirlenmiştir.



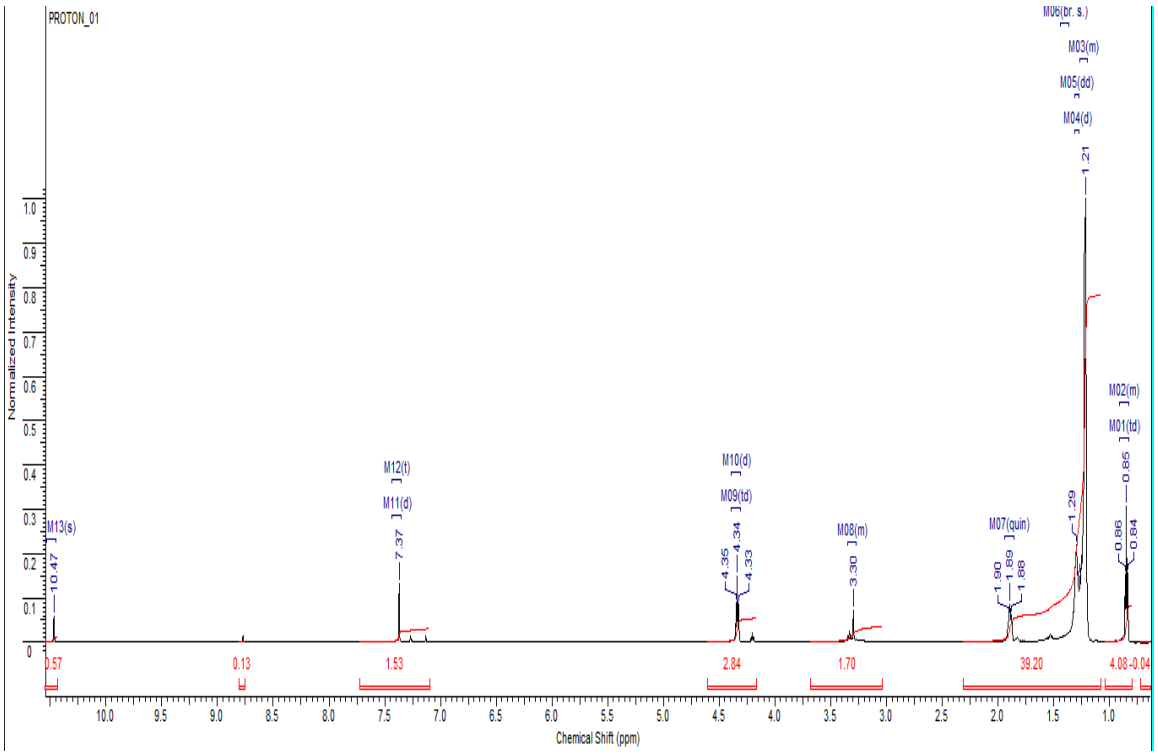
Şekil 4.1 1,3-didodesil imidazolyum bromüre ait ^{1}H NMR spektrumu



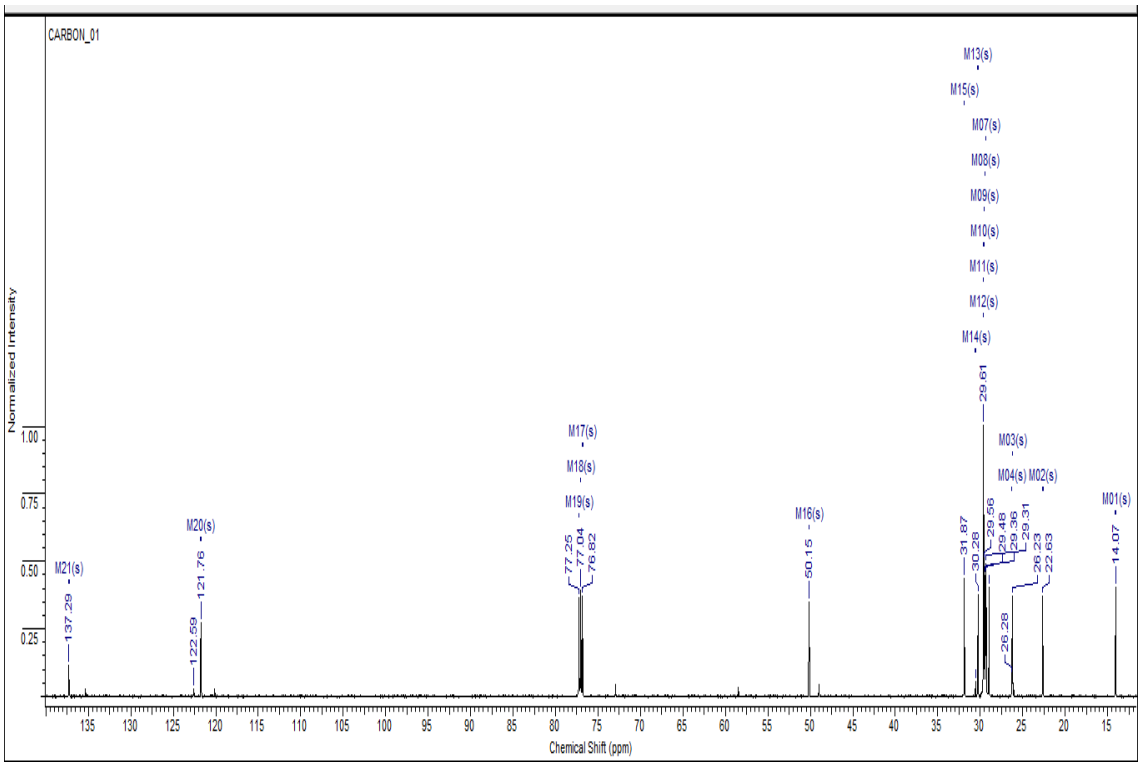
Şekil 4.2 1,3-didodesil imidazolyum bromüre ait ^{13}C NMR spektrumu

Aynı şekilde tetradesil imidazolyum bromür tuzunun ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları Şekil 4. 3 ve Şekil 4. 4'de verilmiştir. Tetradesil imidazolyum bromür tuzunun ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde tuz piki 10,5 ppm de gözlenmiştir. Molekülde bulunması beklenen 58 tane H atomuna ait pikler 0,5 ile 4,5 ppm arasında tespit edilmiş ve pik oranı bu bölgedeki piklerin toplam alanının toplam pik alanına oranlanması ile belirlenmiştir.

Benzer şekilde ^{13}C spektrumları incelendiğinde tetradesil imidazolyum bromür tuzuna ait karbon pikleri de açıkça görülmektedir. Buna göre 0-75 ppm aralığında 28 tane alifatik karbona ait pikler, 50,11-48,9 ppm arasında imidazolyum halkasına benzilik pozisyonda bağlanan C atomları ve 121,9-121,8 ppm aralığında ise aromatik karbonlara ait karbon piklerinin olduğu gözlenmiştir. Asidik protona ait karbonun pikinin 137,9 ppm değerlerinde olması maddenin tuza dönüştüğünü göstermektedir. Bununla birlikte zemin çizgisine yakın gözlenen C pikleri ise reaksiyona girmeden kalan 1-H imidazolyum bileşiğine aittir. Bu nedenle sentezlenen bileşik az da olsa safsızlık içermektedir. Ancak ^{1}H NMR spektrumuna bakıldığında maddenin yeterli düzeyde temiz olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.3 1,3-ditetradesil imidazolyum bromüre ait ^{1}H NMR spektrumu

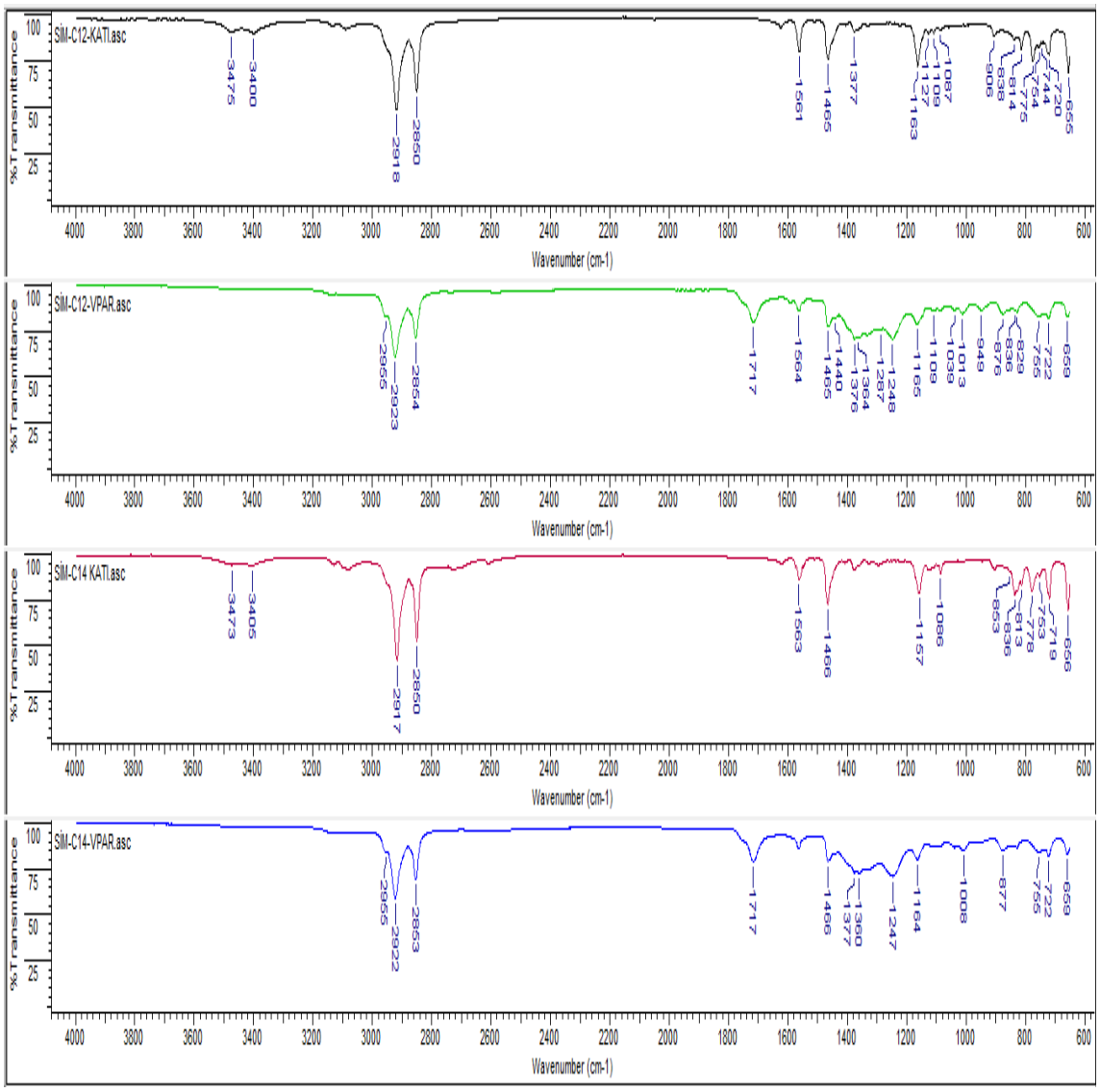


Şekil 4.4 1,3-ditetradesil imidazolyum bromüre ait ^{13}C NMR spektrumu

4.1.2. ATR-FTIR Spektrumları

Sentezlenen simetrik imidazolyum bromür tuzlarının saf hallerine ve V-PAR kompleksi ile ekstraksiyon işlemi sonrasına ait ATR-FTIR spektrumları aşağıda Şekil 4. 5'de verilmiştir. Buna göre dodesil ve tetradesil imidazolyum bromür tuzlarının benzer FTIR spektrumları gösterdikleri görülmektedir. Özellikle 1563 ve 1561 cm^{-1}'de gözlenen pikler C-N titreşimlerine, 1466 ve 1465 cm^{-1}'de gözlenen pikler de simetrik –C-N-C- piklerine aittir. Yaklaşık olarak 2850-2920 cm^{-1}'de gözlenen şiddetli pikler ise –CH, -CH_2 ve –CH_3'e aittir. Bu spektrumlar ışığında dodesil ve tetradesil imidazolyum bromür tuzlarına ait bütün fonksiyonel grupların spektral analizleri doğrulanmıştır.

Buna ek olarak ekstraksiyon işlemi sonrasında organik fazdan alınarak yapılan spektral incelemede imidazolyum bromür bileşiğindeki C-N ve –C-N-C- piklerinin şiddetlerinin azaldığı bununla birlikte PAR ve V(V)'e ait piklerin de spektrumdaki varlıkları gözlenmiştir. Özellikle PAR molekülüne ait N=N piki 1360-1377 cm^{-1}'de, aromatik bölgedeki karbonlara ait C=C piki 1564 cm^{-1}'de ve C-OH pikleri 1247-1248 cm^{-1}'de gözlenmiştir. Bununla beraber 949 ve 955cm^{-1}'de gözlenen V=O pikine ve gözlenen 1717 cm^{-1} civarında gözlemlenen yayvan pikin ise V-PAR-IM kompleksine ait olduğu düşünülmektedir. Bu pik ne saf imidazolyum tuzlarının spektrumlarında ne de PAR bileşiğine ait spesifik pikler arasında yer almaktadır. Bunun sonucu olarak diyebiliriz ki gerçekleştirilen FTIR analizi ile IMVO_2PAR komplekslerinin oluşumları doğrulanmıştır.



Şekil 4.5 1,3-didodesil imidazolyum bromür ve 1,3-ditetradesil imidazolyum bromür tuzlarının saf haldeki ve Au(III) ekstraksiyonu sonrası FTIR spektrumları

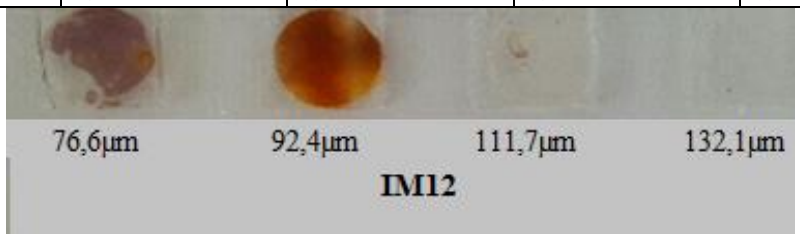
4.3 PVDF-co-HFP Bazlı PİİM'ler ile HCl ortamından Au(III) Taşınım Deneyleri

4.3.1. Membran kalınlığının HCl ortamından Au(III) taşınımına etkisi

HCl çözelti ortamından Au(III)'ün taşınımında PİİM kalınlığının etkisi yapılan çalışmalarda deneysel olarak incelenmiş ve elde edilen J_0 (mol/m^{2}s) ve P (m/s) değerleri Tablo 4. 1 ve Tablo 4. 2'de, elde edilen sonuçlar Şekil 4. 6 ve Şekil 4. 7'de görsel olarak grafikler üzerinde gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlar çerçevesinde 12 ve 14 karbonlu simetrik imidazolyum bromür tuzları PVDF-co-HFP bazlı PİİM bileşiminde ekstraktant olarak kullanılmıştır. Eklenen PVDF-co-HFP miktarı değiştirilerek değiştirilen PİİM kalınlıklarına karşı Au(III)'ün taşınım parametrelerindeki (J_0 (mol/m^{2}s), P (m/s) ve %RF) değişimler incelenmiştir. Hazırlanan membran kalınlıkları Mitutoyo marka yüksek hassasiyetli dijimatik mikrometre ile ölçülmüştür. Yaklaşık olarak 76,6±3-132,1±3 μm kalınlığında ölçülen PİİM'ler ile yapılan altın taşınım deneylerinde optimum membran kalınlığının her iki imidazolyum bromür tuzu için de 92,4±3 μm olduğu tespit edilmiştir. Bu kalınlık değerinin altındaki ve üstündeki membranlarda J_0 ve P değerlerinin azaldığı buna mukabil %RF değerlerinin de buna paralel olarak azaldığı belirlenmiştir. Optimum PİİM kalınlığı 92,4±3 μm olarak tespit edilmiştir. Bu kalınlık değerinin altında hazırlanan PVDF-co-HFP temelli PİİM'lerin fiziksel dayanımlarının taşınım deneylerinde kullanılmaya elverişli olmadığı tespit edilmiştir. Daha kalın PİİM'ler ile yapılan deneylerde taşınım parametreleri nominal olarak oldukça düşük olduğu tespit edilmiştir.

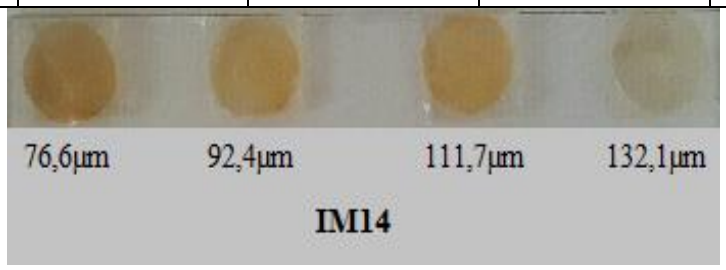
Tablo 4. 1 PVDF-co-HFP temelli PİİM ile Au(III) taşınımına membran kalınlığı etkisi (IM12)

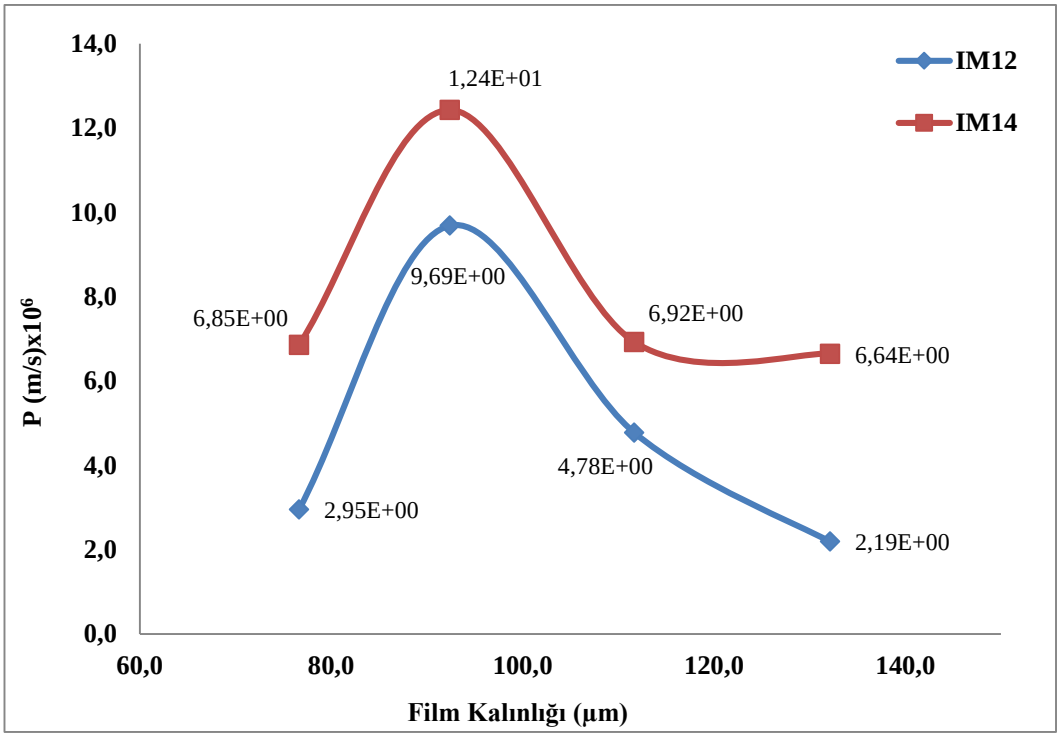
MEMBRAN KALINLIĞI (µm)	**76,6±5**	**92,4±5**	**111,7±5**	**132,1±5**
P (m/s)	$2,95\times10^{-6}$	$9,69\times10^{-6}$	$4,78\times10^{-6}$	$2,19\times10^{-6}$
J_0 (mol/sm^2)	$1,51\times10^{-6}$	$4,94\times10^{-6}$	$2,44\times10^{-6}$	$1,12\times10^{-6}$



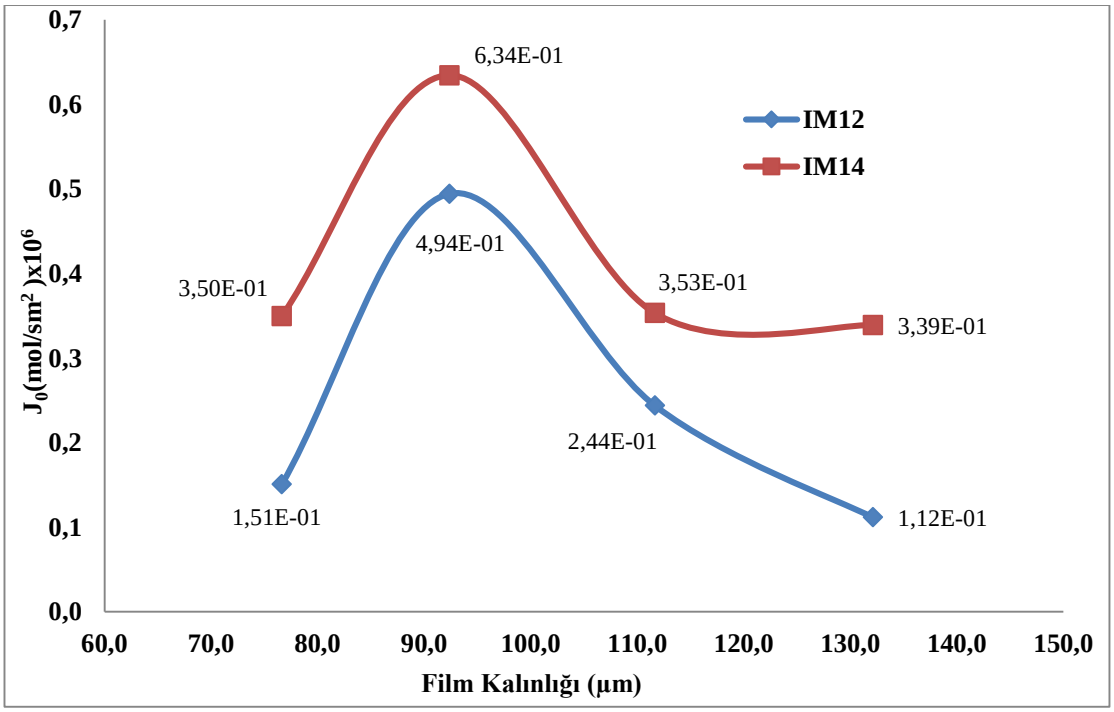
Tablo 4. 2 PVDF-co-HFP temelli PİİM ile Au(III) taşınımına membran kalınlığı etkisi (IM14)

MEMBRAN KALINLIĞI (µm)	**76,6±5**	**92,4±5**	**111,7±5**	**132,1±5**
P (m/s)	$6,85\times10^{-6}$	$1,24\times10^{-6}$	$6,92\times10^{-6}$	$6,64\times10^{-6}$
J_0 (mol/sm^2)	$3,50\times10^{-6}$	$6,34\times10^{-6}$	$3,53\times10^{-6}$	$3,39\times10^{-6}$





Şekil 4.6 Au(III) taşınımının optimizasyon çalışmalarında PİİM kalınlığının geçirgenlik katsayısına etkisi; plastikleştirici türü:B2EHPA, plastikleştirici oranı % (w/w) : 4,11, ekstraktant oranı % (w/w): 13,70.

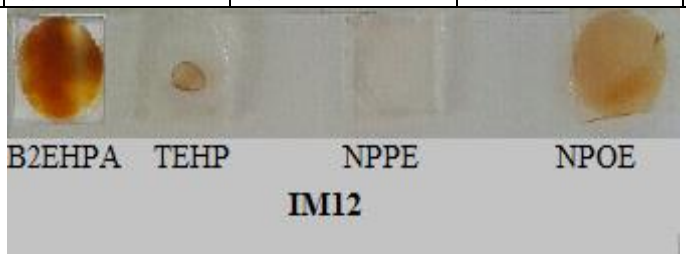


Şekil 4.7 Au(III) taşınımının optimizasyon çalışmalarında PİİM kalınlığının akı değerine etkisi; plastikleştirici türü:B2EHPA, plastikleştirici oranı % (w/w) : 4,11, ekstraktant oranı % (w/w): 13,70

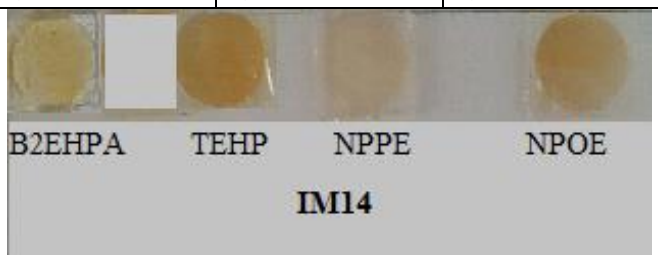
4.3.2. Plastikleştirici türünün HCI ortamından Au(III) taşınımına etkisi

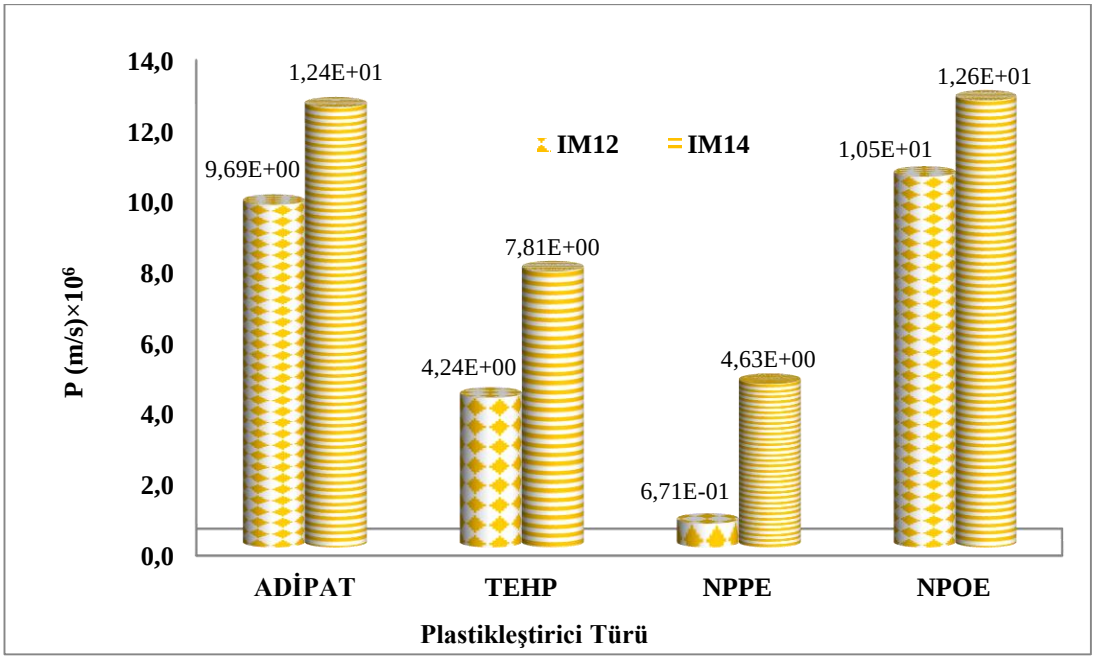
Plastikleştirici türünün HCI çözelti ortamından Au(III)'ün taşınımına etkisi deneysel olarak incelenmiş ve elde edilen J_0 (mol/m^2s) ve P (m/s) değerleri Tablo 4. 3 ve Tablo 4. 4'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar ise Şekil 4. 8 ve Şekil 4. 9'da grafiksel olarak ifade edilmiştir. Buna göre plastikleştirici olarak PİİM içerisinde TEHP, NPPE, B2EHA ve NPOE kullanılmıştır. Değişken plastikleştirici türüne karşı J_0 (mol/m^2s), P (m/s) ve %RF değerlerindeki değişimler izlenmiştir. Sonuç olarak en yüksek J_0 (mol/m^2s), P (m/s) ve %RF değerlerinin elde edildiği plastikleştirici türünün NPOE olduğu belirlenmiştir. Bu durum 12 ve 14 karbonlu simetrik imidazolyum bromür tuzları ile hazırlanan bütün PİİM'lerde de benzer biçimde gözlemlenmiştir. Buna ek olarak, uzun zincirli imidazolyum tuzu ile hazırlanan PİİM'ler ile Au(III) taşınımının bütün plastikleştiriciler için daha yüksek olduğu ve B2EHPA'nın da NPOE'ye yakın taşınım değerlerinde olduğu yapılabilecek tespitler arasında yer almaktadır.

Tablo 4.3 PVDF-co-HFP temelli IM12 içeren PİİM ile Au(III) taşınımına plastikleştirici türü etkisi

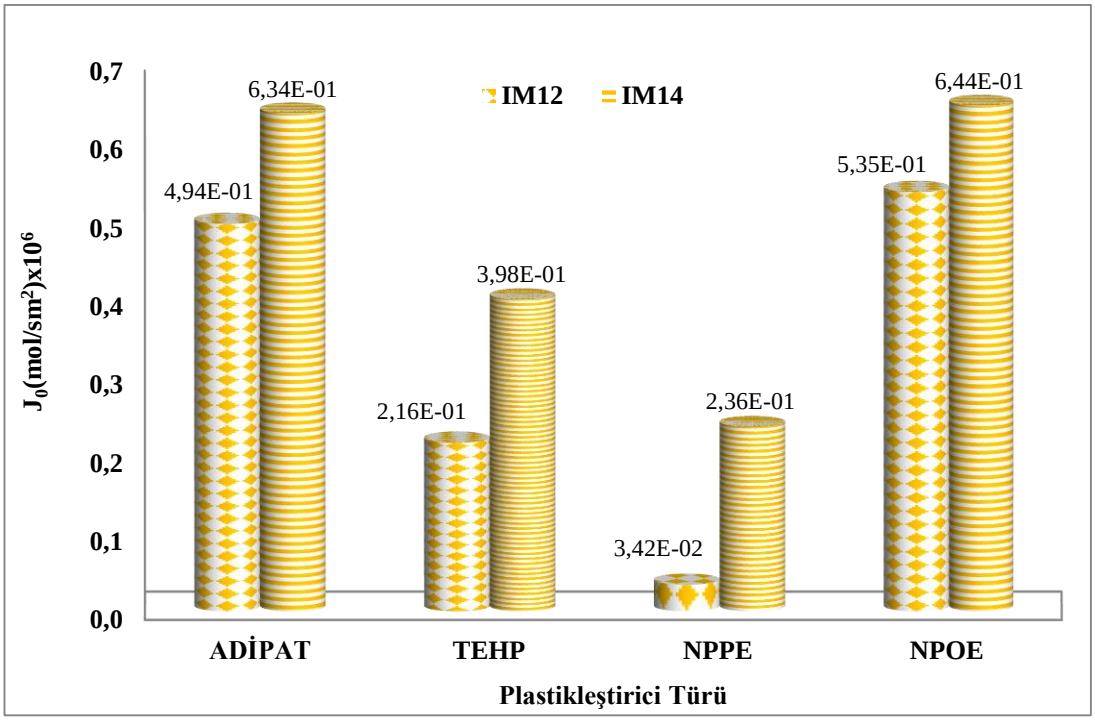
Plastikleştirici Türü	**B2EHPA**	**TEHP**	**NPPE**	**NPOE**
P (m/s)	$9{,}69\times10^{-6}$	$4{,}24\times10^{-6}$	$6{,}71\times10^{-6}$	$1{,}05\times10^{-6}$
J_0 (mol/sm^2)	$4{,}94\times10^{-6}$	$2{,}16\times10^{-6}$	$3{,}42\times10^{-6}$	$5{,}35\times10^{-6}$
				

Tablo 4.4 PVDF-co-HFP temelli IM14 içeren PİİM ile Au(III) taşınımına plastikleştirici türü etkisi

Plastikleştirici Türü	**B2EHPA**	**TEHP**	**NPPE**	**NPOE**
P (m/s)	$1,24\times10^{-6}$	$7,81\times10^{-6}$	$4,63\times10^{-6}$	$1,26\times10^{-6}$
J_0 (mol/sm^2)	$6,34\times10^{-6}$	$3,98\times10^{-6}$	$2,36\times10^{-6}$	$6,44\times10^{-6}$
				



Şekil 4.8 Au(III) taşınımının optimizasyon çalışmalarında plastikleştirici türünün geçirgenlik katsayısına etkisi; plastikleştirici oranı % (w/w): 11,35, ekstraktant oranı % (w/w): 12,27, film kalınlığı ort: 111,67 µm.

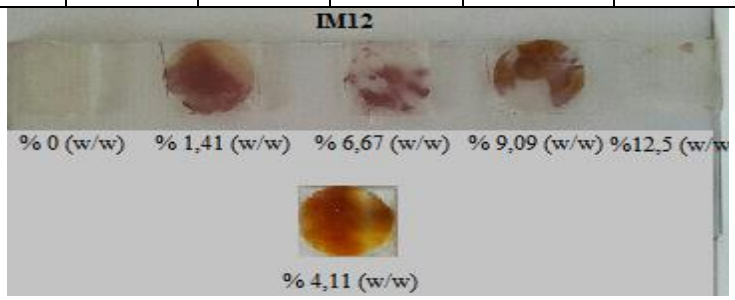


Şekil 4.9 Au(III) taşınımının optimizasyon çalışmalarında plastikleştirici türünün akı değerine etkisi; plastikleştirici oranı % (w/w): 11,35, ekstraktant oranı % (w/w): 12,27, film kalınlığı ort: 111,67 µm.

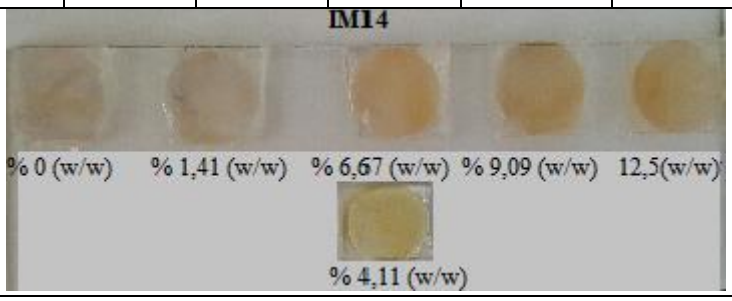
4.3.3. Plastikleştirici oranının HCI ortamından Au(III) taşınımına etkisi

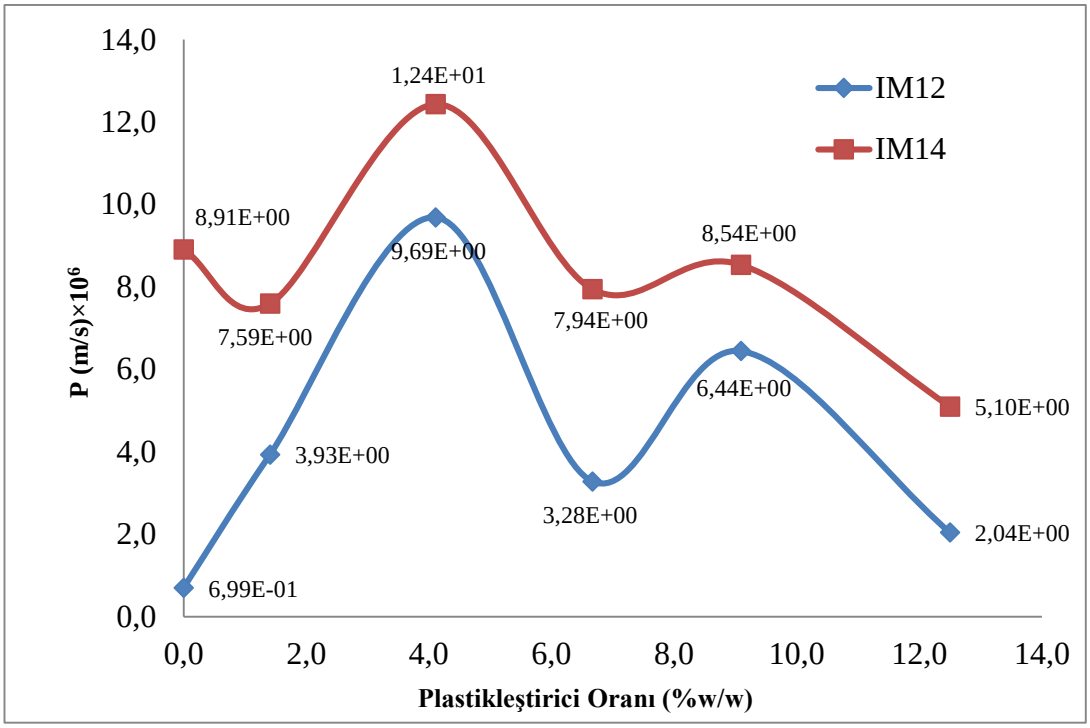
Plastikleştirici oranının HCI çözelti ortamından Au(III) taşınımı üzerine etkisi deneysel olarak incelenmiş ve elde edilen J_0 (mol/m^{2}s) ve P (m/s) değerleri Tablo 4. 5 ve Tablo 4. 6'da verilmiştir. Aynı zamanda elde edilen sonuçlar Şekil 4.10 ve Şekil 4.11'de grafiksel olarak ifade edilmiştir. Buna göre PİİM içerisinde plastikleştirici olarak % 0,00,% 1,41,% 4,11,% 6,67,% 9,09 ve% 12,50 oranında B2EHPA kullanılmıştır. Değişken plastikleştirici oranına karşı J_0 (mol/m^{2}s), P (m/s) ve %RF değerlerindeki değişimler izlenmiştir. Optimum plastikleştirici oranı (% w/w) 4,11 olarak tespit edilmiştir. Bu durum İM12 ve İM14 simetrik imidazolyum bromür tuzları ile hazırlanan bütün PİİM'lerde benzer şekilde gözlemlenmiştir.

Tablo 4. 5 PVDF-co-HFP temelli IM12 içeren PİİM ile Au(III) taşınımına plastikleştirici oranı etkisi

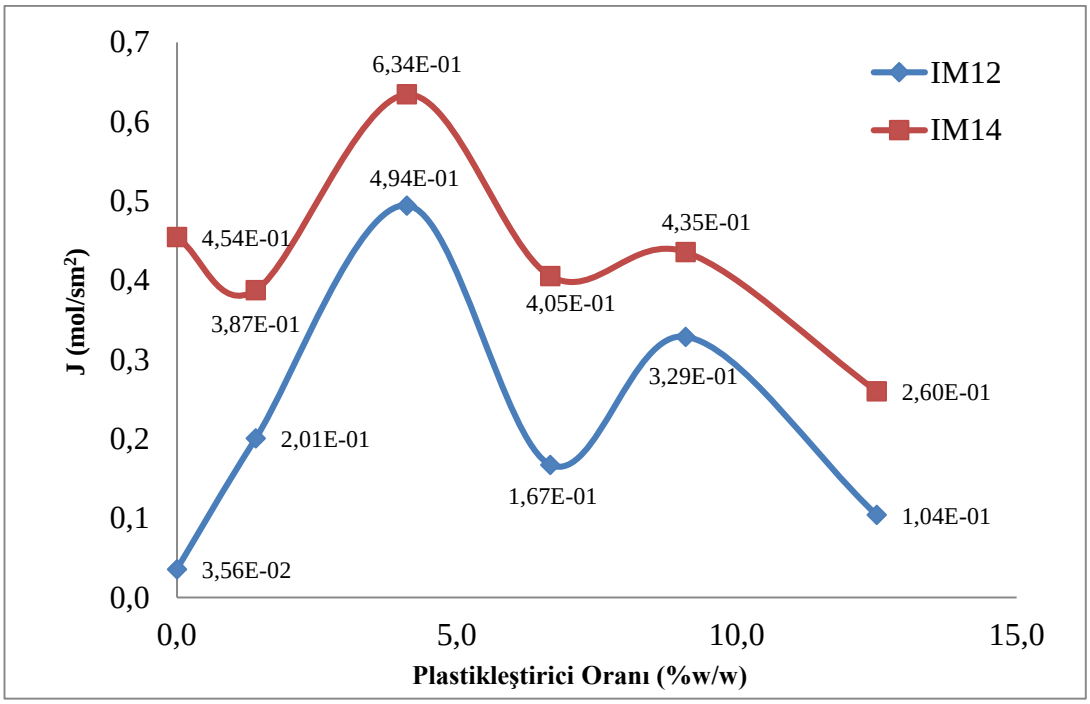
Plastikleştirici oranı % (w/w) (B2EHPA)	**0**	**1,41**	**4,11**	**6,67**	**9,09**	**12,5**
P (m/s)	$6,99\times10^{-6}$	$3,93\times10^{-6}$	$9,69\times10^{-6}$	$3,28\times10^{-6}$	$6,44\times10^{-6}$	$2,04\times10^{-6}$
J_0 (mol/sm^2)	$3,56\times10^{-6}$	$2,01\times10^{-6}$	$4,94\times10^{-6}$	$1,67\times10^{-6}$	$3,29\times10^{-6}$	$1,04\times10^{-6}$
						

Tablo 4.6 PVDF-co-HFP temelli IM14 içeren PİİM ile Au(III) taşınımına plastikleştirici oranı etkisi

Plastikleştirici oranı % (w/w) (B2EHPA)	**0**	**1,41**	**4,11**	**6,67**	**9,09**	**12,5**
P (m/s)	$8,91\times10^{-6}$	$7,59\times10^{-6}$	$1,24\times10^{-6}$	$7,94\times10^{-6}$	$8,54\times10^{-6}$	$5,1\times10^{-6}$
J_0 (mol/sm^2)	$4,54\times10^{-6}$	$3,87\times10^{-6}$	$6,34\times10^{-6}$	$4,05\times10^{-6}$	$4,35\times10^{-6}$	$2,6\times10^{-6}$
						



Şekil 4.10 Au(III) taşınımının optimizasyon çalışmalarında plastikleştirici oranının geçirgenlik katsayısına etkisi; plastikleştirici türü: B2EHA, ekstraktant oranı % (w/w): 12,27, film kalınlığı ort: 111,67 µm.



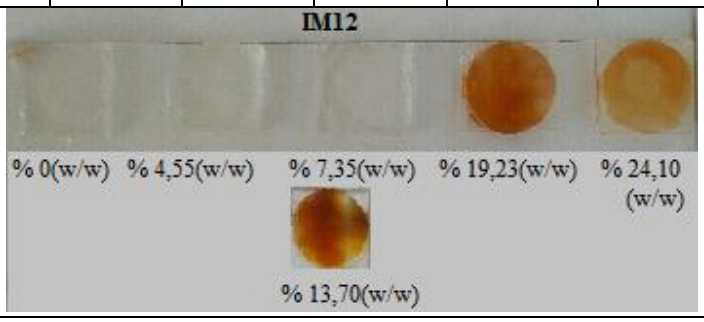
Şekil 4.11 Au(III) taşınımının optimizasyon çalışmalarında plastikleştirici oranının akı değerine etkisi; plastikleştirici türü: B2EHA, ekstraktant oranı % (w/w): 12,27, film kalınlığı ort: 111,67 µm.

4.3.4. İmidazolyum tuzu oranının HCI ortamından Au(III) taşınımına etkisi

HCI çözelti ortamından Au(III)'ün taşınımında imidazolyum tuzu oranının etkisi deneysel olarak incelenmiş ve elde edilen J_0 (mol/m^{2}s) ve P (m/s) değerleri Tablo 4. 7 ve Tablo 4. 8'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar ise Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'de grafiksel olarak ifade edilmiştir. Buna göre PİİM içerisinde % 0,00, % 4,55, % 7,35, % 13,70, % 19,23 ve % 24,10 oranlarında taşıyıcı kullanılmış ve değişken imidazolyum tuzu miktarına karşı J_0 (mol/m^{2}s), P (m/s) ve %RF değerlerindeki değişimler izlenmiştir. İmidazolyum tuzu oranı arttıkça J_0 ve P belli bir değere kadar hızla artmış ve bu değerden sonra artış nerdeyse sabit kabul edilebilecek kadar az olmuştur. Ayrıca %RF değerlerinin de buna paralel olarak arttığı belirlenmiştir. Optimum imidazolyum tuzu oranı (% w/w) 19,23 olarak tespit edilmiştir. Daha düşük İmidazolyum tuzu miktarı içeren PİİM'ler ile yapılan deneylerde de taşınım parametreleri nominal olarak oldukça düşüktür. Bu durum İM12 ve İM14 simetrik imidazolyum bromür tuzları ile hazırlanan bütün PİİM'lerde benzer şekilde gözlemlenmiştir.

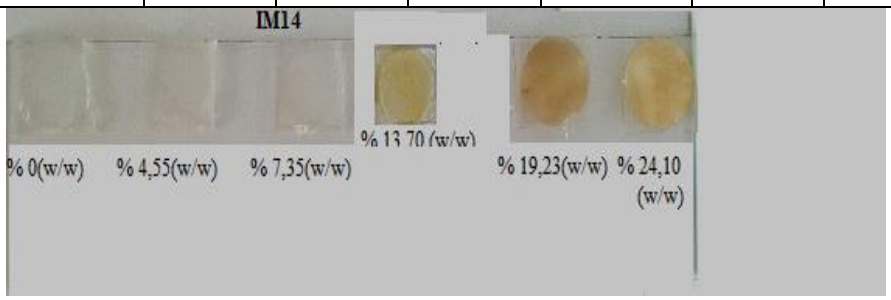
Tablo 4.7 PVDF-co-HFP temelli IM12 içeren PİİM ile Au(III) taşınımına imidazolyum bromür tuzu oranı etkisi

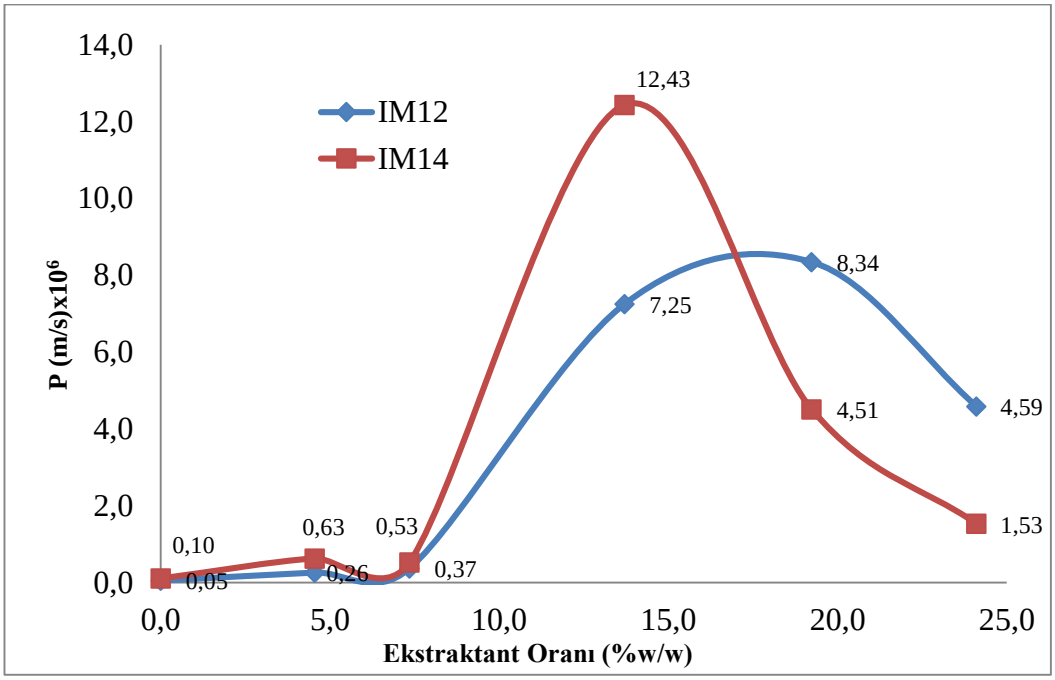
İmidazolyum bromür tuzu oranı % (w/w)	**0**	**4,55**	**7,35**	**13,70**	**19,23**	**24,10**
P (m/s)	$4,91\times10^{-6}$	$2,56\times10^{-6}$	$3,67\times10^{-6}$	$7,25\times10^{-6}$	$8,34\times10^{-6}$	$4,59\times10^{-6}$
J_0 (mol/sm^2)	$2,5\times10^{-6}$	$1,31\times10^{-6}$	$1,87\times10^{-6}$	$3,7\times10^{-6}$	$4,26\times10^{-6}$	$2,34\times10^{-6}$



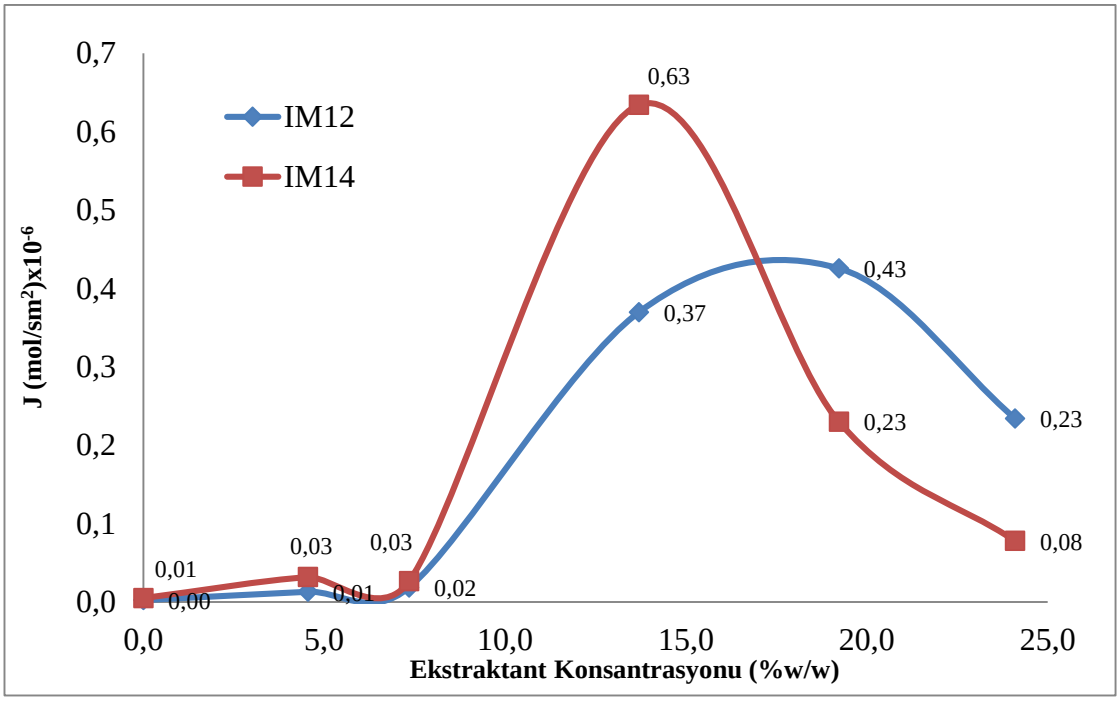
Tablo 4.8 PVDF-co-HFP temelli IM14 içeren PİİM ile Au(III) taşınımına imidazolyum bromür tuzu oranı etkisi

İmidazolyum bromür tuzu oranı % (w/w)	**0**	**4,55**	**7,35**	**13,70**	**19,23**	**24,10**
P (m/s)	$1,02\times10^{-6}$	$6,26\times10^{-6}$	$5,26\times10^{-6}$	$1,24\times10^{-6}$	$4,51\times10^{-6}$	$1,53\times10^{-6}$
J_0 (mol/sm^2)	$5,22\times10^{-6}$	$3,19\times10^{-6}$	$2,69\times10^{-6}$	$6,34\times10^{-6}$	$2,30\times10^{-6}$	$7,8\times10^{-6}$





Şekil 4.12 Au(III) taşınımının optimizasyon çalışmalarında imidazolyum bromür tuzu oranının geçirgenlik katsayısına etkisi; plastikleştirici türü: B2EHA, plastikleştirici oranı % (w/w) : 11,35, film kalınlığı ort: 111,67µm.

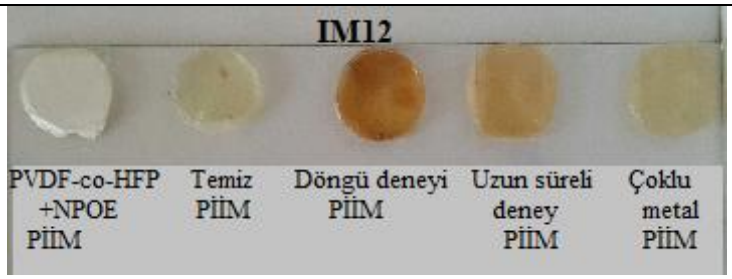
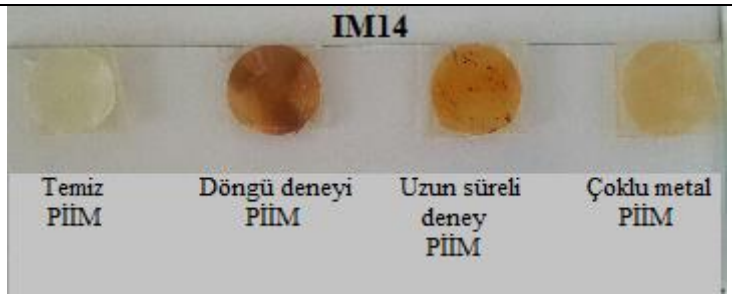


Şekil 4.13 Au(III) taşınımının optimizasyon çalışmalarında imidazolyum bromür tuzu oranının akı değerine etkisi; plastikleştirici türü: B2EHA, plastikleştirici oranı % (w/w) : 11,35, film kalınlığı ort: 111,67µm.

4.3.5. Optimum taşınım parametrelerinin tespiti

Optimizasyon çalışmaları sonucunda elde edilen maximum değerler belirlendi ve optimum PİİM hazırlandı. Baz polimer (PVDF-co-HFP) kütlece yüzde oranı 76,66 (%w/w); ekstraktant (1,3-didodesil imidazolyum bromür ve 1,3-ditetradesil imidazolyum bromür) kütlece yüzde 14,25 (% w/w); plastikleştirici türü; NPOE, plastikleştirici oranı kütlece yüzde (% w/w) 4,11, olarak belirlenmiştir. Belirlenen bu bileşimde hazırlanan polimer içerikli membranların Au(III) taşınımında etkinlikleri incelenmiştir.

Tablo 4.9 PVDF-co-HFP temelli IM12 ve IM14 içeren PİİM'ler ile Au(III)'ün optimum taşınım deneylerinde kullanılan membranlar

Optimum taşınım deneylerin de kullanılan membran resimleri



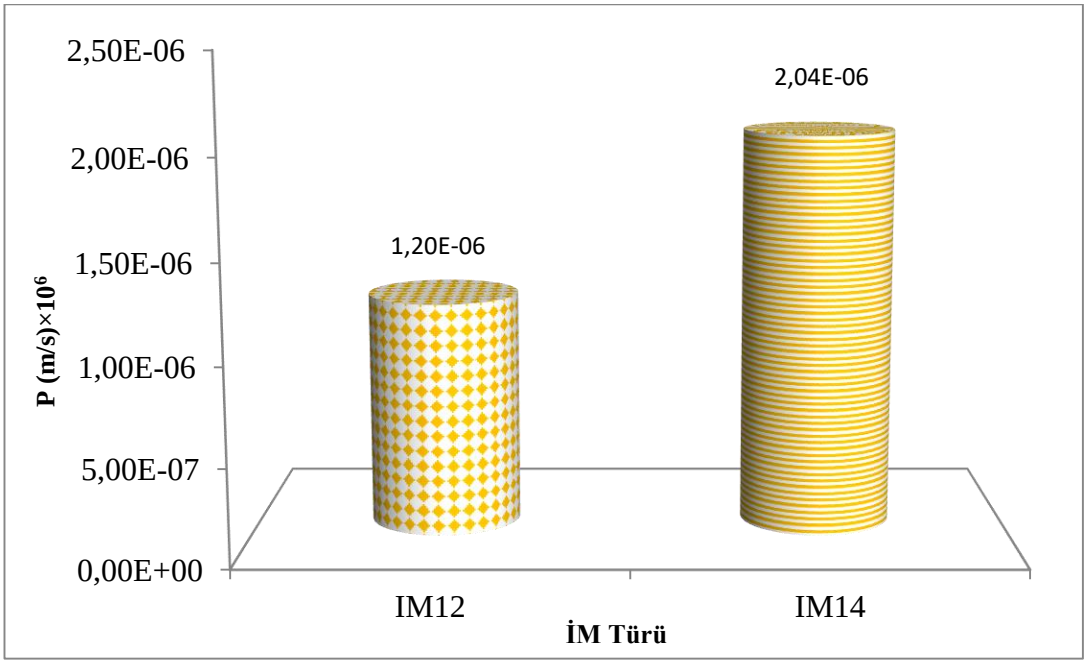
4.3.6. Optimum şartlarda uzun süreli kullanım etkinliği tespiti

Optimizasyon çalışmaları sonucunda elde edilen maximum değerler belirlendi ve optimum PİİM hazırlandı. PVDF-co-HFP temelli ve kütlece yüzde (% w/w) 19,23 ekstraktant, plastikleştirici türü olarak NPOE, plastikleştirici oranı kütlece yüzdesi (% w/w) 4,11 olan ve IM12 - IM14 imidazolyum bromür tuzları için membran kalınlıkları sırasıyla 80,66µ ve 68,75µ olan PİİM ile Au(III) taşınımı 24 saat boyunca gözlemlenmiştir. Çalışma sonucunda elde edilen J_0 (mol/m^{2}s), P (m/s) ve %RF değerleri Tablo 4.10'da verilmiştir. Aynı zamanda Au(III) taşınımının 24 saatlik deney sonuçları Şekil 4.14 ve Şekil 4.15'de grafiksel olarak da ifade edilmiştir. Elde edilen grafiklere göre uzun süreli Au(III) taşınımında kullanılan imidazolyum bromür tuzlarının ikisinde de taşınımın gerçekleştiği ancak IM14 ile hazırlanan membranda taşınımın IM12'den daha yüksek olduğu görülmektedir. Çalışmaya ek olarak 24 saatlik deney 150 mesh pomza ile de yapıldı. IM12 ve IM14 imidazolyum bromür tuzları için 0.05g - 0.10g – 0.15g pomza ile hazırlanan membranların 4. 8. ve 24. saatlerdeki verileri incelenmiştir.

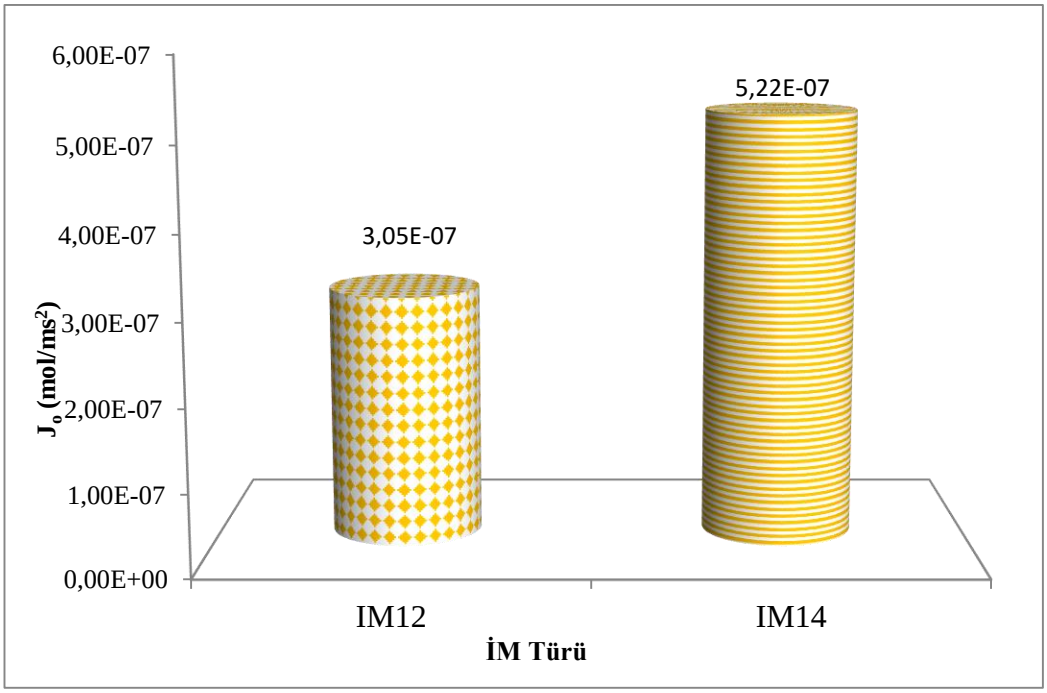
Çalışma sonucunda elde edilen J_0 (mol/m^{2}s) ve P (m/s) değerleri Tablo 4.11'de verilmiştir. Aynı zamanda Au(III) taşınımına pomza etkisinin 24 saatlik deney sonuçları Şekil 4.16 ve Şekil 4.17'de grafiksel olarak da ifade edilmiştir.

Tablo 4.10 PVDF-co-HFP temelli IM12 ve IM14 içeren PİİM'ler ile Au(III)'ün taşınımının optimum şartlarda uzun süreli kullanım etkinliğinin PİİM'ye etkisi

Optimum şartlarda uzun süreli kullanım etkinliğinin PİİM'ye etkisi (IM12)	
P (m/s)	$1{,}2\times10^{-6}$
J_0 (mol/sm^2)	$3{,}05\times10^{-6}$
Optimum şartlarda uzun süreli kullanım etkinliğinin PİİM'ye etkisi (IM14)	
P (m/s)	$2{,}04\times10^{-6}$
J_0 (mol/sm^2)	$5{,}22\times10^{-6}$



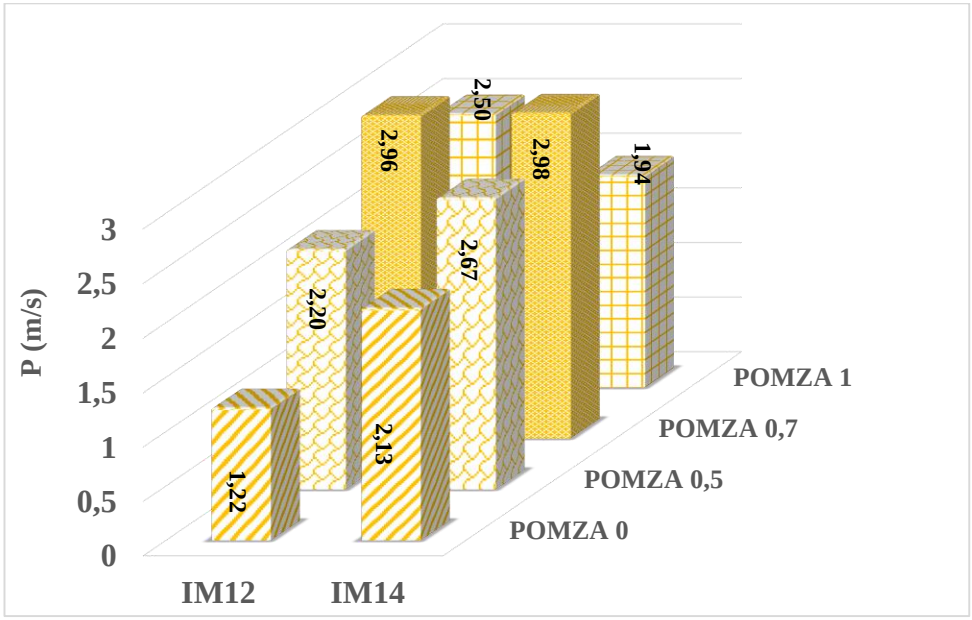
Şekil 4.14 Optimum taşınım şartlarında besleme fazındaki Au(III) taşınımında İM türünün geçirgenlik katsayısına etkisi; ekstraktant oranı % (w/w): 21,86, film kalınlığı ort: 92,38 µm, plastikleştirici oranı % (w/w) : 11,35, plastikleştirici türü: NPOE.



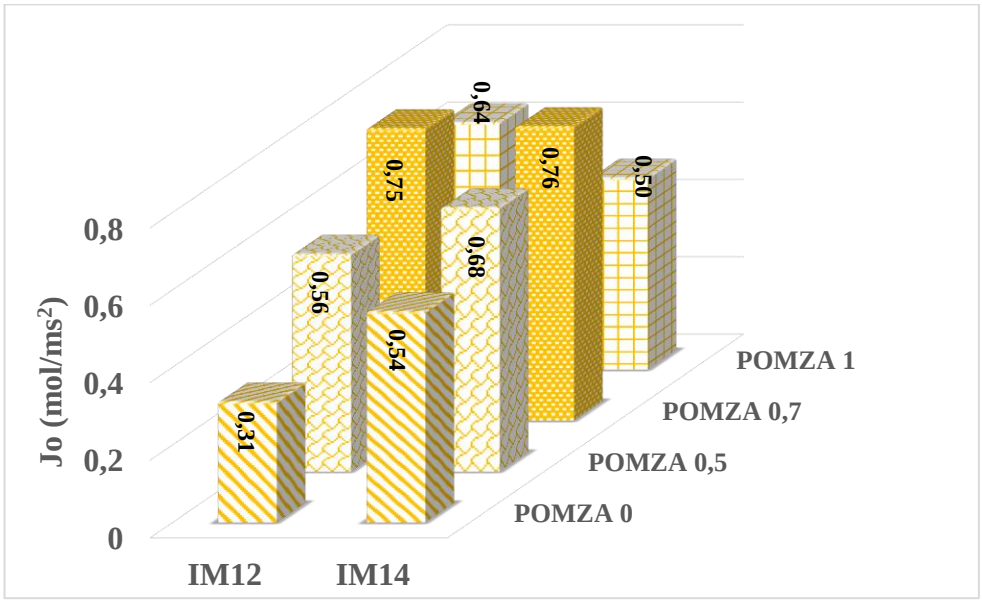
Şekil 4.15 Optimum taşınım şartlarında besleme fazındaki Au(III) taşınımına İM türünün akı değerine etkisi; ekstraktant oranı % (w/w): 21,86, film kalınlığı ort: 92,38 µm, plastikleştirici oranı % (w/w) : 11,35, plastikleştirici türü: NPOE.

Tablo 4.11 PVDF-co-HFP temelli IM12 - IM14 ve pomza içeren PİİM'ler ile Au(III)'ün taşınımının optimum şartlarda uzun süreli kullanım etkinliğinin PİİM'ye etkisi

	IM12	**IM14**
Pomza 0		
P (m/s)	$1,22\times10^{-6}$	$2,13\times10^{-6}$
J (mol/sm^2)	$3,11\times10^{-6}$	$5,44\times10^{-6}$
Pomza 0.5g		
P (m/s)	$2,2\times10^{-6}$	$2,67\times10^{-6}$
J (mol/sm^2)	$5,62\times10^{-6}$	$6,82\times10^{-6}$
Pomza 0.10g		
P (m/s)	$2,96\times10^{-6}$	$2,98\times10^{-6}$
J (mol/sm^2)	$7,55\times10^{-6}$	$7,6\times10^{-6}$
Pomza 0.15g		
P (m/s)	$2,5\times10^{-6}$	$1,94\times10^{-6}$
J (mol/sm^2)	$6,39\times10^{-6}$	$4,96\times10^{-6}$



Şekil 4.16 Optimum taşınım şartlarında besleme fazındaki Au(III) taşınımında İM türü ve farklı oranlardaki pomzanın geçirgenlik katsayısına etkisi; ekstraktant oranı % (w/w): 21,86, film kalınlığı ort: 92,38 µm, plastikleştirici oranı % (w/w) : 11,35, plastikleştirici türü: NPOE, pomza miktarı: 0,05- 0,10- 0,15g



Şekil 4.17 Optimum taşınım şartlarında besleme fazındaki Au(III) taşınımında İM türü ve farklı oranlardaki pomzanın akı değerine etkisi; ekstraktant oranı % (w/w): 21,86, film kalınlığı ort: 92,38 µm, plastikleştirici oranı % (w/w) : 11,35, plastikleştirici türü: NPOE, pomza miktarı: 0,05- 0,10- 0,15g

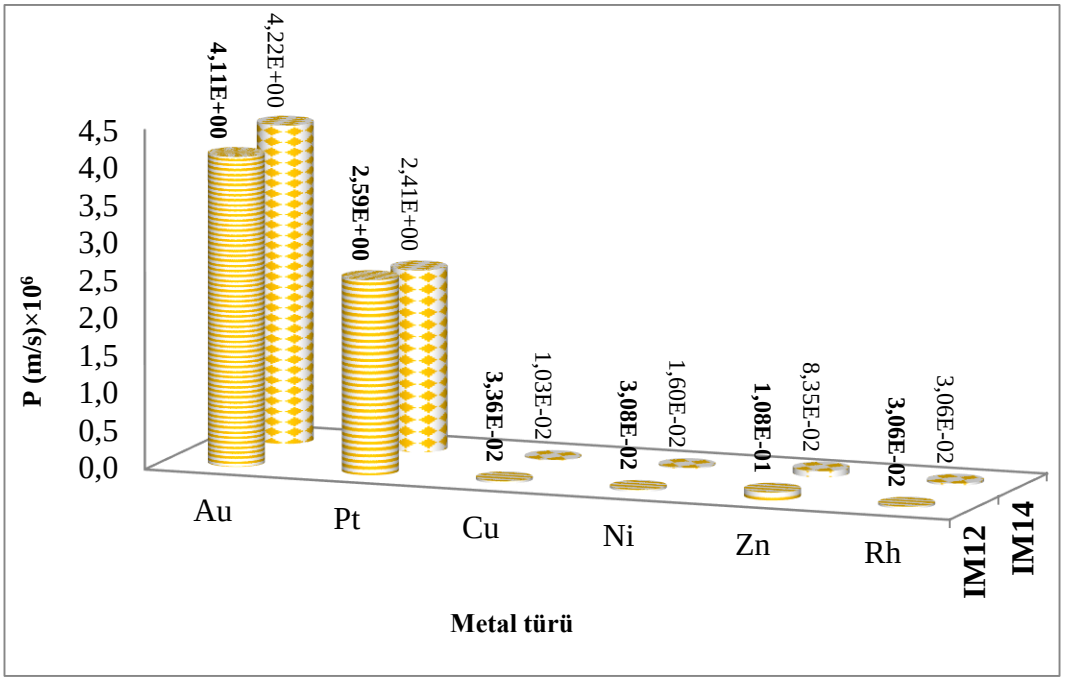
4.3.7. Optimum şartlarda çoklu metal taşınım deneyleri

Optimizasyon çalışmaları sonucunda elde edilen maximum değerler belirlendi ve optimum bileşime sahip PİİM hazırlandı. PVDF-co-HFP temelli ve kütlece yüzde (% w/w) 19,23 ekstraktant, plastikleştirici türü olarak NPOE, plastikleştirici oranı kütlece yüzdesi (% w/w) 4,11 ve IM12 - IM14 imidazolyum bromür tuzları için membran kalınlıkları sırasıyla 80,66µ ve 68,75µ olarak tespit edilmiş ve bu membranların farklı metal iyonları varlığında Au(III)'e karşı seçicilikleri incelenmiştir. Membran seçiciliğinin tespit edilmesinde kullanılacak model çözelti 0,5 mol/L HCl ortamında 10ppm Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pt(II), Rh(III) ve Au(III) metallerini içerecek şekilde hazırlanmış ve taşınımdeneylerinde kullanılmıştır. Çalışma sonucunda elde edilen J_0 (mol/m^{2}s) ve P (m/s) değerleri Tablo 4.12'de verilmiştir. Ayrıca PİİM' nin metallere karşı seçiciliğini ifade eden sonuçlar Şekil 4.18 ve Şekil 4.19'da grafiksel olarak ifade edilmiştir.

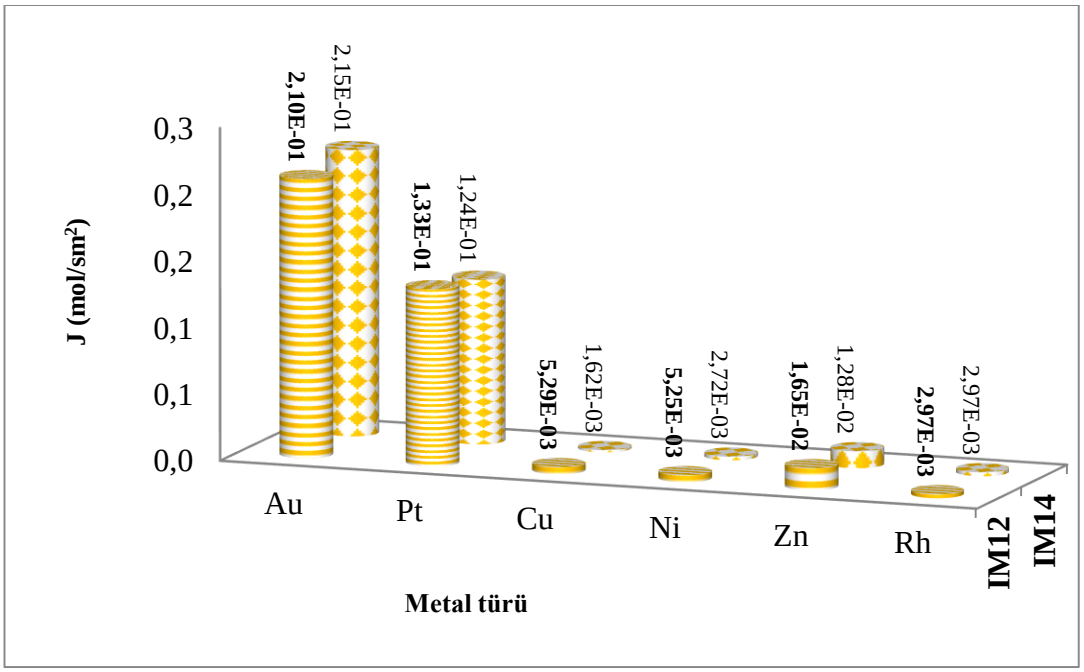
Elde edilen grafik incelendiğinde çoklu metal taşınımında kullanılan membranların diğer metallere göre Au(III)'e karşı seçiciliğinin yüksek olduğu görülmektedir. İM14 ile hazırlanan membranın seçiciliğinin İM12'den fazla olduğu da görülmektedir.

Tablo 4.12 PVDF-co-HFP temelli IM12 ve IM14 içeren PİİM'ler ile Au(III)'ün taşınımının optimum şartlarda çoklu metal taşınım etkinliğinin PİİM'ye etkisi

KARIŞIK METAL (Dodesil imidazolyum bromür)	**Au**	**Pt**	**Cu**	**Ni**	**Zn**	**Rh**
P (m/s)	$4{,}11\times10^{-6}$	$2{,}59\times10^{-6}$	$3{,}36\times10^{-8}$	$3{,}08\times10^{-8}$	$1{,}08\times10^{-7}$	$3{,}06\times10^{-8}$
J_0 (mol/sm^2)	$2{,}10\times10^{-7}$	$1{,}33\times10^{-7}$	$5{,}29\times10^{-9}$	$5{,}25\times10^{-9}$	$1{,}65\times10^{-8}$	$2{,}97\times10^{-9}$
KARIŞIK METAL (Tetradesil imidazolyum bromür)	**Au**	**Pt**	**Cu**	**Ni**	**Zn**	**Rh**
P (m/s)	$4{,}22\times10^{-6}$	$2{,}41\times10^{-6}$	$1{,}03\times10^{-8}$	$1{,}6\times10^{-8}$	$8{,}35\times10^{-8}$	$3{,}06\times10^{-8}$
J_0 (mol/sm^2)	$2{,}15\times10^{-7}$	$1{,}24\times10^{-7}$	$1{,}62\times10^{-9}$	$2{,}72\times10^{-9}$	$1{,}28\times10^{-8}$	$2{,}97\times10^{-9}$



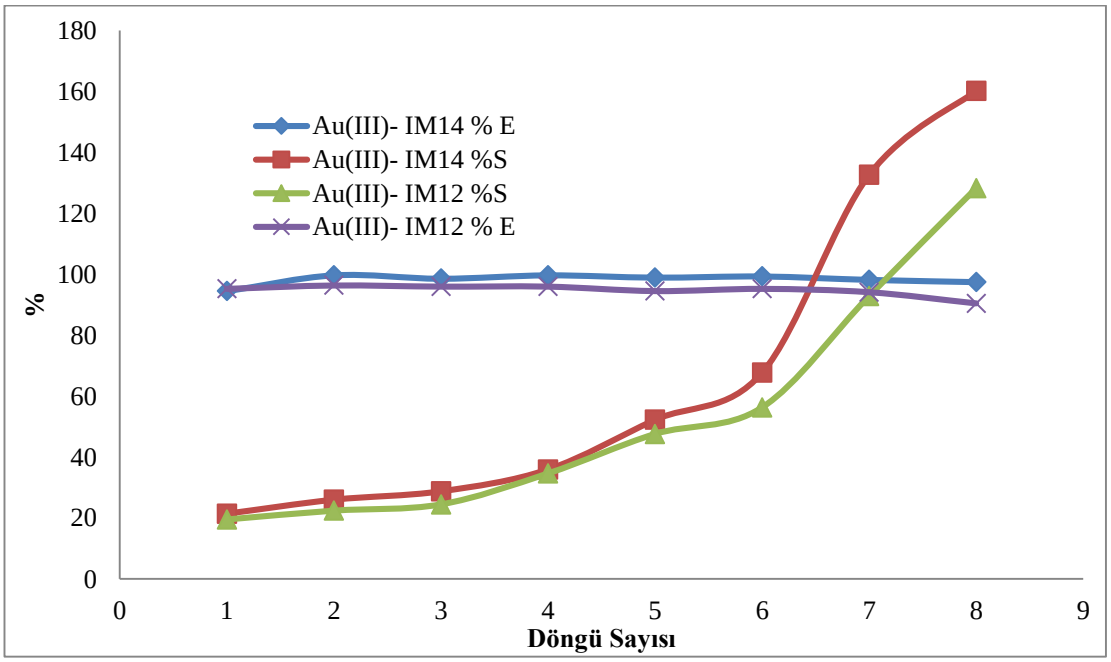
Şekil 4.18 Optimum taşınım şartlarında besleme fazındaki metal türlerinin geçirgenlik katsayısına etkisi; ekstraktant oranı % (w/w): 21,86, film kalınlığı ort: 92,38 µm, plastikleştirici oranı % (w/w) : 11,35, plastikleştirici türü: NPOE.



Şekil 4.19 Optimum taşınım şartlarında besleme fazındaki metal türlerinin akı değerine etkisi; Ekstraktant oranı % (w/w): 21,86, film kalınlığı ort: 92,38 µm, plastikleştirici oranı % (w/w) : 11,35, plastikleştirici türü: NPOE.

4.3.8. Membran stabilite deneyleri

Optimum membran üzerinde yapılan bir diğer çalışma ise membran stabilitesi üzerine gerçekleştirilmiştir. Bu deney seti 6'şar saatlik döngüler ile sadece Au(III) içeren besleme çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Herbir döngüde besleme çözeltisi tazelenmiş, sıyırma çözeltisi ise altın konsantresi elde etmek üzere sabit bırakılmıştır. Yapılan incelemede 12 ve 14 karbonlu simetrik imidazolyum bromürtuzları için ekstraksiyon ve sıyırma verimlerinin neredeyse aynı seyirde olduğu gözlenmiştir. 8 döngü boyunca ekstraksiyon yüzdesinin pek fazla değişmemesi geliştirilen prosesin stabil olduğunun kanıtı olarak kabul edilebilir. Aynı zamanda gerçekleşen ekstraksiyona paralel yürüyen sıyırma prosesinde ise sıyırma veriminin sürekli olarak arttığı gözlenmiştir. 7. sekiz saatlik döngünün sonunda ise sıyırma veriminin başlangıç çözeltisinin konsantrasyonunun üzerine çıktığı belirlenmiştir. Optimum taşınım şartlarında membran stabilite deneyinin etkileri Şekil 4.20'de grafiksel olarak ifade edilmiştir.



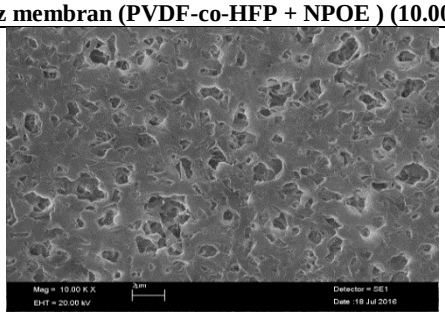
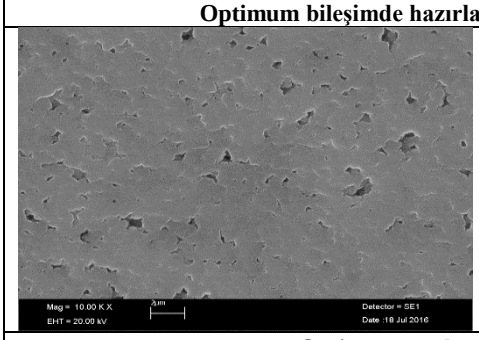
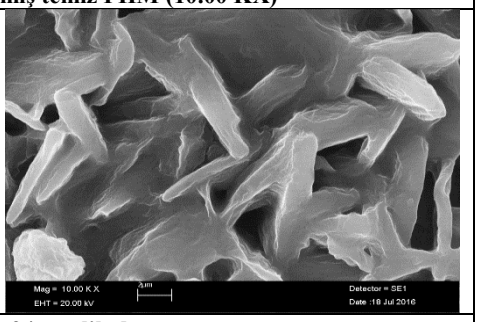
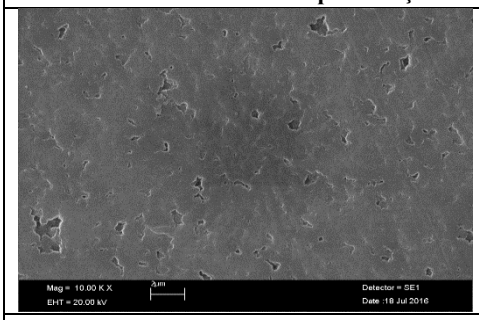
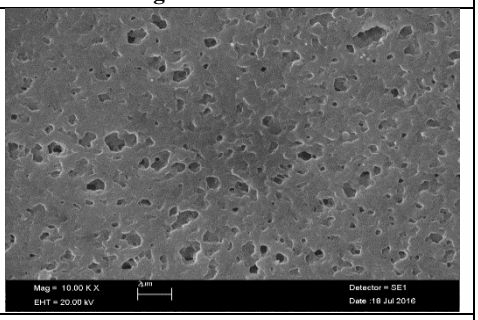
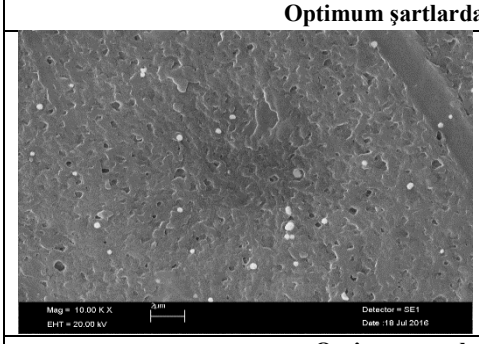
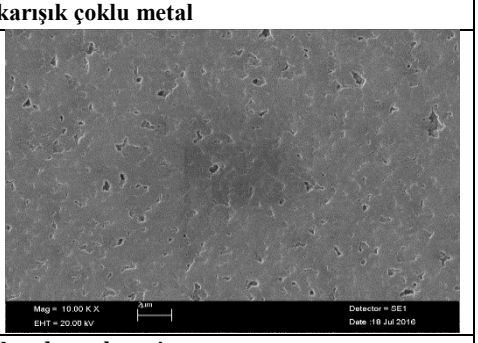
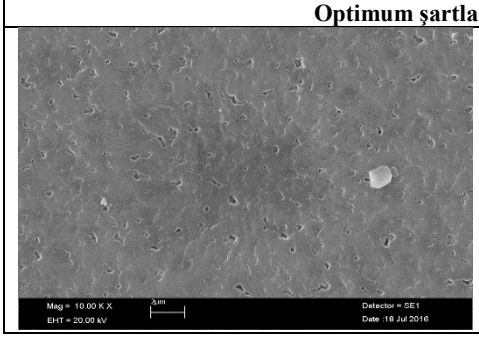
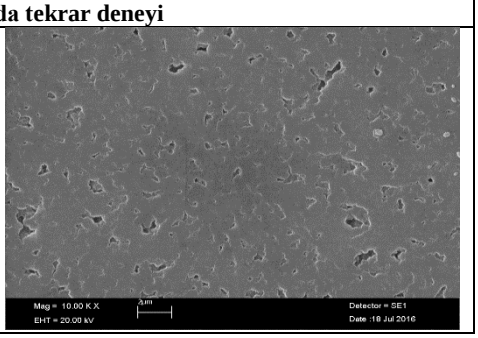
Şekil 4.20 Optimum taşınım şartlarında membran stabilite deneyinin etkisi; Ekstraktant oranı % (w/w): 21,86, film kalınlığı ort: 92,38 µm, plastikleştirici oranı % (w/w) : 11,35, plastikleştirici türü: NPOE.

4.4. PİİM'lerin SEM, EDX, AFM ve Temas Açısı Ölçümleri ile Karakterizasyonu

4.4.1. SEM karakterizasyonu

Çalışmada, belirlenen optimum bileşimde hazırlanan PİİM'lerin 10.00 KX yakınlaştırma oranında SEM görüntüleri alınmıştır. PVDF-co-HFP bazlı hazırlanan PİİM'lerin, farklı bileşimler ve farklı deney setleri için elde edilen SEM görüntüleri Tablo 4.13'de verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde; kullanılmamış ve ekstraktant içermeyen memranda (PVDF-co-HFP+NPOE) gözenekliliğin oldukça fazla gözenek çaplarının ise oldukça büyük oduğu gözlenmektedir. Bununla beraber ekstraktant (İM12-İM14) eklendiğinde membranların gözenekliliklerinin azaldığı tespit edilmiştir. Au(III) taşınım süreci tamamlandıktan sonra ise membran yüzeyindeki gözeneklerin azaldığı ve membranın daha pürüzsüz olduğu tespit edilmiştir. Membrandaki pürüzsüzlüğün nedeni, taşınımda kullanılan ekstraktant ile Au(III) arasında oluşan molekülün membran gözeneklerini doldurması olarak düşünülebilir. Ayrıca ekstraktant olarak kullanılan imidazolyum bromür tuzunun alkil zinciri uzunluğunun da membran yüzeyindeki gözenek büyüklüğüne etkidiği görülmektedir.

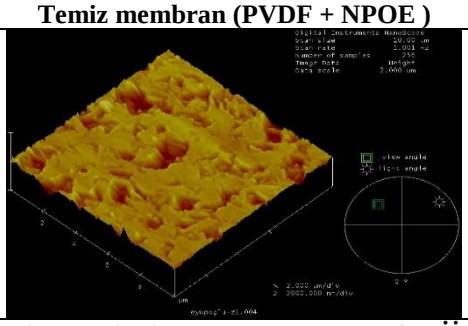
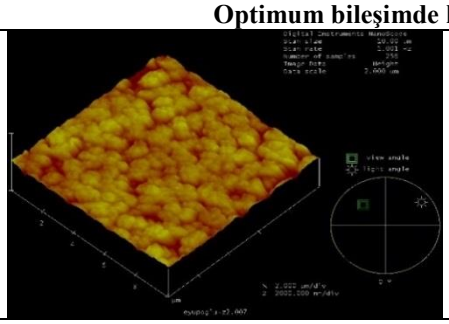
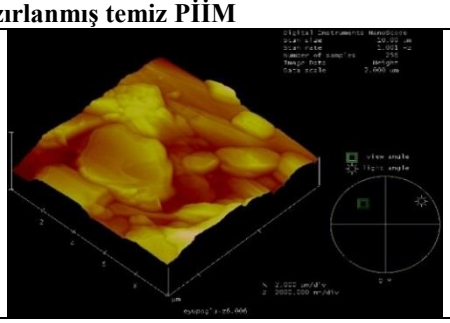
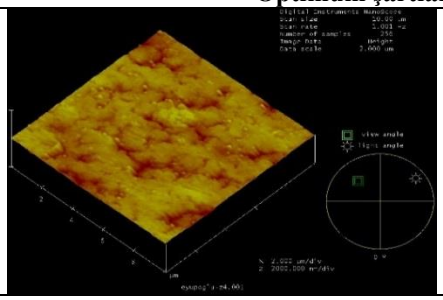
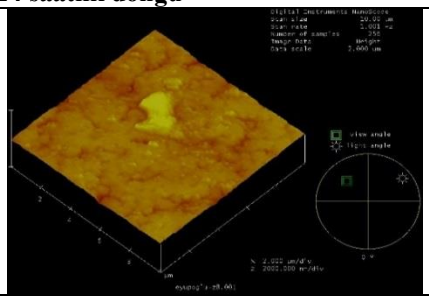
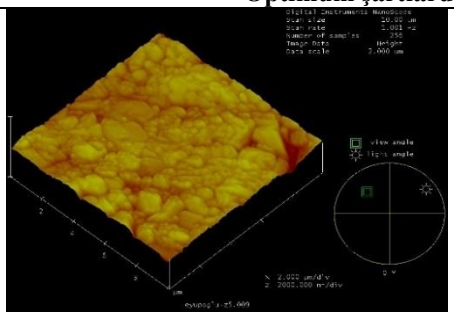
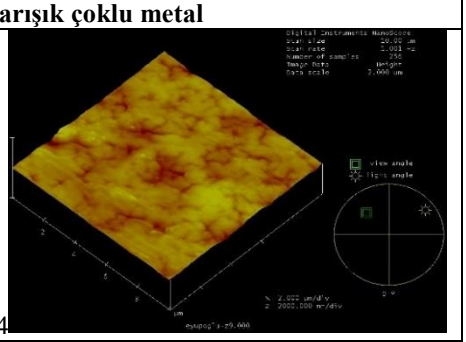
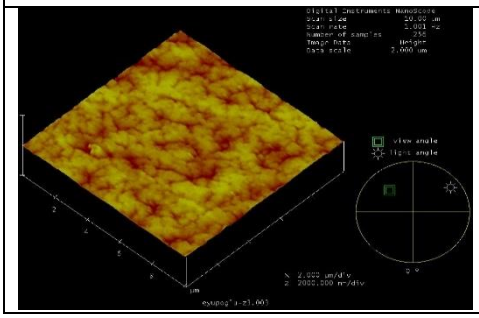
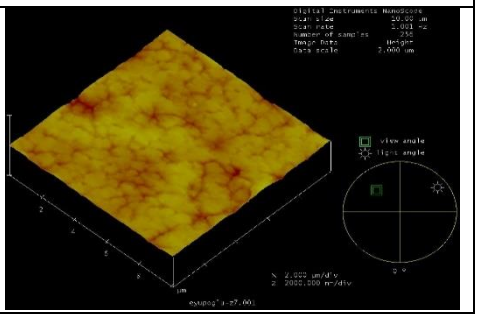
Tablo 4.13 Optimum şartlarda Au(III) taşınımında kullanılan PİİM'lerin SEM görüntüleri

Didodesil imidazolyum bromür	**Ditetradesil imidazolyum bromür**
Temiz membran (PVDF-co-HFP + NPOE) (10.00 KX)	
	
Optimum bileşimde hazırlanmış temiz PİİM (10.00 KX)	
	
Optimum şartlarda 24 saatlik döngü	
	
Optimum şartlarda karışık çoklu metal	
	
Optimum şartlarda tekrar deneyi	
	

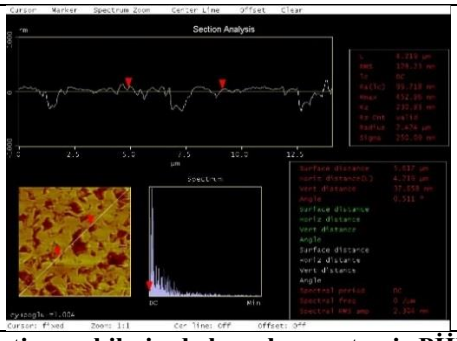
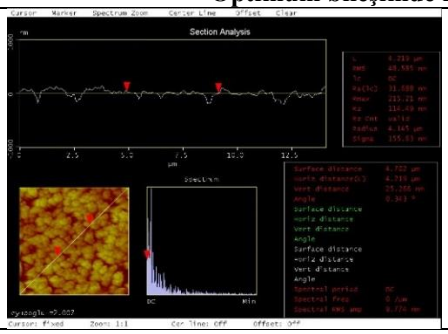
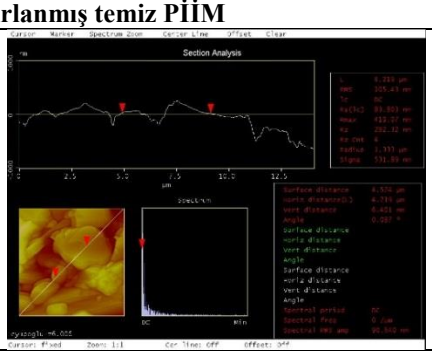
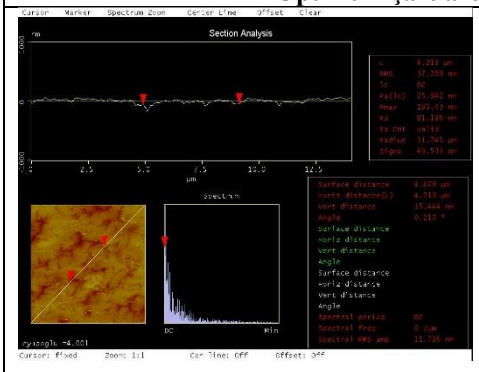
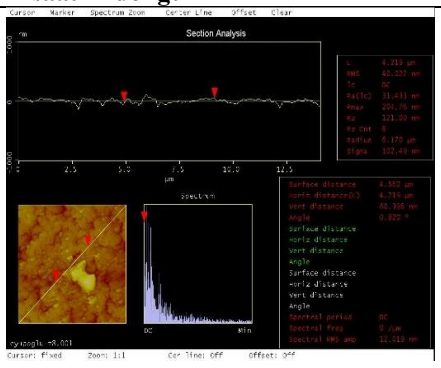
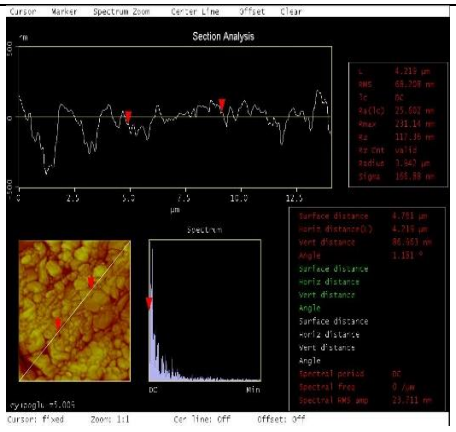
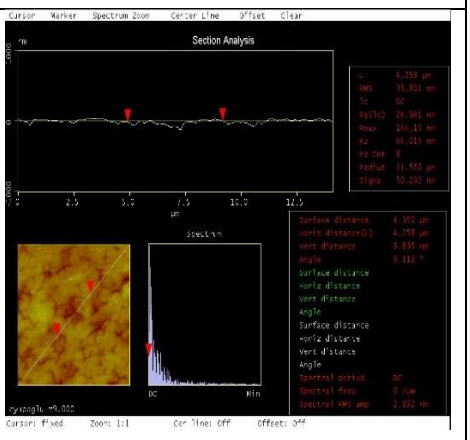
4.4.2. AFM karakterizasyonu

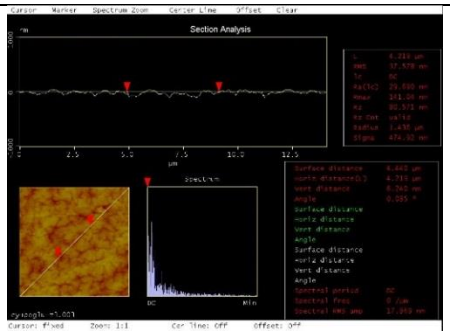
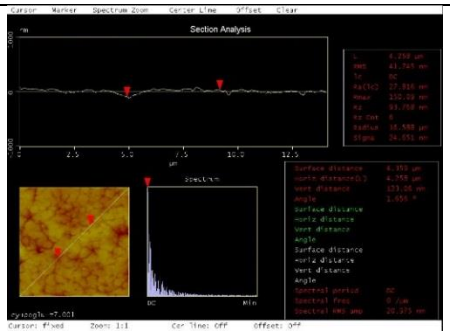
Çalışmada, optimum bileşimde hazırlanan PİİM'lerin morfolojik analizleri ve membran üzerinde gerçekleştirilen ve belirli bir bölgenin pürüzlülük profilini veren pürüzlülük diyagramı AFM ile tespit edilmiştir. PVDF-co-HFP bazlı hazırlanan PİİM'lerin, farklı bileşimler ve farklı deney setleri için elde edilen AFM paternleri ve pürüzlülük diyagramları sırasıyla Tablo 4. 14 ve Tablo 4.15'de verilmiştir. AFM görüntüleri incelendiğinde; temiz membran (PVDF-co-HFP+NPOE) yüzeyinde geniş çukurlar gözlemlenirken imidazolyum tuzu kullanıldığında bu pürüzlülüklerin alanının azaldığı görülmektedir. Dodesil imidazolyum bromür tuzu kullanılan membran yüzeyinde oluşan tepe ve çukurların daha sıkı olduğu ve dolayısıyla membran gözenekliliğini birim membran yüzeyinde daha sık ve küçük olduğu, tetradesil imidazolyum bromür kullanılan membran yüzeyindeki tepe ve çukurların ise daha yayvan olduğu görülmektedir. Ancak Au(III) taşınımıyla, kullanılan iki imidazolyum bromür tuzu için de membran yüzeyindeki pürüzlülüğün azaldığı görülmektedir. Elde edilen bu patternlerin SEM görüntüleri ile paralellik gösterdiği tespit edilmiştir.

Tablo 4.14 Optimum şartlarda Au(III) taşınımında kullanılan PİİM'lerin AFM görüntüleri

Didodesil imidazolyum bromür	**Ditetradesil imidazolyum bromür**
Temiz membran (PVDF + NPOE)	
	
Optimum bileşimde hazırlanmış temiz PİİM	
	
Optimum şartlarda 24 saatlik döngü	
	
Optimum şartlarda karışık çoklu metal	
	 4
Optimum şartlarda tekrar deneyi	
	

Tablo 4.15 Optimum şartlarda Au(III) taşınımında kullanılan PİİM'lerin AFM görüntüleri pürüzlülük parametreleri

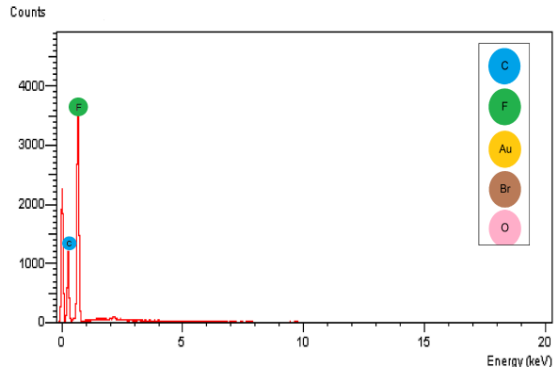
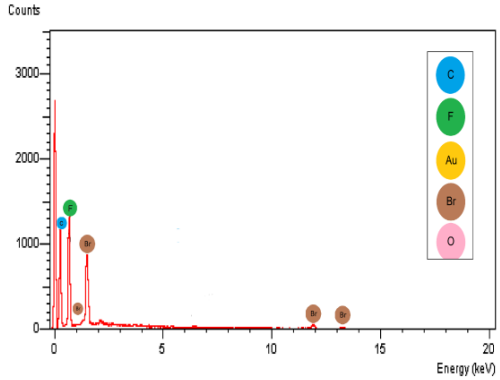
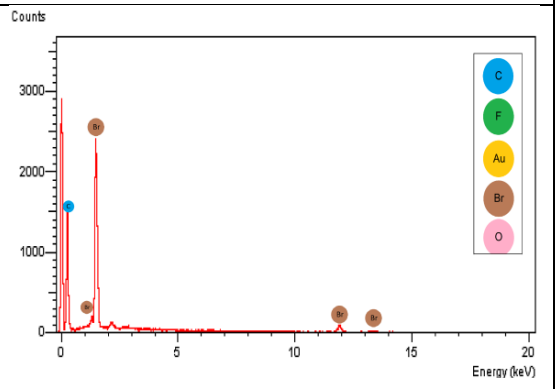
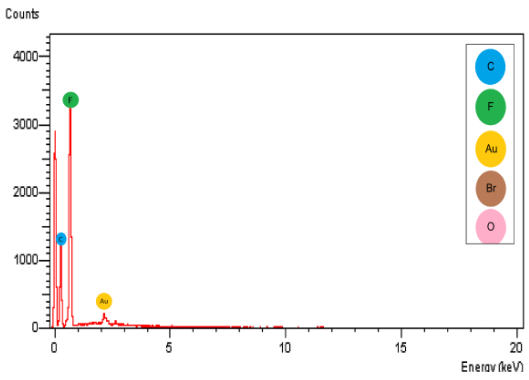
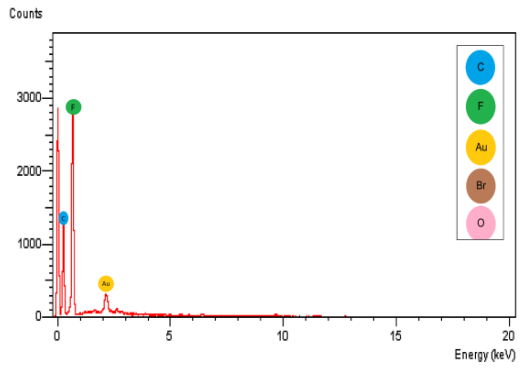
Didodesil imidazolyum bromür	**Ditetradesil imidazolyum bromür**
Temiz membran (PVDF + NPOE)	
	
Optimum bileşimde hazırlanmış temiz PİİM	
	
Optimum şartlarda 24 saatlik döngü	
	
Optimum şartlarda karışık çoklu metal	
	

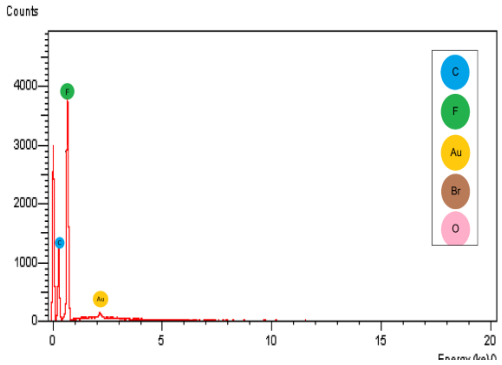
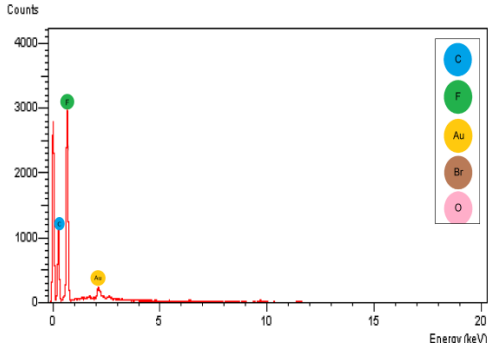
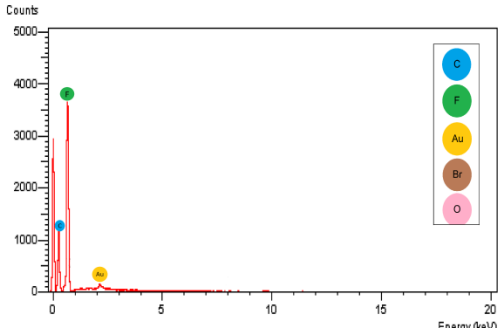
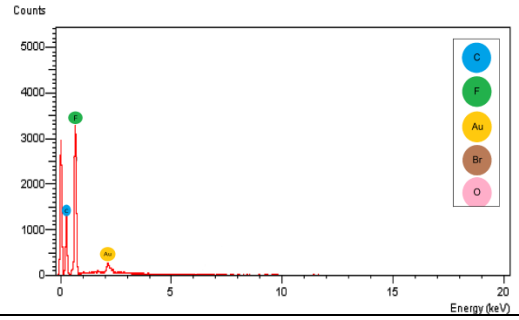
Optimum şartlarda tekrar deneyi	
	

4.4.3. EDX Karakterizasyonu

PVDF-co-HFP bazlı hazırlanan PİİM'lerin, farklı bileşimler ve farklı deney setleri için elde edilen SEM görüntülerinin yüzeyi elementel olarak EDX ile analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.16'da verilmiştir. EDX görüntüleri incelendiğinde ekstraktant içermeyen temiz membranda baz polimer ve plastikleştiriciye ait C, F ve O piklerinin baskın olarak gözlenmektedir. Bununla beraber ekstraktantın membrana eklenmesi ile 12 keV civarında gözlenen ve imidazolyum bromür tuzunun anyonuna (Br) ait olduğu bilinen pikin gözlendiği ve bu pik ile ektraktantın membranın yapısına katıldığı doğrulanmış olmaktadır. Altın taşınımında kullanıldıktan sonra ise 2 keV civarında gözlenen ve Au'ya ait olduğu bilinen pikin gözlendiği buna mukabil temizmembranın EDX paterninde gözlemlenen 12 keV civarında gözlemlenen Br pikinin ise spektrumdan kaybolduğu yine elde edilen veriler arasındadır. Elde edilen sonuçlar çerçevesinde membranlarda Au(III)'ün anyon değişim mekanizması üzerinden taşındığı ve taşınım esnasında bir miktar altının membranda tutunduğu veya kaldığı tespit edilmiştir.

Tablo 4.16 Optimum şartlarda Au(III) taşınımında kullanılan PİİM'lerin EDX görüntüleri

Didodesil imidazolyum bromür	**Ditetradesil imidazolyum bromür**
Temiz membran (PVDF + NPOE)	
	
Optimum bileşimde hazırlanmış temiz PİİM	
	
Optimum şartlarda 24 saatlik döngü	
	

Optimum şartlarda karışık çoklu metal	
	
Optimum şartlarda tekrar deneyi	
	

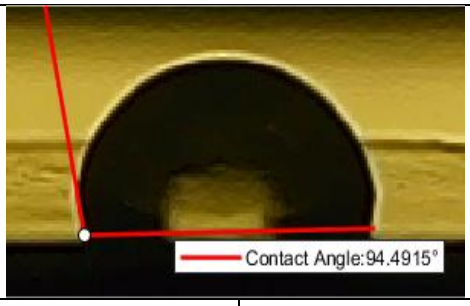
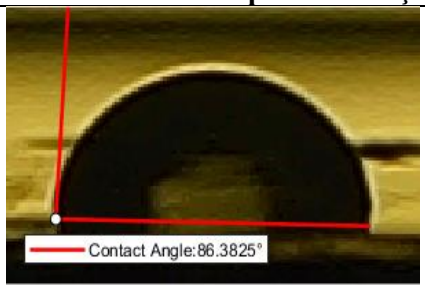
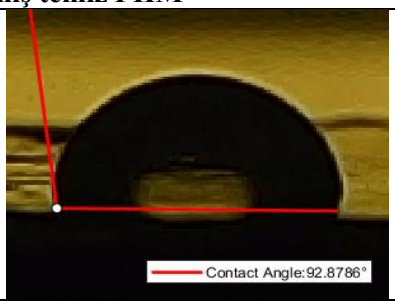
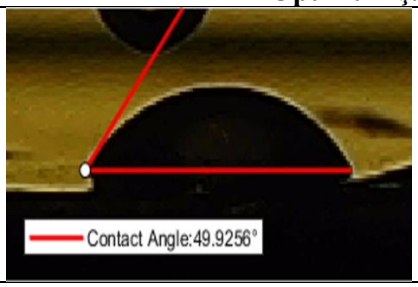
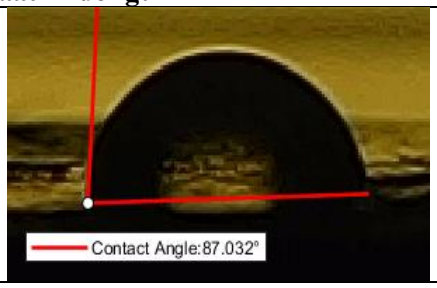
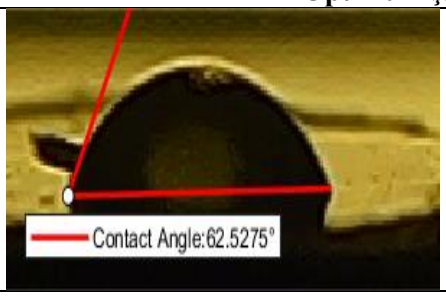
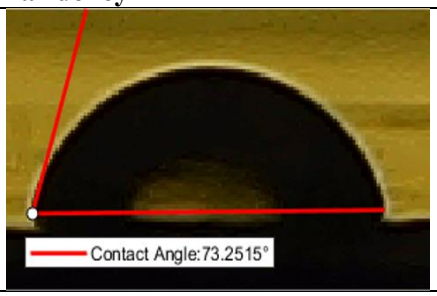
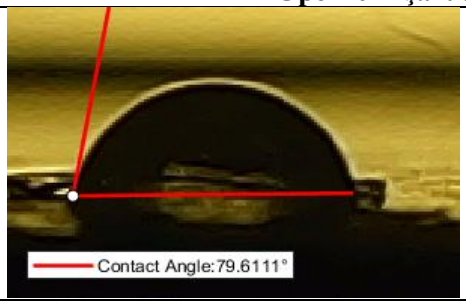
4.4.4. Temas açısı karakterizasyonu

Optimum şartlarda hazırladığımız PİİM'lerin ekstraktant içermeyen, kullanımdan önce ve kullanımdan sonraki temas açısı ölçümleri alındı. Temas açısı ölçümleri bize membran hidrofobisitesi hakkında bilgi vermektedir.

Membran hidrofilik bir yüzeye sahip ise; temas açısı 90º'den küçük, hidrofobik bir yüzeye sahip ise; temas açısı 90º'den büyüktür. Temas açıları aynı zamanda membranın kararlılığını da etkilemektedir. Temas açısı 90º'den küçük olan bir membran, hidrofilik bir yüzeye sahip olacağından sulu fazdan etkilenir ve dolayısıyla da kararlılığı düşüktür (Arslan, Tor et al. 2009).

PVDF-co-HFP bazlı hazırlanan PİİM'lerin, farklı bileşimler ve farklı deney setleri için temas açısı ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.17'de verilmiştir.

Tablo 4. 17 PVDF-co-HFP bazlı hazırlanan PİİM'lerin, farklı bileşimler ve farklı deney setleri için temas açısı ölçümleri

PVDF-co-HFP + NPOE + PİİM	
	
Didodesil imidazolyum bromür (IM12)	**Ditetradesil imidazolyum bromür (IM14)**
Optimum bileşimde hazırlanmış temiz PİİM	
	
Optimum şartlarda 24 saatlik döngü	
	
Optimum şartlarda tekrar deneyi	
	
Optimum şartlarda karışık çoklu metal	
	

Temas açısı ölçüm değerlerini incelediğimizde ekstraktantsız membranın temas açısının diğer membranlara oranla daha yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca açı değeri 90º'den büyüktür. Bu da membranın diğer membranlara göre daha hidrofobik olduğunu göstermektedir. Böylece plastikleştiricinin membranın hidrofobisitesini nasıl etkilediği görülmüştür. Her iki simetrik imidazolyum bromür tuzları (IM12- IM14) için de temiz membranların temas açısı değeri kullanılmış PİİM'lerin temas açısı değerleri ile karşılaştırıldığında temiz membranların temas açısının diğer PİİM'lere göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu da membranın daha hidrofobik olduğunu göstermektedir. Ayrıca simetrik imidazolyum bromür tuzlarından IM14 ile hazırlanan PİİM'nın temas açısı IM12 ile hazırlanan PİİM'den daha yüksektir. Bunun sebebini şu şekilde açıklayabiliriz. Kullanılan taşıyıcının hidrofobisitesinin membran-sulu faz temas açısına büyük etkisi vardır. Taşıyıcının alkil grubundaki karbon sayısı arttıkça yapı daha hidrofobik karaktere sahip olur. Bu nedenle ekstraktant olarak IM14 kullanılan membran IM12 kullanılan membrandan daha hidrofobiktir. Bu sebeple de hidrofobisite artıkça temas açısı da artmaktadır. Ayrıca temas açısını membran gözeneklerinin farklı olması da etkilemektedir. Bu gözeneklerin farklı olmasına; kullanılan plastikleştirici türü ve oranı, kullanılan taşıyıcı türü ve oranının etkisi vardır. Gözenek hacmi arttıkça sulu fazın membrana nüfuz etmesi de artar ve temas açısı azalır. Aksi durumda ise temas açısı artmaktadır.

5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Gerçekleştirilen çalışma neticesinde Au(III)'ün Cl^-'li asidik sulu çözelti ortamlarından 1,3-didodesil imidazolyum bromür ve 1,3-ditetradesil imidazolyum bromür tuzları kullanılarak ekstraksiyonu ve ekstraksiyona etki eden çeşitli parametreler incelenmiştir. Yapılan deneysel incelemelere ait sonuçlar yukarıda verilmiş olup, elde eilen sonuçlara dair tartışma ve öneriler aşağıda verilmiştir.

İmidazolyum bromür tuzlarının ekstraktant olarak kullanıldığı PİİM kalınlıklarının Cl^-'li sulu çözelti ortamından Au(III)'ün taşınımı üzerine etkisi incelenmiştir. Tablo 4. 1 ve Tablo 4. 2'de J_0 (mol/m^2s) ve P (m/s) değerleri ve Şekil 4. 6 ve Şekil 4. 7'de bu değerlerin grafiğe dökülmüş halleri verilmiştir. Deneysel olarak test edilen membran kalınlıkları dikkate alındığında Au(III) taşınımının, 76,6±5 µm kalınlıktan 92,4 ±5 µm kalınlığa kadar her iki imidazolyum bromür tuzu için de arttığı ve bu değerden daha kalın membranlar için her iki PİİM'de de azaldığı gözlenmiştir. Aynı zamanda görülmüştür ki Au(III) taşınımında hidrofobik imidazolyum bromür tuzunun (İM14) etkinliği daha fazladır ve daha büyük taşınım değerlerine sahiptir. Au(III) taşınımı için elde edilen optimum ortalama membran kalınlığı deneysel olarak 92,4 ±5 olarak tespit edilmiştir. Bu kalınlık değerinin altındaki membranlarda her iki imidazolyum bromür tuzu için de taşınım değerlerinin daha iyi olması beklenmesine karşın, daha düşük taşınım değerlerinin elde edildiği gözlenmiştir. Literatürde de görüldüğü üzere, membran kalınlığı arttıkça membran gözenekliliği azalmakta ve taşınacak hedef bileşenin membran içerisindeki alacağı yol da buna mukabil artmaktadır. Membran gözenekliliğinin azalması membran etkin yüzey alanının ve dolayısıyla taşınım değerlerinin azalmasına yol açacaktır. Böylece birim zamanda besleme fazından sıyırma fazına hedef bileşenin geçiş hızı yani (P) değeri ve birim yüzeyden taşınan madde miktarı (J_o) değerleri düşecektir (Nghiem, Mornane et al. 2006, Kebiche-Senhadji, Bey et al. 2011). Yukarıda açıklanan durumun Fick'in ikinci yasasına da paralellik gösterdiği görülmektedir. Optimum kalınlık değerinden daha ince membranların fiziksel dayanımlarının zayıf olduğu ve taşınım esnasında besleme tarafında pH değişiminin gözlendiği de elde edilen buldular arasındadır. Bu durum, ince membranlarda taşınım

değerlerinin neden düştüğünü açıklamak için kullanılabilir. Au(III) türlenmesinin sabit Cl^-'li ortamda pH değişimi ile değiştiği ve yüksek pH'larda nötral veya katyonik Au(III)-Cl kompleksleri ($AuCl_3(H_2O)$, $AuCl_2(OH)_2$ vb) oluşturduğu bilinmektedir (Bonggotgetsakul, Cattrall et al. 2015, Bonggotgetsakul, Cattrall et al. 2016, Miranda, Tofanello et al. 2016). Anyonik Au(III)-Cl komplekslerinin bağıl miktarının besleme çözeltisi içerisinde azalması, katyonik ekstraktant ve anyon değiştirici olarak davranması beklenen imidazolyum bromür tuzları ile Au(III) taşınımını olumsuz yönde etkileyecektir. Nihayetinde 76,6 ±5 µm kalılıktaki PİİM'lerin taşınım değerlerinin kendinden daha kalın olan PİİM'lerden daha düşük olmasının bu mantıkla açıklanması da mümkündür (Guo, Liu et al. 2011, Cascon and Choudhary 2013, Nath and Kumar 2014).

Farklı plastikleştirici türlerinin Cl'li sulu çözelti ortamından Au(III)'ün taşınımı üzerine etkisi incelenmiştir. Tablo 4. 3 ve Tablo 4. 4'de J_0 (mol/m^2s) ve P (m/s) değerleri ve Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da ise bu değerlerin grafiğe dökülmüş halleri verilmiştir. Deneysel olarak elde edilen verilere göre IM12 ve IM14 imidazolyum bromür tuzlarının taşıyıcı olarak kullanıldığı PİİM'lerde Au(III) taşınımının en iyi gerçekleştiği plastikleştirici türü NPOE olarak belirlenmiştir. Plastikleştirici türünün madde taşınımında büyük bir etkiye sahip olduğu söylenebilir. Polimer zincirlerinin arasına giren plastikleştirici molekülleri polimer zincirlerinin birbirlerine uzaklıklarını artırır ve membranın daha elastik olmasını sağlar, ayrıca membranın gözenek morfolojisi üzerinde de etkilidir. Literatürde görüldüğü üzere, plastikleştiricinin taşınım mekanizması açısından rolü; membran fazda, ekstrakte olan türlerin çözünürlüğünün ve hareket kabiliyetinin artması yönünden etki ettiği söylenebilir (Nghiem, Mornane et al. 2006).

Ancak plastikleştirici türlerinin bazıları PİİM'lerde aynı etkiyi yapmaz. Bazı plastikleştiriciler farklı bileşenlere sahip PİİM'lerin kalınlıklarını artırır ve böylece taşınacak maddenin besleme fazından sıyırma fazına taşınım süresi uzamış olur (Kebiche-Senhadji, Tingry et al. 2010). Bu da P, J_0 ve %RF parametrelerini etkiler (Almeida, Cattrall et al. 2012, St John, Cattrall et al. 2012, Almeida, Silva et al. 2015).

İmidazolyum bromür tuzlarının ekstraktant olarak kullanıldığı Cl'li sulu çözelti ortamından Au(III) taşınımı üzerine plastikleştirici oranının etkisi incelenmiştir. Tablo 4. 5 ve Tablo 4. 6'da J_0 (mol/m^{2}s) ve P (m/s) değerleri ve Şekil 4.10 ve Şekil 4.11'de bu değerlerin grafiğe dökülmüş halleri verilmiştir. Değişken lastikleştirici oranına karşı J_0 (mol/m^{2}s), P (m/s) ve %RF değerlerindeki değişimler incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde B2EHPA oranı arttıkça J_0, P ve %RF belirli bir değere kadar artmış, sonrasında azalmıştır. Optimum plastikleştirici oranı IM12 ve IM14 simetrik imidazolyum tuzları ile hazrlanan tüm membranlar için (% w/w) 4,11 olarak tespit edilmiştir. Literatüre göre, plastikleştirici oranı arttıkça PİİM daha elastik hale gelir. Böylece membran içerisinde taşınacak maddenin hareket kabiliyeti artmaktadır. Fakat plastikleştirici oranındaki bu artış belli bir yerde J_0 (mol/m^{2}s), P (m/s) ve %RF değerlerini olumsuz yönde etki eder (Garcia-Rodríguez, Matamoros et al. 2015). Nedeni ise aşırı plastikleştirici membran yüzeyinde film tabaka oluşturarak metalin taşınımını engeller (Nghiem, Mornane et al. 2006, Güell, Anticó et al. 2011). Plastikleştirici miktarının aşırı kullanımının başka bir olumsuz yönü ise kısa süre içerisinde membranın deformasyona uğramasına neden olmasıdır (Rodríguez de San Miguel, Monroy-Barreto et al. 2011).

Cl'li sulu çözelti ortamından Au(III)'ün taşınımında ekstraktant olarak kullanılan simetrik imidazolyum bromür tuzu oranının etkisi incelenmiştir. Tablo 4. 7 ve Tablo 4. 8'de J_0 (mol/m^{2}s) ve P (m/s) değerleri ve Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'de değerler grafiksel olarak ifade edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre imidazolyum bromür tuzu oranı arttıkça P ve J_0 belli bir değere kadar artmış ve bu değerden sonra artış sabit kabul edilebilecek kadar az olmuştur. Optimum imidazolyum bromür tuzu oranı deneysel olarak (% w/w) 19,23 olarak tespit edilmiştir. Literatürde görüldüğü üzere, PİİM'lerle taşınacak olan madde miktarı sabit tutulurken taşıyıcı miktarının artırılması ile daha çok madde taşınacağı için J_0 (mol/m^{2}s) değerleri de artacaktır. Ayrıca düşük konsantrasyona sahip başlangıç çözeltisindeki taşınım hızı fazla olacağından P (m/s) değeri daha büyük olur (Mahanty, Raut et al. 2014). Taşıyıcı kapasitesi açısından membran doygunluğa ulaştıktan sonra taşıyıcının fazlası membranın viskozitesini arttırır (Kavitha and Palanivelu 2012). Böylece besleme fazından sıyırma fazına membran içerisinden madde taşınımının azalmasına sebep olmaktadır (Saf, Alpaydin et al. 2011).

Bu çalışmaların sonucunda elde edilen optimum membran bileşenleri; membran kalınlığı; 92,4 ±5 µm, plastikleştirici türü; NPOE, plastikleştirici oranı; %(w/w) 4,11 ve taşıyıcı oranı; %(w/w) 19,23 olarak belirlenmiştir.

Belirlenen bu değerler ile hazırlanan optimum PİİM'ler ile Au(III) taşınımı 24 saat boyunca gözlemlendi. Tablo 4.10'da J_0 (mol/m^{2}s) ve P (m/s) değerleri ve Şekil 4.14 ve Şekil 4.15'de deney sonuçları grafiksel olarak ifade edilmiştir. IM14 ile hazırlanan membrandaki Au(III) taşınımının IM12'deki taşınımdan daha fazla olduğu belirlenmiştir. Ayrıca farklı oranlarda 150 mesh pomza ile hazırlanan optimum PİİM'ler ile 24 saatlik deney boyunca Au(III) taşınımı gözlemlendi. Tablo 4.11'de J_0 (mol/m^{2}s) ve P (m/s) değerleri ve Şekil 4.16 ve Şekil 4.17'de deney sonuçları grafiksel olarak ifade edilmiştir. Bu veriler doğrultusunda pomza miktarındaki artış ile membrandaki Au(III) taşınımının da arttığı belirlenmiştir. Pomza, gözenekli yapıya sahip olması sebebiyle özgül yüzey alanının büyük olması, kimyasal olarak inert olması ve absorban özelliğiyle membrana fiziksel destek sağlaması gibi özelliklerine sahiptir (Bekaroğlu 2018). Bu da bize pomza miktarındaki artış ile membrandan taşınan Au(III) miktarındaki artışın sebebini belirtmektedir. Fakat pomza miktarı optimum değerden daha fazla olduğunda ise membran kalınlığı arttığından metalin membrandan taşınma süresi artar bununla birlikte sıyırma fazına taşınan Au(III) miktarının da azaldığı belirlenmiştir. Simetrik imidazolyum bromür tuzlarından IM14 ile hazırlanan membrandaki taşınımın IM12 membranına oranla biraz daha fazla olduğu da görülmektedir.

Optimum bileşenli PİİM kullanılarak basleme fazında Au(III) dışında farklı metallerinde bulunduğu çoklu metal taşınım deneyi yapılmıştır. Cl'li sulu çözelti ortamında yabancı iyon etkisi ve membran seçiciliği incelenmiştir. Tablo 4.12'de J_0 (mol/m^{2}s) ve P (m/s) değerleri ve Şekil 4.18 ve Şekil 4.19'da bu değerlerin grafiğe dökülmüş halleri verilmiştir. Kullanılan membranın diğer metallere göre Au(III)'e karşı seçiciliğinin yüksek olduğu, ayrıca Au(III) yanında Pt(II)'nin de diğer metallere oranla daha fazla taşındığı gözlemlenmiştir. IM14 ile hazırlanan membranın seçiciliğinin IM12'den biraz daha fazla olduğu da görülmektedir. Ayrıca ayırma faktörleri aşağıdaki denklem 5.1 ile hesaplanmış ve sonuçlar tablo 5.1'de verilmiştir

$$SF=\frac{J_{i\,Co(II)}}{Ji_{Metal}} \qquad 5(1)$$

Tablo 5.1 Optimum şartlarda IM12 ve IM14 içeren PİİM'nin ayırma faktörleri.

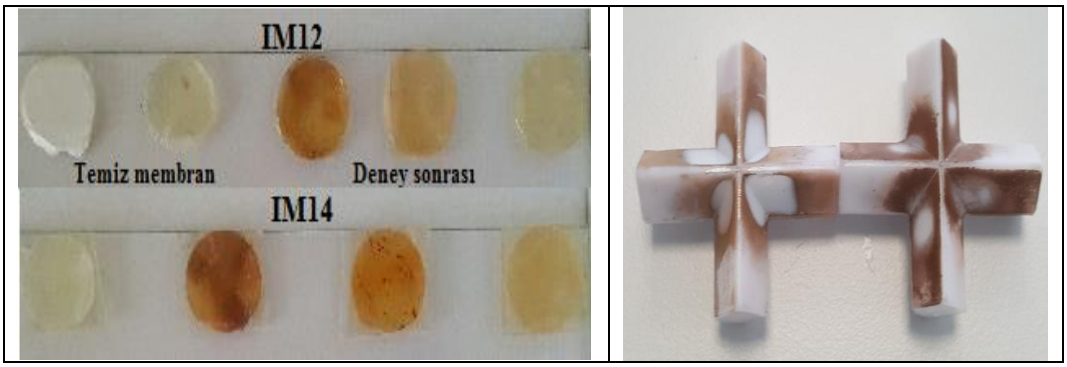
Metaller (IM12)	**Au**	**Pt**	**Cu**	**Ni**	**Zn**	**Rh**
P (m/s)	$4{,}11\times10^{-6}$	$2{,}59\times10^{-6}$	$3{,}36\times10^{-8}$	$3{,}08\times10^{-8}$	$1{,}08\times10^{-7}$	$3{,}06\times10^{-8}$
J_0 (mol/sm^2)	$2{,}10\times10^{-7}$	$1{,}33\times10^{-7}$	$5{,}29\times10^{-9}$	$5{,}25\times10^{-9}$	$1{,}65\times10^{-8}$	$2{,}97\times10^{-9}$
Ayırma Faktörü		**SF $_{Au/Pt}$**	**SF $_{Au/Cu}$**	**SF $_{Au/Ni}$**	**SF $_{Au/Zn}$**	**SF $_{Au/Rh}$**
		1,58	39,6	40	12,7	70,6
Metaller (IM14)	**Au**	**Pt**	**Cu**	**Ni**	**Zn**	**Rh**
P (m/s)	$4{,}22\times10^{-6}$	$2{,}41\times10^{-6}$	$1{,}03\times10^{-8}$	$1{,}6\times10^{-8}$	$8{,}35\times10^{-8}$	$3{,}06\times10^{-8}$
J_0 (mol/sm^2)	$2{,}15\times10^{-7}$	$1{,}24\times10^{-7}$	$1{,}62\times10^{-9}$	$2{,}72\times10^{-9}$	$1{,}28\times10^{-8}$	$2{,}97\times10^{-9}$
Ayırma Faktörü		**SF $_{Au/Pt}$**	**SF $_{Au/Cu}$**	**SF $_{Au/Ni}$**	**SF $_{Au/Zn}$**	**SF $_{Au/Rh}$**
		1,74	133	79	16,9	72,4

Ayrıca membran kalınlıkları, plastikleştirici türü ve oranı, imidazolyum türü ve oranı gibi incelenen parametrelerde elde edilen grafiklerde ve uzun süreli kullanım (24 saat) ve çoklu metal taşınım deneylerinde de simetrik imidazolyum bromür tuzlarından IM14 ile hazırlanan membranın seçiciliğinin IM12' ye oranla biraz daha fazla olduğu görülmektedir. Bunun sebebini IM14 tuzunun IM12 tuzuna göre hidrofobisitesinin daha yüksek olması olarak belirtebiliriz. Bu nedenle de ekstraktant olarak IM14 kullanılan membrandaki taşınım [J_0 (mol/m2s) ve P (m/s)] daha iyi olarak belirlenmiştir.

Optimum membranlar ile son olarak membran stabilitesi üzerine bir çalışma gerçekleştirildi. Bu çalışmada elde edilen veriler Şekil 4.20'de grafiksel olarak verilmiştir. 8 döngü boyunca IM12 ve IM14 simetrik imidazolyum bromür tuzları için sıyırma verimleri neredeyse aynı seviyededir ve ekstraksiyon yüzdesi fazla değişmemektedir.

PİİM' ler ile Au(III) ekstraksiyonu sürecinde besleme fazından sıyırma fazına ekstrakte olan altın indirgeniyor bu da altın konsantrasyonunu düşürmektedir. Ayrıca deneyler sonrasında membranları incelediğimizde membran ve manyetik karıştırıcı yüzeyinde de Au(III) nanaopartüküllerinin bulunduğu gözlemlendi.

Deneyler sonrası verileri incelediğimiz de Altın'ın geri kazanım (% RF) değerinin düşük olması bu nedenleredayandırılabilir. Şekil 5. 1' de Au(III) ekstraksiyonuna ait temiz membran ve ekstraksiyon sonrası membranların görüntüleri ve deney sonrası kullanılan manyetik karıştırıcılar verilmektedir.



Şekil 5. 1 Au(III) ekstraksiyonuna ait temiz membran ve ekstraksiyon sonrası membran görüntüleri ve kullanılan manyetik karıştırıcılar.

Sonuç olarak çalışmada Au(III)'ün HCl içeren sulu çözelti ortamından simetrik imidazolyum bromür tuzlarının (IM12/ IM14) ekstraktant olarak kullanımı temeline dayandırılan, PVDF-co-HFP temelli PİİM prosesi ile seçici olarak ayrımı ve taşınımı gerçekleştirilmiştir.

KAYNAKLAR

A.M. Sastre a, A. M. a., F.J. Alguacil (1999). "Facilitated supported liquid-membrane transport of gold(I) using LIX 79 in cumene." Journal of Membrane Science.

Acı, G. (2011). "Sızıntı Sularının Membran Proseslerle Arıtılabilirliği: Odayeri Örneği." 135. İstanbul, 135s.

Agarwal, C., R. W. Cattrall and S. D. Kolev (2016). "Donnan dialysis based separation of gold(III) from electronic waste solutions using an anion exchange pore-filled membrane." Journal of Membrane Science **514**: 210-216.

Aguilar, J., M. Sanchez-Castellanos, E. R. de San Miguel and J. De Gyves (2001). "Cd (II) and Pb (II) extraction and transport modeling in SLM and PIM systems using Kelex 100 as carrier." Journal of Membrane Science **190**(1): 107-118.

Aguilar, J. C., E. R. g. de San Miguel, J. de Gyves, R. A. Bartsch and M. Kim (2001). "Design, synthesis and evaluation of diazadibenzocrown ethers as Pb 2+ extractants and carriers in plasticized cellulose triacetate membranes." Talanta **54**(6): 1195-1204.

Alğan, E. (2009). "Co – Ni İçeren Amonyaklı Çözeltilerden Kobaltın Emülsiyon Tipi Sıvı Membran Prosesi İle Ayrılması ve Zenginleştirilmesi." Sakarya, 87s.

Kargari, A., T. K., Mansoureh Soleimani (2003). "Role of emulsifier in the extraction of gold (III) ions from aqueous solutions using the emulsion liquid membrane technique." Desalination.

Almeida, M. I. G. S., R. W. Cattrall and S. D. Kolev (2012). "Recent trends in extraction and transport of metal ions using polymer inclusion membranes (PIMs)." Journal of Membrane Science **415-416**: 9-23.

Almeida, M. I. G. S., A. M. L. Silva, R. W. Cattrall and S. D. Kolev (2015). "A study of the ammonium ion extraction properties of polymer inclusion membranes containing commercial dinonylnaphthalene sulfonic acid." Journal of Membrane Science **478**: 155-162.

Altıntepe, M. (2003). "Altının Farklı Liç Çözeltilerinde Çözünme Davranışı." İstanbul, 81s.

Ameduri, B. (2012). "Fluorinated (Co) Polymers: Synthesis, Properties, and Applications." Encyclopedia Of Polymer Science and Technology.

Arslan, G., A. Tor, H. Muslu, M. Ozmen, I. Akin, Y. Cengeloglu and M. Ersoz (2009). "Facilitated transport of Cr(VI) through a novel activated composite membrane containing Cyanex 923 as a carrier." Journal of Membrane Science **337**(1-2): 224-231.

Atkins, P. (1998). Physical Chemistry. Oxford University, Oxford University Press.

Aydın, M. (2011). "Benzoiltiyoüre Emdirilmiş Silika Jel Kullanılarak Altının Ayrılması Ve Önderiştirilmesi." İzmir, 66s.

Baker, R. W. (1999). Membrane Technology and Applications. California.

Barashkov, O. and R. Barshtein (1985). "Nonadditivity of thermodynamic interaction of plasticizers mixtures with polyvinyl-chloride." Vysokomolekulyarnye Soedineniya Seriya A **27**(12): 2538-2542.

Basit, S. (2015). "Prinç Atıklarının Liçi ve İyonik Sıvıların Solvent Ekstraksiyonda Kullanımının İncelenmesi." İstanbul, 97.

Başaran, H. Ö. (2010). "Altın Cevherlerinin Ateş Analizlerinde Kullanılan Curuflaştırıcıların Etkilerinin İncelenmesi." İstanbul, 68.

Bekaroğlu, M. (2018). "Modifiye Edilmiş Pomza Kullanılarak Sulu Ortamlardan Adsorpsiyon Prosesi İle Arsenat (V) Giderimi." 81.

Bergo, P., I. C. F. Moraes and P. J. A. Sobral (2013). "Effects of plasticizer concentration and type on moisture content in gelatin films." Food Hydrocolloids **32**(2): 412-415.

Besnik Baraj , A. S., Arben Merko~i t, Maria Martinez (1995). "Determination of chloride complex of Au(III) by capillary zone electrophoresis with direct UV detection." Journal of Chromatography A,.

Bonggotgetsakul, Y. Y., R. W. Cattrall and S. D. Kolev (2015). "Extraction of Gold(III) from Hydrochloric Acid Solutions with a PVC-based Polymer Inclusion Membrane (PIM) Containing Cyphos((R)) IL 104." Membranes (Basel) **5**(4): 903-914.

Bonggotgetsakul, Y. Y. N., M. Ashokkumar, R. W. Cattrall and S. D. Kolev (2010). "The use of sonication to increase extraction rate in polymer inclusion membranes. An application to the extraction of gold(III)." Journal of Membrane Science **365**(1-2): 242-247.

Bonggotgetsakul, Y. Y. N., R. W. Cattrall and S. D. Kolev (2016). "Recovery of gold from aqua regia digested electronic scrap using a poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropene) (PVDF-HFP) based polymer inclusion membrane (PIM) containing Cyphos® IL 104." Journal of Membrane Science **514**: 274-281.

Bulgariu, L. and D. Bulgariu (2011). "Extraction of gold(III) from chloride media in aqueous polyethylene glycol-based two-phase system." Separation and Purification Technology **80**(3): 620-625.

Cascon, H. and S. Choudhary (2013). "Separation Performance and Stability of PVDF-co-HFP/Alkylphosphonium Dicyanamide Ionic Liquid Gel-Based Membrane in Pervaporative Separation of 1-Butanol." Separation Science and Technology **48**(11): 1616-1626.

Cheryan, M. (1998). Ultrafiltration and microfiltration handbook, CRC press.

Chi, W. S., S. U. Hong, B. Jung, S. W. Kang, Y. S. Kang and J. H. Kim (2013). "Synthesis, structure and gas permeation of polymerized ionic liquid graft copolymer membranes." Journal of Membrane Science **443**: 54-61.

Danesi, P. R. (1984). "Separation of metal species by supported liquid membranes." Separation Science and Technology **19**(11-12): 857-894.

Destegül, A. (2011). N-(2-hidroksietil)-etilendiamin esaslı yeni iyonik sıvıların sentezi, yapısal tanımları ve bazı özellikleri. Yüksek lisans tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi.

Duffey, M., D. F. Evans and E. Cussler (1978). "Simultaneous diffusion of ions and ion pairs across liquid membranes." Journal of Membrane Science **3**(1): 1-14.

Düğdü, E. (2013). "İmidazol İçerikli İyonik Sıvıların Hazırlanması ve Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi." Doktora Tezi. Karadeniz Teknik Üniversitesi, 178s., Trabzon.

Emre, M. (2000). "Nikelli ve Nikelsiz Altın Alaşımlarının Geniş Bir Bileşim Aralığında Fiziksel, Kimyasal, Mekanik ve Alerjen Özelliklerinin Belirlenmesi." Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, 107s., İstanbul.

Erdem, B. (2006). "İkincil Kaynaklardan Altın Geri Kazanım ve Rafinasyon Prosesinin Optimizasyonu." Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, 101s., İstanbul.

Erythropel, H. C., P. Dodd, R. L. Leask, M. Maric and D. G. Cooper (2013). "Designing green plasticizers: influence of alkyl chain length on biodegradation and plasticization properties of succinate based plasticizers." Chemosphere **91**(3): 358-365.

Eyüpoğlu, V. (2007). "Seyreltik Sulu Çözeltilerden Destekli Sıvı Membran Prosesi İle Kromun Ekstraksiyonu." Yüksek Lisans Tezi. Sakarya Üniversitesi, 149s., Sakarya.

Fortuny, A., M. T. Coll and A. M. Sastre (2014). "Ionic liquids as a carrier for chloride reduction from brackish water using hollow fiber renewal liquid membrane." Desalination **343**: 54-59.

Garcia-Rodríguez, A., V. Matamoros, S. D. Kolev and C. Fontàs (2015). "Development of a polymer inclusion membrane (PIM) for the preconcentration of antibiotics in environmental water samples." Journal of Membrane Science **492**: 32-39.

Gefvert, D. L. (1989). Dioxime kinetic enhancer for solvent extraction of gallium from basic aqueous solutions thereof.

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

Ghosh, A., E. A. Mistri and S. Banerjee (2015). 3 - Fluorinated Polyimides: Synthesis, Properties, and Applications. Handbook of Specialty Fluorinated Polymers. S. Banerjee, William Andrew Publishing**:** 97-185.

Gibbons, W. S. and R. P. Kusy (1998). "Influence of plasticizer configurational changes on the mechanical properties of highly plasticized poly (vinyl chloride)." Polymer **39**(26): 6755-6765.

Gibbons, W. S., H. M. Patel and R. P. Kusy (1997). "Effects of plasticizers on the mechanical properties of poly (vinyl chloride) membranes for electrodes and biosensors." Polymer **38**(11): 2633-2642.

Guo, L., Y. H. Liu, C. Zhang and J. Chen (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**(1-2): 314-321.

Güell, R., E. Anticó, S. D. Kolev, J. Benavente, V. Salvadó and C. Fontàs (2011). "Development and characterization of polymer inclusion membranes for the separation and speciation of inorganic As species." Journal of Membrane Science **383**(1-2): 88-95.

Gürdal, B. (2008). "Cila Ramatlarından Altın Geri Kazanımı ve Optimizasyonu." Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, 73s., İstanbul.

Gürel, L. and H. Büyükgüngör (2006). "Liquid membranes in advanced treatment." Journal of Engineering and Natural Sciences.

Güy, N. (2009). "Sıvı Membran Tekniği İle Bazı Metal İyonlarının Ekstraksiyonu." Yüksek Lisans Tezi. Pamukkale Üniversitesi, 75s., Denizli.

Harman, B. İ. (2011). "Hibriit Seramik Membran Prosesiyle Su Arıtımı." Doktora Tezi. Süleyman Demirel Üniversitesi, 330s., Isparta.

Islam, M. U., F. Aen, S. B. Niazi, M. Azhar Khan, M. Ishaque, T. Abbas and M. U. Rana (2008). "Electrical transport properties of CoZn ferrite–SiO2 composites prepared by co-precipitation technique." Materials Chemistry and Physics **109**(2-3): 482-487.

Kaleli, B. (2006). "Atıksuların İleri Arıtımında Membran Proseslerinin Kullanımının Araştırılması." Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, 95s., İstanbul

Karakaya, E. (2004). "Altın Madenciliği Atıksularında Hidrojen Peroksit ve Bakır Kaplanmış Pomza Taşı İle Siyanür Giderimi." Yüksek Lisans Tezi. Süleyman Demirel Üniversitesi, 93s., Isparta.

Kasap, S. (2007). "Amonyaklı Çözeltilerden Nikelin Sıvı Membran Prosesiyle Selektif Olarak Ayrılması ve Zenginleştirilmesi." Yüksek Lisans Tezi. Sakarya Üniversitesi, 102s., Sakarya.

Katsuta, S., Y. Watanabe, Y. Araki and Y. Kudo (2016). "Extraction of Gold(III) from Hydrochloric Acid into Various Ionic Liquids: Relationship between Extraction Efficiency and Aqueous Solubility of Ionic Liquids." ACS Sustainable Chemistry & Engineering **4**(2): 564-571.

Kavitha, N. and K. Palanivelu (2012). "Recovery of copper(II) through polymer inclusion membrane with di (2-ethylhexyl) phosphoric acid as carrier from e-waste." Journal of Membrane Science **415-416**: 663-669.

Kaya, A. (2008). "Sıvı Membran Teknolojisi Kullanarak Bazı Metal Katyonlarının Transport Özelliklerinin İncelenmesi." Yüksek Lisans Tezi. Pamukkale Üniversitesi, 78s., Denizli.

Kaya, Ş. (2012). "Karboksilli Asitlerin Çeşitli İyonik Sıvılarla Ekstraksiyonunun İncelenmesi." Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, 92s., İstanbu

Kebiche-Senhadji, O., S. Bey, G. Clarizia, L. Mansouri and M. Benamor (2011). "Gas permeation behavior of CTA polymer inclusion membrane (PIM) containing an acidic carrier for metal recovery (DEHPA)." Separation and Purification Technology **80**(1): 38-44.

Kebiche-Senhadji, O., S. Tingry, P. Seta and M. Benamor (2010). "Selective extraction of Cr(VI) over metallic species by polymer inclusion membrane (PIM) using anion (Aliquat 336) as carrier." Desalination **258**(1-3): 59-65.

Kislik, V. S. (2009). Liquid membranes: principles and applications in chemical separations and wastewater treatment, Elsevier.

Koçal, İ. (2015). "Kitosan Modifiyeli Pomza Taşının Sulu Çözeltiden Antimon Uzaklaştırılması İşleminde Kullanabilirliğinin İncelenmesi." Gaziosmanpaşa Universities Fen Bilimleri Enstitüsü.

Kotil, G. (2015). "İyonik Sıvıların Kullanılmış Ağartma Toprağından Elde Edilen Adsorbentlerle Adsorpsiyonu." Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Üniversitesi, 75s., İstanbul.

Koyuncu, A. (2010). "Hibrit Membran Prosesleri Kullanılarak İçme Suyundan Arseniğin Giderimi." Doktora Tezi. Selçuk Üniversitesi, 145s., Konya.

Kozłowski, C., W. Apostoluk, W. Walkowiak and A. KITA (2002). "Removal of Cr (VI), Zn (II), and Cd (II) ions by transport across polymer inclusion membranes with basic ion carriers." Physicochemical Problems of Mineral Processing **36**: 115-122.

Kozlowski, C. A. and W. Walkowiak (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.

Köseoğlu, H. (2005). "Hibrit Siyanürleme ve Yüksek Basınçlı Membran Prosesiyle Madencilik Atıksularından Gümüş Geri Kazanımı-Sentetik Su Deneyleri." Yüksek Lisans Tezi. Süleyman Demirel Üniversitesi, 87s., Isparta.

Küçük, C. (2007). "Siyanürle Liç Yöntemiyle Cevherden Altın Kazanımı, Çevresel Sorunlar ve Türkiye Örnekleri (Türkiye Açısından Altın Üretimi)." Yüksek Lisans Tezi. Yıldız Teknik Üniversitesi, 148s., İstanbul.

Mahanty, B. N., D. R. Raut, P. K. Mohapatra, D. K. Das, P. G. Behere and M. Afzal (2014). "Comparative evaluation of actinide ion uptake by polymer inclusion membranes containing TODGA as the carrier extractant." J Hazard Mater **275**: 146-153.

Malhotra, S. V. (2007). "Ionic Liquids in Organic Synthesis, Copyright, Foreword." **950**: i-v.

Martinis, E. M., P. Berton, R. P. Monasterio and R. G. Wuilloud (2010). "Emerging ionic liquid-based techniques for total-metal and metal-speciation analysis." TrAC Trends in Analytical Chemistry **29**(10): 1184-1201.

Mikami, K. (2005). Green reaction media in organic synthesis, Wiley Online Library.

Miranda, E. G. A., A. Tofanello, A. M. M. Brito, D. M. Lopes, L. J. C. Albuquerque, C. E. de Castro, F. N. Costa, F. C. Giacomelli, F. F. Ferreira, J. C. Araujo-Chaves and I. L. Nantes (2016). "Effects of Gold Salt Speciation and Structure of Human and Bovine

Serum Albumins on the Synthesis and Stability of Gold Nanostructures." Frontiers in Chemistry **4**.

Mishra, A. K., N. H. Kim and J. H. Lee (2014). "Effects of ionic liquid-functionalized mesoporous silica on the proton conductivity of acid-doped poly(2,5-benzimidazole) composite membranes for high-temperature fuel cells." Journal of Membrane Science **449**: 136-145.

Moreno, J. S., S. Jeremias, A. Moretti, S. Panero, S. Passerini, B. Scrosati and G. B. Appetecchi (2015). "Ionic liquid mixtures with tunable physicochemical properties." Electrochimica Acta **151**: 599-608.

Mulder, M. (1991). Basic principles of membrane technology-springer. Netherlands.

Nath, A. K. and A. Kumar (2014). "Swift heavy ion irradiation induced enhancement in electrochemical properties of ionic liquid based PVdF-HFP-layered silicate nanocomposite electrolyte membranes." Journal of Membrane Science **453**: 192-201.

Nath, K. (2008). Membrane separation processes, PHI Learning Pvt. Ltd.

Nazarenko, A. Y. and J. D. Lamb (1997). "Selective transport of lead (II) and strontium (II) through a crown ether-based polymer inclusion membrane containing dialkylnaphthalenesulfonic acid." Journal of inclusion phenomena and molecular recognition in chemistry **29**(3-4): 247-258.

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

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

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

Núñez Gaytán, M. E., E. Rodríguez de San Miguel Guerrero and J. de Gyves Marciniak (2014). "Polymer inclusion membranes composed of long alkyl chain alcohols for clean gold (III) recovery." Journal of Chemical Technology & Biotechnology **89**(6): 825-834.

Núñez, M. E., E. R. d. S. Miguel, F. Mercader-Trejo, J. C. Aguilar and J. de Gyves (2006). "Selective ω-thiocaprolactam-based recovery of Au(III) from chloride media in solvent extraction and polymer inclusion membrane systems." Separation and Purification Technology **51**(1): 57-63.

O'Bryan, Y., R. W. Cattrall, Y. B. Truong, I. L. Kyratzis and S. D. Kolev (2016). "The use of poly(vinylidenefluoride-co-hexafluoropropylene) for the preparation of polymer inclusion membranes. Application to the extraction of thiocyanate." Journal of Membrane Science **510**: 481-488.

Onaç, C. (2013). "Polimer İçerikli Membranlar Kullanılarak Cr(VI) Metal Katyonunun Taşınımı ". Yüksek Lisans Tezi. Pamukkale Üniversitesi, 122s.

Önel, Ö. (2011). "Altın Cevherinin Zenginleştirilmesinde Kullanılan Yoğunluğa Dayalı Zenginleştirme Yöntemleri ve Örnek Bir Uygulama." Yüksek Lisans Tezi. Dokuz Eylül Üniversitesi, 129s., İzmir.

Polat, C. (2014). Pil atıkları liç çözeltilerinden ağır metallerin polimer içerikli membranla ayrılması. Yüksek lisans tezi, Karatekin Üniversitesi.

Rodríguez de San Miguel, E., M. Monroy-Barreto, J. C. Aguilar, A. L. Ocampo and J. de Gyves (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**(1-2): 416-425.

Rout, P. C. and K. Sarangi (2014). "Separation of vanadium using both hollow fiber membrane and solvent extraction technique – A comparative study." Separation and Purification Technology **122**: 270-277.

Rydberg, J. (2004). Solvent extraction principles and practice, revised and expanded, CRC Press.

Saf, A. Ö. (2010). Kromat iyonlarının transportunun tiyadiazin türevi içeren polimer içerikli membran ile incelenmesi. Doktora tezi, Selçuk Üniversitesi.

Saf, A. Ö., S. Alpaydin, A. Coskun and M. Ersoz (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**(1-2): 241-248.

Sayın, Z. E. (2010). "Altın Konsantresinden Doğrudan Liç İle Altın Eldesi." Doktora Tezi. Dokuz Eylül Üniversitesi,188s., İzmir.

Scindia, Y., A. Pandey and A. Reddy (2005). "Coupled-diffusion transport of Cr (VI) across anion-exchange membranes prepared by physical and chemical immobilization methods." Journal of membrane science **249**(1): 143-152.

Sears, J. K. and J. R. Darby (1982). "The technology of plasticizers."

Smirnova, S. V., Torocheshnikova, II, A. A. Formanovsky and I. V. Pletnev (2004). "Solvent extraction of amino acids into a room temperature ionic liquid with dicyclohexano-18-crown-6." Anal Bioanal Chem **378**(5): 1369-1375.

Sönmezoğlu, M. (2008). Asetik asidin sıvı membran prosesi ile ekstraksiyonu. Yüksek lisans tezi, Sakarya Üniversitesi.

Sönmezoğlu, M. (2008). "Asetik asidin sıvı membran prosesi ile ekstraksiyonu. Yüksek lisans tezi, Sakarya Üniversitesi."

St John, A. M., R. W. Cattrall and S. D. Kolev (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.

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.

Şahin, İ. (2008). "Amonyaklı Çözeltilerden Kobaltın Sıvı Membran Prosesiyle Selektif Olarak Ayrılması ve Zenginleştirilmesi ". Yüksek lisans Tezi. Sakarya Üniversitesi, 87s., Sakarya.

Tağtekin, Ö. (2016). "Fiziki Altın ve Altına Dayalı Yatırım Araçlarına Yönelik Yatırımcı Davranışına İlişkin Bir Uygulama." Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Ticaret Üniversitesi, 141s., İstanbul.

Tandlich, R. (2010). Chapter 8 - Application of Liquid Membranes in Wastewater Treatment. Liquid Membranes. V. S. Kislik. Amsterdam, Elsevier**:** 357-400.

Taşıyıcı, S. (2009). "Batık Membran Sistemleri İle İçme Suyu Arıtımı: Membran Tıkanıklığı Azaltmak İçin Farklı Yöntemlerin Kullanılması." Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, 207s., İstanbul.

Tözüm, S. (2009). "Pomza İle Zeytin Atıksularından (Karasu) Adsorpsiyonla Kirleticilerin Giderimi." Yüksek Lisans Tezi. Süleyman Demirel Üniversitesi,69s., Isparta.

Atalay, T.S., Kılıçarslan, A., Sarıdede M. N. (2015). "İyonik Sıvıların Hidrometalurjik Uygulamaları." Yıldız Teknik Üniversitesi, 7s.

Turgut, H. İ. (2016). "Simetrik İmidazol Türevleri İçeren Polimer İçerikli Membran (PİM) Tekniği İle Cr(VI) İyonunun Seçici Ekstraksiyonu." Doktora Tezi. Sakarya Üniversitesi, 213s., Sakarya.

Ulewicz, M., W. Walkowiak and B. Pośpiech (2003). "Zinc (II) selective removal from other transition metal ions by solvent extraction and transport through polymer inclusion membranes with D2EHPA." Ars Separatoria Acta: 47-55.

Uygun, M. (2007). "İyonik Sıvıların Yapısal Özellikleri ve Endüstrideki Bazı Uygulamaları."

Vazquez, M. I., V. Romero, C. Fontas, E. Antico and J. Benavente (2014). "Polymer inclusion membranes (PIMs) with the ionic liquid (IL) Aliquat 336 as extractant: Effect of base polymer and IL concentration on their physical-chemical and elastic characteristics." Journal of Membrane Science **455**: 312-319.

Walkowiak, W. (2001). Application of Macrocycle Compounds For Metal Ions Removal And Separation–A Review. XVI-th Ars Separatoria, Borówno, Poland.

Walkowiak, W., R. Bartsch, C. Kozlowski, J. Gega, W. Charewicz and B. Amiri-Eliasi (2000). "Separation and removal of metal ionic species by polymer inclusion membranes." Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry **246**(3): 643-650.

Walkowiak, W., W. A. Charewicz, S. I. Kang, I. W. Yang, M. J. Pugia and R. A. Bartsch (1990). "Effect of structural variations within lipophilic dibenzocrown ether carboxylic acids on the selectivity and efficiency of competitive alkali-metal cation solvent extraction into chloroform." Analytical Chemistry **62**(18): 2018-2021.

Yaqub, M. (2016). "Esnek Hesaplama Yöntemleri İle Polimer İçerikli Membranlarda Cr(IV) Giderme Veriminin Tahmin Edilmesi." Yüksek Lisans Tezi. Sakarya Üniversitesi, 68s., Sakarya.

Yazıcı, S. (2012). "Eelektrodiyaliz Bipolar Membran Proseslerin Tıkanma Mekanizması ve Önleme Çalışmalarının Analizi: Sızıntı Suyu Örneği." Yüksek Lisans Tezi. Yıldız Teknik Üniversitesi, 167s.,İstanbul.

Yıldız, Y. (2008). "Sulu Çözeltilerden Kobalt ve Nikelin Sıvı Membranlarla Ayrılması." Yüksek Lisans Tezi. Sakarya Üniversitesi, 136s., Sakarya.

Yıldız, Y. (2014). Polimer içerikli membranlar ile kobalt ve nikelin ayrılması. Doktora tezi, Sakarya Üniversitesi.

Yıldız, Y. (2014). Polimer içerikli membranlar ile kobalt ve nikelin ayrılması. Doktora Tezi. Sakarya Üniversitesi, 182s., Sakarya.

Yılmaz, A. (2011). "Dietilditiyokarbamet İle Membran Hazırlama ve Metal Taşıma İçin Kullanılması." Yüksek Lisans Tezi. Selçuk Üniversitesi, 62s., Konya.

Zaghbani, A., R. Tayeb, M. Dhahbi, M. Hidalgo, F. Vocanson, I. Bonnamour, P. Seta and C. Fontàs (2007). "Selective thiacalix[4]arene bearing three amide groups as ionophore of binary Pd(II) and Au(III) extraction by a supported liquid membrane system." Separation and Purification Technology **57**(2): 374-379.

Zare, M., A. Haghtalab, A. N. Ahmadi, K. Nazari and A. Mehdizadeh (2015). "Effect of imidazolium based ionic liquids and ethylene glycol monoethyl ether solutions on the kinetic of methane hydrate formation." Journal of Molecular Liquids **204**(0): 236-242.

Zawierucha, I., M. Kolodziejska, J. Kozlowska and C. Kozlowski (2016). "Removal of gold(III) from hydrochloric acid solutions using N-(diethylthiophosphoryl)-aza[18]crown-6 immobilized into membranes and Amberlite XAD-4 resin." Separation Science and Technology **51**(15-16): 2657-2666.

Zeytuni, E. (2014). Şarj edilebilir pillerde kullanılan PVDF-HFP esaslı jel polimer elektrolitlerin hazırlanması ve karakterizasyonu. Yüksek lisans tezi, Marmara Üniversitesi.

Zheng, Y., Y. Tong, S. Wang, H. Zhang and Y. Yang (2015). "Mechanism of gold (III) extraction using a novel ionic liquid-based aqueous two phase system without additional extractants." Separation and Purification Technology **154**: 123-127.

Zolfigol, M. A., A. Khazaei, A. R. Moosavi-Zare, A. Zare, Z. Asgari, V. Khakyzadeh and A. Hasaninejad (2013). "Design of ionic liquid 1,3-disulfonic acid imidazolium hydrogen sulfate as a dual-catalyst for the one-pot multi-component synthesis of 1,2,4,5-tetrasubstituted imidazoles." Journal of Industrial and Engineering Chemistry **19**(3): 721-726.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı	: Zübeyde ŞENER
Doğum Yeri	: Trabzon / OF
Doğum Tarihi	: 12 / 07 / 1990
Medeni Hali	: Bekâr
Yabancı Dili	: İngilizce
Adres	: Barbaros Hayrettin Paşa Mahallesi 1043 sok / No:10 İstanbul/500Evler
Tel	: 0553 792 91 73
E-posta	: senerzubeyde@gmail.com

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise	: Özel Başarılı Akşam Lisesi	2005-2008
Lisans	: ÇKÜ Fen Fakültesi Kimya Bölümü	2010- 2014
Yüksek Lisans	: ÇKÜ FBE Kimya Anabilim Dalı	

Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler :

1. Volkan Eyupoglu; Halil Ibrahim Turgut; Emrah Polat; Ahmet Kunduracioglu; Muharrem Ekrem Koc; Zubeyde Sener; Recep Ali Kumbasar, An assessment of alkyl chain length effect of symmetric İmidazolium salts as a carrier for selective separation of Cr(VI), http://dx.doi.org/10.1080/01932691.2016.1146613

Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında (*Proceedings*) basılan bildiriler :

1. Eyüpoğlu Volkan,Kunduracıoğlu Ahmet,Polat Emrah,Turgut Halil İbrahim,Şener Zübeyde,Koç Muharrem Ekrem (2015). The novel approach imidazolium salts for selective separation of Cr(VI) from acidic solution containing various metal ions by PVDF-HFP based polymer inclusion membranes. 5th International Colloids Conference, 271, AMSTERDAM (Özet bildiri)

Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında basılan bildiriler:

1. Volkan Eyüpoğlu, Emrah Polat, Muharrem Ekrem Koç, Zubeyde Şener, Ahmet Kunduracıoğlu, Halil İbrahim Turgut (2015). Bütil Sübstitüe İmidazolyum Bromür Tuzları ile Co(II)'nin Asidik SCN-'li Çözeltilerden Seçici Ekstraksiyonu. 11. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, 762, Bursa , Türkiye.
2. Halil İbrahim Turgut, Volkan Eyüpoğlu, Emrah Polat, Muharrem Ekrem Koç, Zübeyde Şener, Ahmet Kunduracıoğlu (2015). Yeşil kimya konseptinde üretilen 1,3-dioktil imidazolyum bro. 11. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, 759, Bursa , Türkiye.
3. Volkan Eyüpoğlu, Emrah Polat, Ahmet Kunduracıoğlu, Halil İbrahim Turgut, Zübeyde Şener, Muharrem Ekrem Koç, Recep Ali Kumbasar, Ahmet Sürücü, Beytullah Eren (2015). Kobalt Ekstraksiyonunda Arayüzeyde Oluşan Kompleks Sitokiyometrilerinin Belirlenmesi. V. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Mersin , Türkiye.