ÇANKIRI KARATEKİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KROMUN BORU TİPİ POLİMER İÇERİKLİ MEMBRAN PROSESİ İLE GİDERİLMESİ

İSA DÖNGEL

KİMYA ANABİLİM DALI

ÇANKIRI
2019

Her Hakkı Saklıdır

TEZ ONAYI

İsa DÖNGEL tarafından hazırlanan "Kromun boru tipi polimer içerikli membran prosesi ile giderilmesi" 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. Veysel ÇOMAKLI

Üye : Doç.Dr. Volkan EYÜPOĞLU

Üye : Doç. Dr. Şevki ADEM

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Tamer KEÇELİ
Enstitü Müdürü

.../.../2019
Kontrol edilmiştir.

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğine göre hazırlamış olduğum "KROMUN BORU TİPİ POLİMER İÇERİKLİ MEMBRAN PROSESİ İLE GİDERİLMESİ" 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 Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca gereğinin yapılmasını arz ederim. (……/……/20…..).

İsa DÖNGEL

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KROMUN BORU TİPİ POLİMER İÇERİKLİ MEMBRAN PROSESİ İLE GİDERİLMESİ
İSA DÖNGEL

Çankırı Karatekin Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Volkan EYÜPOĞLU

Gerçekleştirilen yüksek lisans tez çalışması kapsamında; polimer içerikli boru tipi membran (BTPİM)'lerin kararlılığını ve dayanıklılığını artırmak için pomza kullanılarak, üretilen membranların sürekli akışlı proseslerde Cr(VI) giderimi ve seçici ayırımında kullanımı deneysel olarak optimize edilmiştir. Üretilen BTPİM'lerin metal taşınım etkinlikleri, kapasiteleri, asidik sulu çözelti ortamından Cr(VI) taşınım deneyleri kapsamında incelenmiştir. Bileşen oranları değiştirilerek fizikokimyasal olarak farklı özelliklerde BTPİM'ler üretilmiş ve Cr(VI) taşınımına etki eden parametreler; ekstraktant oranı, membran kalınlığı, plastikleştirici türü ve oranı yönünden optimize edilmiştir. Optimum bileşim oranlarına sahip BTPİM'ler ile yapılan deneyler ile taşınım sürecinin sürekli akışlı proseslerde stabilitesi, membranın taşıma kapasitesi ve çözelti ortamına eklenen diğer ağır metal iyonlarına karşı seçiciliği tespit edilmiştir. Nihai olarak BTPİM'lerin yüzey özellikleri ve metal taşınımının arasındaki ilişki SEM, AFM, ve temas açısı ölçümü temelli yüzey karakterizasyon teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır

2019, 110 Sayfa

ANAHTAR KELİMELER: Boru tipi polimerik içerikli membran, iyonik sıvılar, seçici metal ekstraksiyonu, Cr(VI) giderimi.

ABSTRACT

Master of ScienceThesis

THE REMOVAL OF CHROMİUM BY TUBULAR POLYMER İNCLUSİON MEMBRANE PROCESS

İSA DÖNGEL

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

Supervisors: Doç. Dr. Volkan EYÜPOĞLU

Within the scope of the master thesis; In order to increase the stability and durability of polymer-containing tubular membranes (BTPIM), the use of membranes produced in Cr-VI removal and selective separation in continuous flow processes has been optimized experimentally. Metal transport efficiencies, capacities of the produced BTPIMs were investigated in Cr (VI) transport experiments from acidic aqueous solution medium. BTPIMs having different physicochemical properties were produced by changing the component ratios and the parameters affecting Cr (VI) transport; extractant ratio, membrane thickness, plasticizer type and ratio is optimized. The stability of the transport process in continuous flow processes, the carrying capacity of the membrane and the selectivity to other heavy metal ions added to the solution medium were determined by experiments with BTPIMs having optimum composition ratios. Finally, the relationship between surface properties and metal transport of BTPIMs was elucidated using surface characterization techniques based on SEM, AFM, and contact angle measurement.

2019, 110 pages

Keywords: Tubular polymeric membrane, ionic liquids, selective metal extraction, Cr (VI) removal.

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Yaşantımda dürüst, saygılı, cömert ve araştırmacı olmayı aşılayan ve yüksek lisans eğitimimde sürekli bilgisini ve desteğini sunan kıymetli danışman hocam sayın Doç. Dr. Volkan EYÜPOĞLU'na,

Daldırma sistemini mekanik setleri ile kurmama yardımcı olan Muhammet Ali EYÜPOĞLU'na,

Bana daima güvenen, her türlü desteğini sunan değerli aile bireylerime ve arkadaşlarıma ayrı ayrı şükranlarımı sunuyorum.

İsa DÖNGEL
Çankırı, 2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET i
ABSTRACT ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR iii
SİMGELER DİZİNİ vii
ŞEKİLLER DİZİ x
ÇİZELGELER (TABLOLAR) DİZİNİ xiii
1. GİRİŞ 1
2. LİTERATÜR ÖZETİ 3
2.1 Krom Hakkında Temel Bilgiler 3
2.1.1 Kromun genel özellikleri 3
2.1.2 KromTepkimeleri 5
2.1.3 Kromun kullanım alanları 5
2.2 İyonik Sıvılar 6
2.2.1 İmidazolyum tipi iyonik sıvıların sentez mekanizmaları 8
2.2.2 İyonik sıvıların genel kullanımı 10
2.3 Membran Prosesleri 11
2.3.1 Sıvı membranlar 15
2.4. Boru tipi polimer içerikli membranların (BTPİM) bileşenleri ve bazı özellikleri 16
2.4.2 Baz polimerler 18
2.4.3 PVDF ve PVDF-CO-HFP polimerinin kimyasal yapıları ve özellikleri 20
2.4.4 Taşıyıcılar 21
2.4.5. Plastikleştiriciler 22
2.5 Membran Proseslerinde Kütle Taşınım Mekanizmaları 23
2.5.1 Membranda Taşınımın Fick'in Difüzyon Yasaları ile Açıklanması 25

2.5.2 Membran proseslerinde taşınım kinetiği 27
2.5.3 Cr(VI)'nın asidik çözelti ortamında taşınım dengesi 33
2.6 Literatür Taraması 36
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 43
3.1 Kullanılan Kimyasallar 43
3.1.1 1,3-diheksadesil imidazolyum bromür ve 1,3-dioktadesil imidazolyum bromür tuzu sentezinde kullanılan kimyasallar 43
3.1.2 BTPİM yapımında ve taşınım deneylerinde kullanılan kimyasallar 43
3.2 1,3-diheksadesil imidazolyum bromür ve 1,3-dioktadesil imidazolyum bromür Tuzu Sentezi 44
3.3 Kullanılan Sulu Çözeltiler 45
3.3.1 Asidik Cr(VI) içeren besleme fazı çözeltisi 45
3.3.2 Birden çok metal iyonu içeren model çözelti 46
3.3.3 Bazik sıyırma fazı çözeltisi 46
3.4 Pomza İçeren BTPİM'lerin Üretimi 46
3.6 Kullanılan Enstrümental Yöntemler 49
3.6.1 Eser elementlerin kantitatif analizi 49
3.6.2 Kalitatif analiz yöntemleri 50
3.6.3 Yüzey görüntüleme ve karakterizasyon işlemleri 50
4. BULGULAR 51
4.1 1,3-diheksadesil İmidazolyum Bromür ve 1,3-dioktadesil İmidazolyum Bromür Tuzlarının Moleküler Karakterizasyonu 51
4.1.1 ^{1}H NMR, ^{13}C NMR ve ATR-FTIR ile karakterizasyon 51
4.2 PVDF-co-HFP Bazlı BTPİM'ler ile Cr(VI) Taşınım Deneyleri 57
4.2.1 Membran kalınlığının Cr(VI) taşınımına etkisi 57
4.2.2 Plastikleştirici türünün Cr(VI) taşınımına etkisi 59
4.2.3 Plastikleştirici oranının Cr(VI) taşınımına etkisi 61

4.2.4 İmidazolyum tuzu oranının Cr(VI) taşınımına etkisi 64
4.2.7 Optimum taşınım şartlarında gerçekleştirilen deneyler 66
4.2.8 Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonunun taşınımına etkisi..... 67
4.2.9 Optimum şartlarda BTPİM'nın seçiciliğinin belirlenmesi..... 69
4.2.10 Optimum şartlarda membran taşınım stabilite deneyleri 71
4.3 BTPİM' lerin SEM, AFM ve Temas Açısı Ölçümü ile Yüzey ve Morfolojik Karakterizasyonu..... 74
5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER 80
KAYNAKLAR 83
ÖZGEÇMİŞ 94

SİMGELER DİZİNİ

Simge	Açıklama
M	Membran
SM	Sıvı Membranlar
DSM	Destekli Sıvı Membran
PİM	Polimer İçerikli Membran
BTPİM	Boru Tipi Polimer İçerikli İyonik Membran
A	Membran Yüzey Alanı
B	Besleme Fazı
S	Sıyırma Fazı
M	Membran Fazı
D	Difüzyon Katsayısı
Mw	Molekül Ağırlığı
Mwc	Kritik Bağlanma Molekül Ağırlığı
Tg	Camsı Geçiş Sıcaklığı
Tm	Polimer Erime Noktası
PVC	Polivinil Klorür
CTA	Selüloz Triasetat
PVDF-CO-HFP	PolivinildenDiflorit-HekzaFloroPropilen
ONPOE	2-Nitrofenil Oktileter
NPPE	2-Nitrofrnil Pentileter
TEHP	Tris (2etilhekzil)fospat
B2EHA	Bis (2-etilheksil)Adipat

İS	İyonik Sıvı
OSİS	Oda Sıcaklığındaki İyonik Sıvılar
PİM	Polimer İçerikli Membran
BTPİM	Boru Tipi Polimer İçerikli Membran
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
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi
GC-MS	Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi
MS	Kütle Spektrometresi

NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
UV-VIS	Ultraviyole-Görünür Bölge
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopu
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskopu
FT-IR	Fourier Transform İnfrared Spectroscopy
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
ICP-MS	İndüktif Kulplajlı Plazma-Kütle Spektrometresi

ŞEKİLLER DİZİ

Şekil 2.1 Krom elementi: A: Cevher hali, B: İşlenmiş hali (krom kaplama) (http://www.karaoglupaslanmaz.com.tr/krom.html,2017, http://www.kristalabskaplama.com/krom-kaplama/,2017) 4

Şekil 2.2 Asimetrik imidazolyum tuzu için sentez mekanizması (Koç 2019) 9

Şekil 2.3 Simetrik imidazolyum tuzu için sentez mekanizması (Kulkarni ve ark. 2007, Koç 2019) 9

Şekil 2.4 OSİS'ler için anyonik ve katyonik bileşenler (Kulkarni ve ark. 2007, Koç 2019) 10

Şekil 2.5 PVDF-CO-HFP, CTA ve PVC polimerlerinin moleküler yapısı (Nghiem ve ark. 2006) 18

Şekil 2.6 PVDF-co-HFP ve PVDF polimerlerinin yapısı (Zeytuni 2014) 20

Şekil 2.7 Bazı plastikleştiricilerin molekül yapıları (Nghiem ve ark. 2006) 22

Şekil 2.8 Sıvı membran taşınım mekanizmaları (Gürel ve Büyükgüngör 2006). 25

Şekil 2.10 Cr(VI)'nın konsantrasyon ve pH'a bağımlı türlenme grafiği (Saf 2010, Koç 2019) 35

Şekil 3.1 BTPİM hazırlama prosedürünün aşamalı gösterimi 47

Şekil 3.2 BTPİM daldırma-çıkarma modülü 48

Şekil 3.3 BTPİM ekstraksiyon hücresinin bileşenleri (a) ve Cr(VI) taşınım deneyleri modülü (b) 48

Şekil 3.4. Membran taşınım düzeneği 49

Şekil 4.1 Sentezlenen 1,3-dihekzadesil imidazolyum bromüre saf haline ait ATR-FTIR Spektrumu 52

Şekil 4.3 1,3-dihekzadesil imidazolyum bromüre ait ^{13}C NMR spektrumu 53

Şekil 4.4 Sentezlenen 1,3 –dioktadesil imdazolyum bromüre saf haline ait ATR-FTIR 55

Şekil 4.5 1,3-dioktadesil imidazolyum bromüre ait ^{1}H NMR spektrumu 56

Şekil 4.6 1,3-dioktadesil imidazolyum bromüre ait ^{13}C NMR spektrumu 56

Şekil 4.7 Cr(VI) taşınımı optimizasyon çalışmalarında BTPİM kalınlığının etkisi: plastikleştirici: ONPOE, plastikleştirici oranı % (w/w) : 2,10, ekstraktant oranı % (w/w): 6,10, pomza mesh büyüklüğü, 300 mesh, pomza oranı % (w/w): 8,70, besleme fazı özellikleri: 100 mg/L Cr(VI) ve 0,5 mol/L HCl, sıyırma fazı özellikleri: 1,0 mol/L NaOH. 58

Şekil 4.8 Cr(VI) taşınımı optimizasyon çalışmalarında BTPİM kalınlığının etkisi: plastikleştirici: ONPOE, plastikleştirici oranı % (w/w) : 2,10, ekstraktant oranı % (w/w): 6,10, pomza mesh büyüklüğü, 300 mesh, pomza oranı % (w/w): 8,70, besleme fazı özellikleri: 100 mg/L Cr(VI) ve 0,5 mol/L HCl, sıyırma fazı özellikleri: 1,0 mol/L NaOH. 59

Şekil 4.9 Cr(VI) taşınımı optimizasyon çalışmalarında BTPİM kalınlığının etkisi: plastikleştirici oranı % (w/w) : 2,10, ekstraktant oranı % (w/w): 6,10, pomza mesh büyüklüğü, 300 mesh, pomza oranı % (w/w): 8,70, ortalama kalınlık 51,50 µm, besleme fazı özellikleri: 100 mg/L Cr(VI) ve 0,5 mol/L HCl, sıyırma fazı özellikleri: 1,0 mol/L NaOH. 60

Şekil 4.10 Cr(VI) taşınımı optimizasyon çalışmalarında BTPİM kalınlığının etkisi: plastikleştirici oranı % (w/w) : 2,10, ekstraktant oranı % (w/w): 6,10, pomza mesh büyüklüğü, 300 mesh, pomza oranı % (w/w): 8,70, ortalama kalınlık 51,50 µm, besleme fazı özellikleri: 100 mg/L Cr(VI) ve 0,5 mol/L HCl, sıyırma fazı özellikleri: 1,0 mol/L NaOH. 61

Şekil 4.11 Cr(VI) taşınımı optimizasyon çalışmalarında plastikleştirici oranı etkisi: plastikleştirici türü: ONPOE , ekstraktant oranı % (w/w): 6,10, pomza mesh büyüklüğü, 300 mesh, pomza oranı % (w/w): 8,70, ortalama kalınlık 51,50 µm, besleme fazı özellikleri: 100 mg/L Cr(VI) ve 0,5 mol/L HCl, sıyırma fazı özellikleri: 1,0 mol/L NaOH. 63

Şekil 4.12 Cr(VI) taşınımı optimizasyon çalışmalarında plastikleştirici oranı etkisi: plastikleştirici türü: ONPOE , ekstraktant oranı % (w/w): 6,10, pomza mesh büyüklüğü, 300 mesh, pomza oranı % (w/w): 8,70, ortalama kalınlık 51,50 µm, besleme fazı özellikleri: 100 mg/L Cr(VI) ve 0,5 mol/L HCl, sıyırma fazı özellikleri: 1,0 mol/L NaOH. 63

Şekil 4.13 Cr(VI) taşınımı optimizasyon çalışmalarında, imidazolyum tuzu oranının etkisi: plastikleştirici türü: ONPOE , plastikleştirici oranı %(w/w): 2,10, pomza mesh büyüklüğü, 300 mesh, pomza oranı % (w/w): 8,70, ortalama kalınlık 51,50 µm, besleme fazı özellikleri: 100 mg/L Cr(VI) ve 0,5 mol/L HCl, sıyırma fazı özellikleri: 1,0 mol/L NaOH. 65

Şekil 4.14 Cr(VI) taşınımı optimizasyon çalışmalarında, imidazolyum tuzu oranının etkisi: plastikleştirici türü: ONPOE, plastikleştirici oranı %(w/w): 2,10, pomza mesh büyüklüğü, 300 mesh, pomza oranı % (w/w): 8,70, ortalama kalınlık 51,50 µm, besleme fazı özellikleri: 100 mg/L Cr(VI) ve 0,5 mol/L HCl, sıyırma fazı özellikleri: 1,0 mol/L NaOH. 66

Şekil 4.15 Cr(VI) konsantrasyonunun optimum bileşimdeki BTPİM üzerine etkisi 69

Şekil 4.16 Cr(VI) konsantrasyonunun optimum bileşimdeki BTPİM üzerine etkisi 69

Şekil 4.17 Optimum taşınım şartlarında besleme fazındaki metal türlerinin geçirgenlik katsayısına etkisi. 71

Şekil 4.18 Optimum taşınım şartlarında besleme fazındaki metal türlerinin akı değerine etkisi. 71

Şekil 4.19 Optimum şartlarda BTPİM taşınım stabilitesinin belirlenmesi.....73

ÇİZELGELER (TABLOLAR) DİZİNİ

Tablo 2.1 Kromun fiziksel ve kimyasal özellikleri (Ay 2014, Koç 2019) 3

Tablo 2.2 Ayırma potansiyeline göre membran prosesleri (Koç 2019) 13

Tablo 2.3 Membranlarda tip ve proses ilişkisi (Koç 2019) 13

Tablo 2.4 Sentetik membran türlerinde bazı teknik özellikler (Nath 2008). 14

Tablo 2.5 PIM' de kullanılan bazı polimerlerin fiziksel özellikleri (Onaç 2013) 19

Tablo 3.1 Membran üretiminde kullanılan iyonik sıvı ve özellikleri 45

Tablo 4.1 Cr(VI) taşınımı optimizasyon çalışmalarında BTPİM kalınlığının etkisi: plastikleştirici: ONPOE, plastikleştirici oranı % (w/w) : 2,10, ekstraktant oranı % (w/w): 6,10, pomza mesh büyüklüğü, 300 mesh, pomza oranı % (w/w): 8,70, besleme fazı özellikleri: 100 mg/L Cr(VI) ve 0,5 mol/L HCl, sıyırma fazı özellikleri: 1,0 mol/L NaOH. 58

Tablo 4.2 Cr(VI) taşınımı optimizasyon çalışmalarında plastikleştirici türünün etkisi: plastikleştirici oranı % (w/w) : 2,10, ekstraktant oranı % (w/w): 6,10, pomza mesh büyüklüğü, 300 mesh, pomza oranı % (w/w): 8,70, ortalama kalınlık 51,50 µm, besleme fazı özellikleri: 100 mg/L Cr(VI) ve 0,5 mol/L HCl, sıyırma fazı özellikleri: 1,0 mol/L NaOH. 60

Tablo 4.3 Cr(VI) taşınımı optimizasyon çalışmalarında plastikleştirici oranı etkisi: plastikleştirici türü: ONPOE, ekstraktant oranı % (w/w): 6,10, pomza mesh büyüklüğü, 300 mesh, pomza oranı % (w/w): 8,70, ortalama kalınlık 51,50 µm, besleme fazı özellikleri: 100 mg/L Cr(VI) ve 0,5 mol/L HCl, sıyırma fazı özellikleri: 1,0 mol/L NaOH. 62

Tablo 4.4 Cr(VI) taşınımı optimizasyon çalışmalarında imidazolyum tuzu oranının etkisi: plastikleştirici türü: ONPOE, plastikleştirici oranı %(w/w): 2,10, pomza mesh büyüklüğü, 300 mesh, pomza oranı % (w/w): 8,70, ortalama kalınlık 51,50 µm, besleme fazı özellikleri: 100 mg/L Cr(VI) ve 0,5 mol/L HCl, sıyırma fazı özellikleri: 1,0 mol/L NaOH. 65

Tablo 4.5 Optimum BTPİM bileşimi özellikleri ve değerleri 67

Tablo 4.6 Cr(VI) konsantrasyonunun optimum bileşimdeki BTPİM üzerine etkisi 68

Tablo 4.7 Besleme fazındaki optimum şartlarda metal türlerinin Cr(VI) taşınımına etkisi. 70

Tablo 4.8 Optimum şartlarda BTPİM taşınım stabilitesinin belirlenmesi 72

Tablo 4.9 Optimum şartlarda Cr(VI) taşınımında kullanılan BTPİM ve BTPİM'lerin SEM mikro fotografları 76

Tablo 4.10 Optimum şartlarda Cr(VI) taşınımında kullanılan BTPİM ve BTPİM'lerin AFM mikro fotografları 77

Tablo 4.11 Optimum şartlarda Cr(VI) taşınımında kullanılan BTPİM ve BTPİM'lerin AFM mikro fotografları pürüzlülük paternleri..... 78

Tablo 4.12 Optimum şartlarda Cr(VI) taşınımında kullanılan BTPİM ve BTPİM'lerin temas açısı ölçümlerine ait fotoğraflar. 79

1. GİRİŞ

Ekosistemde döngüsel olmayan atıklar çevreye ciddi zararlar vermektedir. Gelişen sanayi ve teknoloji ile yapılan üretimler ciddi anlamda imhası zor ve zararlı atıkların ortaya çıkmasına neden olmaktadır (Karahan ve ark. 2014). Tüm işletmeler bu yüzden bilinçlendirilmelidir. Arıtma sistemlerinde de önemli gelişmeler olmaktadır. Toksisite sıralamasında ise ağır metaller başı çekmektedir (Eyüpoğlu 2010).

Ağır metallerle etkileşim, kaplamada, fotoğrafçılıkta, tabaklamada, tekstilde, boyacılıkta, çeliklemede, madencilikte ve asit yağmurlarında olmaktadır (Saf 2010, Fu ve Wang 2011). Ağır metaller kullanımı dikkat edilmesi gereken maddelerdir. Canlı dokularında birikerek ciddi sorunlara neden olabilirler. Ağır metaller (Cr:krom, Pb:kurşun, As:arsenik, Co:kobalt, Ni:nikel, Hg:cıva vb.) tehdit edici seviyelere ulaşmadan ekosistemde bertaraf edilmesi önemlidir (Meshitsuka ve ark. 1987). Cr(VI) türleri toksikliği oldukça yüksektir. Bu nedenle atık sularda doğaya verilmeden Cr(VI) derişiminin 1 mg/L'nin altına düşürülmesi yasal bir zorunluluktur (Gherasim ve Bourceanu 2013).

Hızla azalan kaynaklar nedeniyle, bu metallerin geri kazanımı da oldukça önemlidir Bu amaçla daha verimli yöntemler geliştirilmektedir. Yeni proseslerin geliştirilmesi, proses verimlerinin artırılması ve geri kazanım oldukça önemli bir konu haline gelmiştir (Gundert-Remy ve ark. 2002, Koç 2019).

Su tüm canlılar için vazgeçilemez bir gıdadır. Bu durum sıvı tüketimi, temizlik, tarım, sanayi gibi birçok alanı içine alır. Kullanılan su kirliğine göre atık su halini alır. Kirlenen su canlılar için sakıncalıdır. Dünyadaki suyun sadece % 0,1'i kullanılabilir durumdadır. Kirlilik ve iklime bağlı olarak bu oran her geçen gün azalmaktadır. Bu durum geri kazanımı daha çok gerekli hale getirmiştir. Kapasitesi yüksek membran teknolojileri ise ileri su arıtma teknolojilerinin arasında önem arz etmektedir (Eyüpoğlu 2010, Koç 2019)

Membran prosesleri geliştirilebilir olması, modüler kullanılabilmesi, taşınabilir olması, kaliteli çıkış suyu standartlarını sağlaması, işletme maliyetinin düşük olması gibi nedenlerden her alanda kullanılmaktadır Endüstride ve kimyada karışımdan bir türün kolay ayrılabilmesi oldukça önemlidir. Membran proseslerinin genelde daha ekonomik ve çevreci olduğu söylenebilir. Bu tez çalışmasıyla daha çevreci ve yüksek performanslı ağır metal giderimi ve seçici geri kazanımı amaçlanmaktadır (Ahmadi ve ark. 2018, Koç 2019).

Değerli olması nedeniyle yüksek toksik özellik gösteren krom metalinin geri kazanılması, atık sulardan ancak seçici geçirgen bir membranla yapılabilir. Yapılan çalışmada kromun taşınım parametrelerinin optimizasyonu amaçlanmış ve incelenmiştir. Aynı zamanda membran temelli proseslerinin organik çözücü ihtiyacını azaltması dolayısıyla daha ekonomik ve daha çevreci bir proses olduğu bilinmektedir (Koç 2019).

Yaptığımız tez çalışmasında kullanılan yeşil kimya konseptine uygun polimer içerikli kompozit membran methodu ile çevreye zarar vermeden ve yüksek performansla ağır metal giderimi ve seçici geri kazanımı temel hedef olarak belirlenmiştir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1 Krom Hakkında Temel Bilgiler

2.1.1 Kromun genel özellikleri

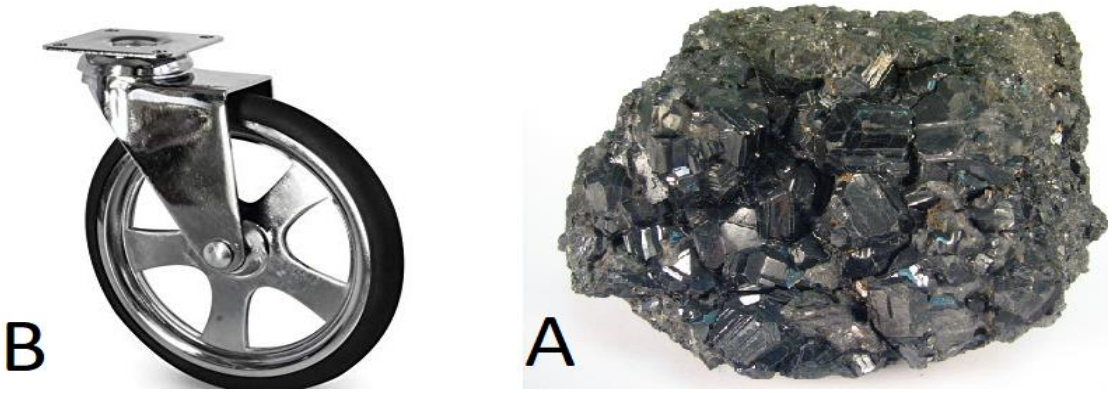
Krom kelimesi dilimize yunanca chrome'den gelmiştir. Parlak ve grimsi renkte metallere verilen addır; metalurji, sanayinin temel elementlerinden biridir. Bu metal ekonomik olarak yalnızca kromit mineralinden üretilmektedir. Kromit, spinel grubuna ait bir mineral olmakla birlikte, uzaysal olarak kübik geometride kristallenir. Formülü $FeCr_2O_4$ olarak ve tabiatta bulunan kromit mineralinin formülü $(Mg, Fe)(Cr, Al, Fe)_2O_4$ olarak kullanılır. Kromit yatakları dünyada ilk Ural Dağları civarında, ülkemizde ise Bursa dolaylarında tespit edilmiştir (Kaya 2008, Koç 2019).

Yoğunluğu: 7.19 g/cm^3 olan krom elementi (63,5 ile 200,6 g/mol aralığı) ağır metaldir. Bu özellikleri dolayısıyla krom birçok endüstride, farklı kimyasal formlarda ve değişik amaçlarla kullanılmaktadır (Ingole ve ark. 2013). Krom doğada Cr^{6+} ve Cr^{3+} olarak bulunmaktadır. Krom elementinin bazı genel özellikleri Tablo 2.1 de verilmiştir.

Tablo 2.1 Kromun fiziksel ve kimyasal özellikleri (Ay 2014, Koç 2019)

Atom Ağırlığı	51.9961 g/mol
Atomik Yarıçapı	140 pm
Buharlaşma Entalpisi	339 kJ mol^{-1}
Elektronik konfigürasyonu	$[Ar].3d^5 .4s^1$
Elektron ilgisi	64.3 $kJmol^{-1}$
Elektronegatiflik	1.66 D
Erime noktası	1907°C (2180K)
Isı iletkenliği (300K)	0.94 W cm^{-1} K^{-1}
Kaynama noktası	2671°C (2944K)
Molar hacmi	7.23 ml mol^{-1}
Oksidasyon sayısı	6, 3, 2
Özgül ısı	0.45 J g^{-1} K^{-1}
Yoğunluğu	7.190 g/ml

Yüksek basınç altında kırılgan, hava oksijeni karşısında oldukça mukavemetli olan krom, aslında sert bir metaldir. Krom hava ile temasında oksitlenmez. Bu nedenle yaygın olarak metal ve refrakter sanayinde maddelerin yüzeyini paslanmaya karşı korumak için kaplama amaçlı kullanılır. Yüksek sıcaklıklara ve aşınmaya karşı metalik formda oldukça dirençlidir (Ay 2014, Kaya ve ark. 2014).



Şekil 2.1 Krom elementi: A: Cevher hali, B: İşlenmiş hali (krom kaplama) (http://www.karaoglupaslanmaz.com.tr/krom.html,2017, http://www.kristalabskaplama.com/krom-kaplama/,2017)

Elementlerin zararlı formlarının elemental türleme ile belirlenmesi oldukça önemli bir konudur.Cr(VI)'nın Cr(III)'den daha toksik olduğu ve kanserojen etkileri bilinmektedir (Bag ve ark. 1999). Dünya sağlık örgütüne (World Health Organization, WHO) göre doğadaki en toksik ağır metallerden biridir (Kaya ve ark. 2014, Kaya ve ark. 2016). Bu nedenle Cr(VI)'nın endüstriyel atıklardan giderilmesi önemlidir.

Denizlerde krom konsantrasyonu 1-10 µg/L arasındadır. Bu miktarlar toprakta ng/L ile 250 mg/kg arasında farklılık gösterebilir. Dünya kütlesine oranla yerkabuğunda tespit edilen ortalama krom derişimi 125 mg/kg olarak hesaplanmıştır. Havadaki krom miktarı ise şehirlerde 10-50 ng/m^3 aralığında, kırsalda 10 ng/m^3 civarında tespit edilmiştir. Endüstriyel bölgelerde havada bulunan krom konsantrasyonları çoğunlukla 0,26-0,51 mg/m^3 aralığındadır. Bu oran endüstrileşmiş yerlerde havada bulunan krom konsantrasyonunun endüstrileşmemiş bölgelere nazaran yaklaşık olarak 5000 kat daha yüksek olduğu sonucuna bizleri ulaştırır (Costa ve ark. 2016). Bu durum insan sağlığı için oldukça teklikeli riskler içermektedir.

2.1.2 KromTepkimeleri

Krom metali oda koşullarında oksijene karşı inerttir. Bu nedenle oksidasyon direnci oldukça yüksektir. Okside olan metaller krom alaşımları ile kaplanarak oksidasyona karşı dayanıklı hale getirilir. Krom 200-300 atm basınçta ve 400°C de flor ile tepkimeye girerek CrF_6' yı oluşturur (Koç 2019).

$$Cr(k) + 3F_2(g) \rightarrow CrF_6(k) \text{ (sarı)}$$

Normal koşullarda krom halojenlerle yukarıda belirtilen tepkimeye benzer şekilde reaksiyon verir. Kromun halojenler ile yaptığı tepkimeler sonucunda aldığı farlı renkler; CrF_5 (kırmızı), CrF_3(yeşil), $CrCI_3$(kırmızı-viyole), $CrBr_3$ (çok koyu yeşil), CrI_3 (çok koyu yeşil) şeklinde özetlenebilir (Kumbasar 2008, Koç 2019) .

Krom metalinin seyreltik HCI ile reaksiyonu sonucunda Cr^{2+} sulu çözeltisi ve hidrojen gazı oluşturur. Cr^{2+} iyonu $[Cr(OH_2)_6]^{2+}$ halinde bulunur. H_2SO_4 ile benzer bir reaksiyon verir. HNO_3 ile ise krom reaksiyon vermez (Kumbasar 2008).

$$Cu(k) + 2HCI(aq) \rightarrow Cr^{2+}(aq) + 2CI^{-}(aq) + H_2(g)$$

2.1.3 Kromun kullanım alanları

Endüstride krom çok farklı amaçlarla kullanılmaktadır. Bunlardan en önemlileri metalürji, refrakter ve kimya endüstrileridir. Ancak kromun kütlesel oranda en fazla kullanıldığı sanayi kolu metalürjidir. Endüstriyel amaçlı olarak kullanılan krom formu kromun demirle yaptığı bir alaşımı olan ferrokromdur. Ülkemiz dünya rezervlerine bakıldığında krom açısından zengin sayılmaz. Her yıl dünyada yaklaşık 24 milyon ton krom ve krom bileşikleri üretimi yapıldığı bildirilmiştir (Mirica ve ark. 2009, Kaya ve ark. 2016).

Krom metallere sertlik ve korozif direnç kazandırdığından, özellikle çelik sanayisinde önemli bir yere sahiptir (Sadyrbaeva 2016). Krom bileşiklerinin üretimi oldukça

popülerdir. Kullanım alanları; refrakter üretimi, ahşap işleri, yapay mücevher üretimi (Sadyrbaeva 2016), fotoğrafçılık, (Zouboulis ve ark. 2015), çimento, temizlik maddesi üretimi, metal implantlar (Hultman ve Michael Pollard 2015), deri tabaklama (Zhang ve ark. 2014), tekstil, kaplama endüstrisi (Pugazhenthi ve Kumar 2005, Saf ve ark. 2011) amacıyla bolca kullanılmaktadır. Ancak son yıllardaki yasal sınırlamalar nedeniyle Cr^{6+}'nın kullanımı olabildiğince azaltılmaya çalışılmaktadır.

Kullanım yaygınlığı açısından metalik krom kromun elementinin en popüler formudur. Krom özellikle metalin dış koşullara karşı fiziksel ve kimyasal direncini artırmak için kullanılır. Bu durum metal yüzeyinde insan ve çevre sağlığı için güvenli sayılabilecek inert Cr_2O_3 formlarının ikamesiyle sağlanır. Kaplama sonrası kararlı krom formları; Cr^{3+} ve Cr^{6+}'dır. IARC (Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı) raporlarına göre Cr^{6+} son derece zehirli ve kanserojen bir ağır metal olarak rapor edilmektedir (Zhang ve ark. 2014). Ülkemizde en zengin krom yatakları Antakya, Bursa, Elazığ, Erzincan, Eskişehir ve Muğla'da bulunmaktadır (Yaşar 2009, Ay 2014).

2.2 İyonik Sıvılar

Erimiş tuz anlamına gelen Molten salt, ilk kez 19.yy'de yüksek sıcaklıkta ergitilmiş NaCl olarak literatürde yer almıştır (Düğdü 2013, Koç 2019). Her yıl atmosfere milyonlarca ton uçucu organik bileşik salınmaktadır. Bu durum kirliliğin konsntrasyonuna bağlı olarak sağlığımızı ciddi manada tehdit etmektedir. Günümüzde sağlık ve çevre açısından iyonik sıvılara (İS) oldukça artan oranda ilgi duyulmaktadır. Bilim dünyası İS'leri özellikle düşük kaynama noktalarına karşın düşük buhar basıncı ve düşük uçuculuk özelliklerinden dolayı çevre dostu çözücü olarak görmektedir. İS'lerin, buhar basıncı, termal kararlılık, faz geçiş dengesi, çözgen olarak kulanılabilme yeteneği, geç tutuşmaması gibi üstün özellikleri literatüde belirtilmiştir (Koldaş 2010, Pham ve ark. 2010, Koç 2019)

Erime noktası 100°C'nin altında olan tuzlar iyonik sıvı olarak kabul edilir. İS'ler temelde bir organik katyon ve bir organik ya da inorganik anyonlardan oluşur. Oda sıcaklığındaki iyonik sıvıların (OSİS) atmosfer basıncında erime noktaları 25 °C'e

civarındadır ve bu koşullarda İS'ler sıvı fazdadırlar. İS'lar, inorganik tuzlar gibi anyon ve katyon içerse de, iyonların kombinasyonu sonucu örgü enerjisi düşer ve bileşiğin erime noktası da azalır (Özdemir 2013).

Yapılarındaki azot atomlarından dolayı kazandıkları bazikliği ve yapılarına bağlanabilen uzun zincirli alkillerden dolayı kazandıkları hidrofobiklik özelliklerinden ötürü OSİS'ler metal taşınımında kullanılabilirler (Gibson 2009, Pham ve ark. 2010). OSİS'lerin hidrofobikliği iyon türlerinin kombinasyonu ile sonsuz bir şekilde değiştirilebilir. Bu açıdan bakıldığında İS'ler bir nevi maket oyuncaklara da benzetilebilir. Böylece bu tuzların metallerin karakterine bağlı olarak sentezlenmeleri ve bu amaçla laboratuvar ve sanayi düzeyli çalışmlarda kullanılması mümkün olabilecektir (Gibson 2009, Martinis ve ark. 2010).

İyonik sıvılar çok düşük buhar basıncı nedeniyle uçucu değildirler. Bu nedenle yüksek sıcaklıklarda kullanılsalar dahi atmosfere karışmazlar. Bu durum çevreye duyarlı çalışmalar için uygun ortamların hazırlanmasına olanak verir. Basitçe geri kazanım ve ayırma işlemleri İS'ler kullanılarak yapılabilir (Koldaş 2010, Koç 2019). İS'lerin bu özelliklerinin aynı zamanda metaloorganik sentez reaksiyonları için elverişli olduğu da söylenebilir.

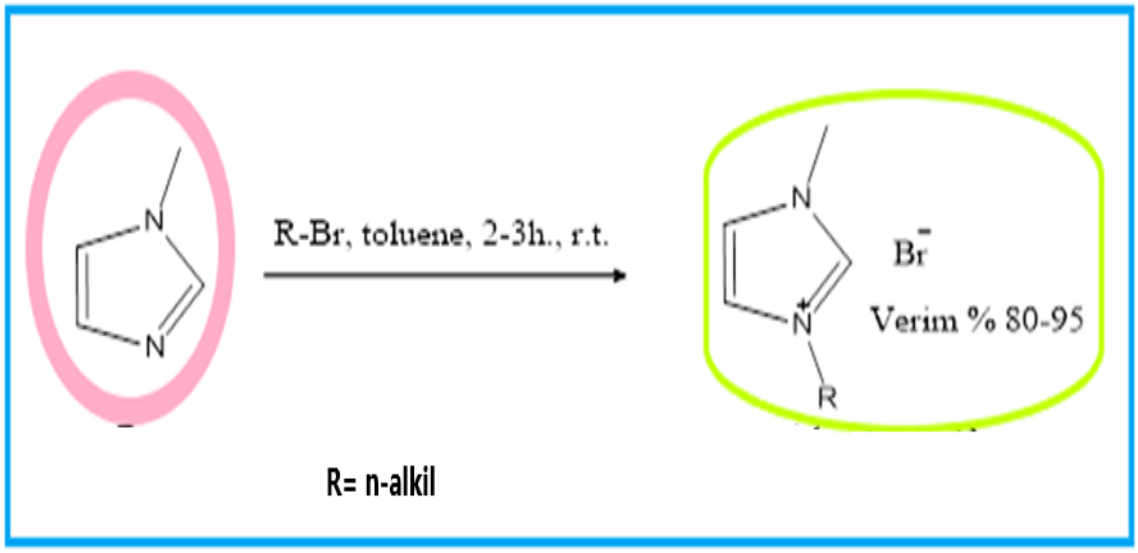
Moleküler açıdan düşünüldüğünde; İS'ler organik ve inorganik türlerin aynı gövdede beraber bulunduğu yapılardır. Bu demek oluyor ki İS'ler hem organik hem de inorganik bileşiklere karşı afiniteye dolayıyla da çözme isteğine sahiptirler. Bu nedenle İS'lerin su ve diğer çözgenlere göre çözücülükleri daha fazla olarak kabul edilmektedir (Mikami 2005). Akıcılığın düşük olması nedeniyle OSİS bulunan tepkime ortamlarında kinetik kontrolün yüksek olması organik maddeler ile karışmasına engel olur. Bu özellik OSİS'lerin faz oluşması temelli proseslerde kullanılmasına imkan verir. Bu durum katalitik tepkimeler açısından da önem arzeder. Ekstrakte edilecek madde organik çözücü ile iyonik sıvıdan alınarak katalizöründen arındırılır ve geri dönüşümle tekrar kullanılabilir (Dietz 2006, Zare ve ark. 2015). Tüm bu avantajların yanında, OSİS'ler önemsiz bazı dezavantajlara da sahiptir. İyonik sıvıların akıcılığı diğer çözücülere göre daha düşüktür. Kütle taşınımını zor kılan bu durum verimi düşürecek ve geri kazanım

maliyetini artıracaktır. OSİS'lerin kimyasal olarak farklı türleri değişik nem tutma özelliğine de sahiptir (Destegül 2011, Düğdü 2013). Bu önemsiz dezavantajlara rağmen OSİS'lere olan alaka hem akademik hem de endüstriyel olarak her geçen gün artmaktadır.

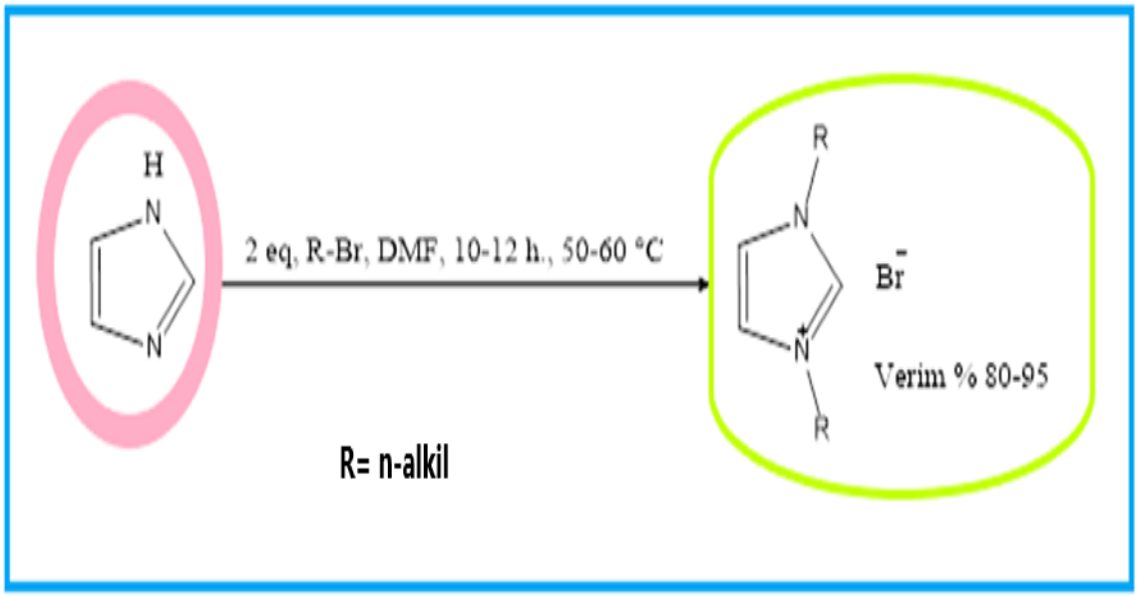
2.2.1 İmidazolyum tipi iyonik sıvıların sentez mekanizmaları

İmidazolyum türevi iyonik sıvılar iyonik sıvı ailesi içerisinde oldukça yaygın olarak sentezlenmekte ve kullanılmaktadırlar. İS'ler genelde alkil halojenürler ile N-Alkil imidazol bileşiklerinin uygun tepkime ortamında kenetlenme tipi reaksiyon mekanizması üzerinden sentezlenir. İyonik sıvıların çoğunluğu asidik protonsuz katyonlardan oluşur. İyonik sıvılar düşük simetrili özelliğe sahip organik bir yapı olan ve katyonu pozitif yüklü amonyum, fosfonyum, imidazolyum, piridinyum, pirazolyum, sülfonyum gibi azot, fosfor ve kükürt temelli organik katyonlardan oluşur. İnorganik veya organik bileşiklerin negatif yüklü formları ise iyonik sıvıların anyon gruplarını oluşturur (Koldaş 2010, Düğdü 2013).

Oda sıcaklığında sıvı olan iyonik sıvılar (OSİS) ve erime noktası 100^{o}C'nin altında olan iyonik bileşiklere ise iyonik sıvı (İS) denir. İmidazolyum tuzları farklı formlarda olabilmektedirler. Simetrik veya asimetrik tuz sentezleme süreçleri kullanılan yöntemlere bağlıdır. Genel olarak N-metil imidazol veya 1H-imidazolden çıkılarak, alkil bromür kullanılarak imidazolyum tuzu sentezlenir. Ancak simetrik ve asimetrik imidazolyum tuzlarının sentezinde deneysel farklılıklar vardır. Asimetrik imidazolyum tuzlarının sentezi tek basamakta gerçekleşir. Simetrik imidazolyum türevleri ise NaOH ile bir bazın imidazol bileşiğindeki asidik H ile etkileştirilmesi ve sonrasında alkil halojenür ile 2,0 eq oranda reaksiyona sokulması ile gerçekleşir. Bu reaksiyonların genel mekanizmaları aşağıda Şekil 2.2 ve Şekil 2.3'de verilmiştir (Malhotra 2007, Zolfigol ve ark. 2013, Turgut ve ark. 2017).

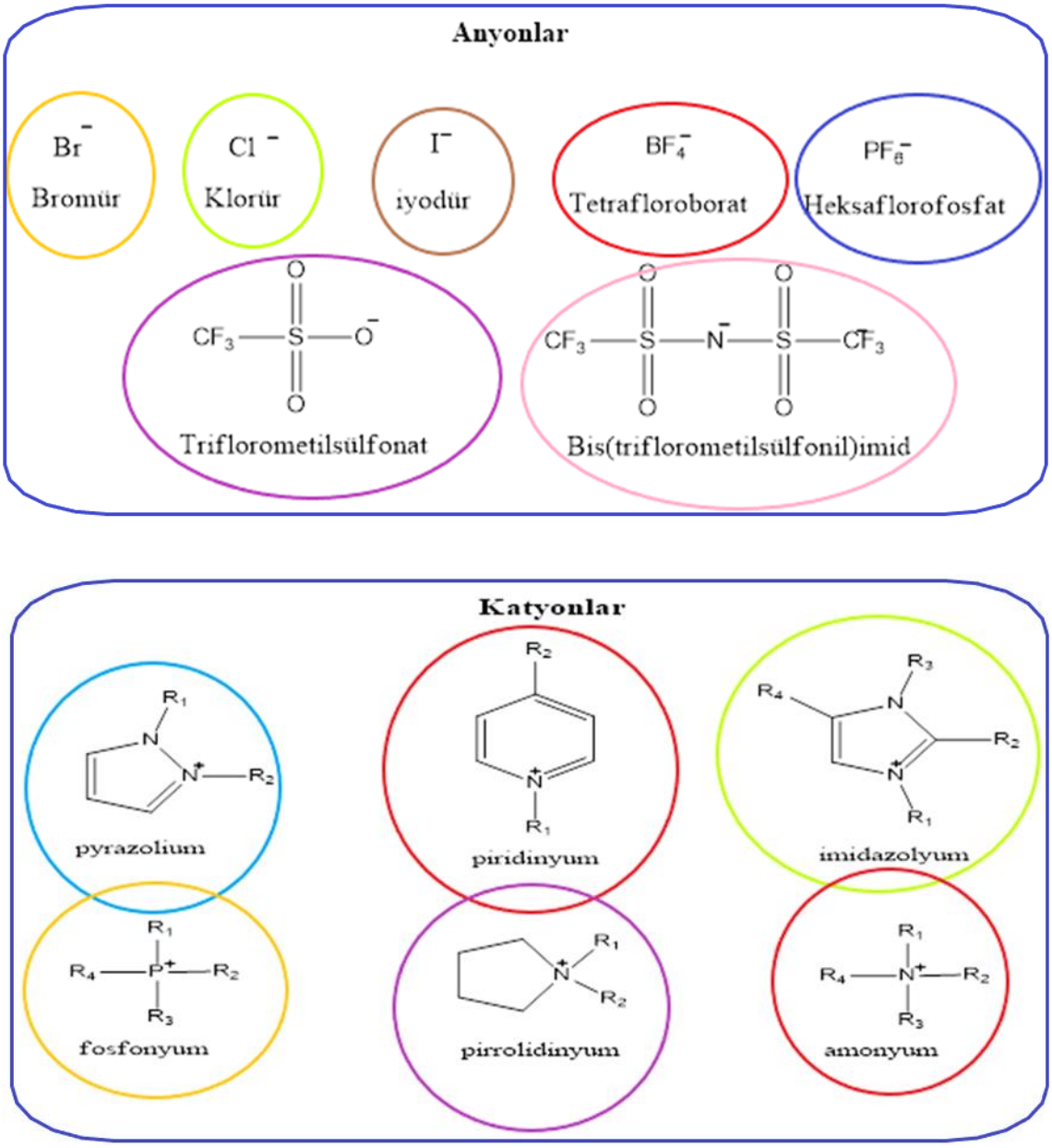


Şekil 2.2 Asimetrik imidazolyum tuzu için sentez mekanizması (Koç 2019)



Şekil 2.3 Simetrik imidazolyum tuzu için sentez mekanizması (Kulkarni ve ark. 2007, Koç 2019)

Şekil 2.4'de gösterilen anyonik ve katyonik bileşikler genellikle iyonik sıvıların sentezlenmesinde kullanılır. Birçok organik ve inorganik bileşik de iyonik sıvı sentezinde kullanılarak daha geniş bir kullanım alanı oluşturulabilir (Kulkarni ve ark. 2007).



Şekil 2.4 OSİS'ler için anyonik ve katyonik bileşenler (Kulkarni ve ark. 2007, Koç 2019)

2.2.2 İyonik sıvıların genel kullanımı

İS'ler sahip oldukları üstün fizikokimyasal özellikler nedeniyle kullanım alanları genişlemektedir. Bu özellikler; buhar basıncındaki düşüklük, termal kararlılıktaki yükseklik, reaksiyon verimi ve hızı, arttırabilen seçimlilik ve geri kazanım ve kullanıma

uygunluktur. İS'lerin bu avantajları sayesinde sentezde, katalizde, nanokimyada, güneş pillerinde, metal kaplamada elektrolit olarak kullanılabilmektedirler. Ayrıca yağlayıcı ve plastikleştirici olarak mühendislikte, HPLC cihazında durgun faz olarak kimyada, matriks olarak kromotografide, biyokütle işlemede, ilaç salınımında, kozmetikte ve mumyalamada kullanımları yaygındır (Koldaş 2010).

İS'lerin kullanım alanlarına göre sınıflandırılmaları aşağıdaki gibidir:

Çözücüler: Organik sentez ve reaksiyon, koruma ve kataliz, ekstraksiyon ve ayırma
Elektrolitler: Li-ion piller, yakıt hücresi, kondansatör, biyoyakıt hücresi, güneş pili
Fonksiyonel malzemeler: Jel, sıvı kristal, polimer, eczacılık, hiporgolik sıvısı, membran

2.3 Membran Prosesleri

Membran genel olarak iki faz arasında ve iki fazda da çözünmeyen ve fazları birbirinden ayıran bariyerlerdir. Kullanım, yapı ve fonksiyon açısından membranlara farklı değerler kazandırılabilir. Membralar yarı geçirgenlik ve seçicilik özelliği taşımalıdır. Membran prosesleri özütleme, adsorpsiyon, damıtma, iyon değiştirme ve çöktürme gibi ayırma teknikleri yerine veya bu tekniklerle birlikte hibrit proses oluşturacak şekilde kullanılabilen bir ayırma prosesleri olarak literatürde kabul görmüşlerdir (Kaya 2014). Ayırma işlemi temelde membranın dış ortamında bulunan bileşenlerin kimyasal ya da fiziksel potansiyel farkları nedeniyle gerçekleşir.

Membran proseslerine kazandırılacak özellikler kullanım amacına veya membranın doğal ya da sentetik oluşuna göre farklılık gösterebilir. Doğal membranlar canlı hücrelerindeki membranlar olabileceği gibi selüloz gibi doğal polimerlerden üretilmiş membranlar da olabilirler. Sentetik membranlar ise organik veya inorganik olabilirler (Mulder 1991).

Membranlar kalın-ince, katı-sıvı veya homojen-heterojen gibi fiziksel yapılar gösterebilir. Transfer özelliği bakımından ise membran aktif-pasif nitelik taşıyabilir.

Aktif taşınımda hedef bileşeni çözelti ortamından yakalayıp taşıyacak bir ajan kullanılır. Pasif taşınımda ise taşınım basınç, sıcaklık ve/veya konsantrasyon farkları ile gerçekleşir (Mulder 1991, Kalidhasan ve ark. 2012).

Süzme, ters osmoz ve diyaliz gibi su saflaştırılma işlemlerinde filtrasyon tipi membranlar oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır (Chaudhury ve ark. 2016). Membran seçimi ayırma işleminde en önemli ana unsurdur. Membran kalınlığı kullanım amacına göre mikron ile milimetre ölçeği arasında değerler alabilir. Membran proseslerinin seçici geçirgen özellikleri istenilen türlerin geçişini sağlar (Mulder 1991).

Membranlar yapısal olarak katı ve sıvı, morfolojik olarak gözenekli veya gözeneksiz, uygulama alanlarına göre sıvı-sıvı, gaz-sıvı ayırma, pervaporasyon vb. taşıma şekillerine göre adsorpsiyon veya difüzyon ve polimer cinsine göre doğal veya sentetik olarak sınıflandırılabilir (Cheryan 1998).

Membran boyunca proseslerde kütle akışını basınç, derişim, sıcaklık ve potansiyel farkı sağlar (Mishra ve ark. 2014, Polat 2014, Rout ve Sarangi 2014).

Basınç farkına göre çalışan proseslerde; membranpor büyüklüğü esastır. Membran belli büyüklükte olan moleküllerin geçişine izin verirken, diğerleri membranda tutulurlar. Basınç sadece bu geçişi hızlandırır. Bu termo-osmoz olarak bilinir. Sıcaklık farkında, fazlar arası sıcaklık ayarlanarak yüksek sıcaklıktan düşük sıcaklığa bir ısı akısı oluşurken, beraberinde kütle akısını da sağlanır. Doğada tüm oluşumlar yüksek kimyasal potansiyelden düşük olana doğrudur (Kaya 2008, Zeytuni 2014).

Membranlarkullanım amacı ve doğasına göre katı veya sıvı olabilir. Membran uygulamaları çeşitli faz karışımlarının saflaştılması işlemlerinde kullanılır. Kimyasal tepkimelerde katalizör de olabilirler. Membran prosesleri klasik ayırma yöntemlerine göre, tesis alanı, insan gücü, zaman ve ekonomik olarak avantajlar sunmaktadır. Tasarruf sağlanmak amacıyla membran prosesleri sürekli geliştirilmektedir. Tablo 2.2'de bazı membran prosesleri, kullanım alanları ve tercihli itici kuvvetin ne olduğu

gösterilmektedir (Koç 2019). Tablo 2.3'de ise membran tipleri ve ayırmadaki rolü verilmiştir.

Tablo 2.2 Ayırma potansiyeline göre membran prosesleri (Koç 2019)

Membran Prosesine Göre	Ayırma Potansiyeline Göre	İtici Kuvvete Göre	Tercihen geçen bileşenler
Ters Osmoz	Sulu düşük MW çözeltiler, sulu organik çözeltier	Basınç farkı ≤ 100 bar	Çözücü
Mikrofiltrasyon	Emülsiyonlar, süspansiyonlar	Basınç farkı≤5 bar	Sürekli faz
Ultrafiltrasyon	Emülsiyonlar, makromoleküler çözeltiler	Basınç farkı ≤ 10 bar	Çözücü
Gaz Geçirgenliği	Gaz ve gaz-buhar karışımları	Basınç farkı 80 bar	Tercihen geçen bileşenler
Pervaporasyon	Organik ve su-organik karışımları	Kısmi basınç farkı	Tercihen geçen bileşenler
Elektrodiyaliz	Sulu çözeltiler	Elektrik alanı	Çözünen iyonlar
Osmoz	Sulu çözeltiler	Konsantrasyon farkı	Çözünenler veya iyonlar
Diyaliz	Sulu çözeltiler	Konsantrasyon farkı	Çözünen iyonlar
Sıvı Membranlar	Sulu çözeltilerde metal iyonları	Konsantrasyon farkı	Çözünenler veya iyonlar

Tablo 2.3 Membranlarda tip ve proses ilişkisi (Koç 2019)

Membran Prosesi	Membran Tipi	Membranın Rolü
Ultrafiltrasyon	Mikrogözenekli	Makromoleküler çözeltilerde deriştirme, meyve sularının arıtma
Mikrofiltrasyon	Gözenekli	Süspansiyonlarda ayrılma, antibiyotiklerin saflaştırma
Nanofiltrasyon	Mikrogözenekli	Orta Mw sahip çözeltilerde deriştirme, fraksiyonlarına ayırma ve saflaştırma, atık sulardan ağır metalleri uzaklaştırma, suda demineralizasyon
Membran destilasyonu	Mikrogözenekli	Çözeltilerde deriştirme ve tuz giderme, endüstriyel atıklardan HCI elde etme
Gaz ayırma	Gözenekli, gözeneksiz	Gazlarda ayırma, biyogazdan metanı toplama, havadan azot elde etme, metandan karbondioksiti ayırma
Elektrodiyaliz	Gözeneksiz, iyon değiştirici	Çözeltilerden iyonları veya organikleri ayrıştırma, deniz suyundan saf su etme, peynir altı sularının demineralizasyonu, ultra saf su üretimi
Ters osmoz	Gözeneksiz	Düşük mol ağırlığına sahip kolloidal maddelerin deriştirme, atık sularda temizleme,
Diyaliz	Mikrogözenekli, gözenekli	Mikromoleküler çözelti ve süspansiyonun düşük mol ağırlıklı maddelerden ayırma, sülfürik asitten nikel sülfatı ayırma

Pervaporasyon	Gözeneksiz	Sıvı karışımların ayırma, alkol-su karışımının dehidratasyonu
Sıvı membran prosesi	Gözeneksiz	Sıvı karışımlardan iyonları ayırma, gaz karışımlarının ayırma, sıvı karışımların ayırma, atık sulardan fenol, krezol, alkali metal ve ağır metal iyonlarının giderme
Membran elektrolizi	Mikrogözenekli, gözeneksiz	Klor-alkali prosesleri

Tablo 2.4'de ise bazı membranların elde yöntemleri, temel yapı maddeleri ve uygulama alanları görülmektedir.

Tablo 2.4 Sentetik membran türlerinde bazı teknik özellikler (Nath 2008).

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

2.3.1 Sıvı membranlar

Sıvı membranlar (SM)'ler seyreltik çözeltilerde farklılık gösteren maddeleri ayırmada kullanılabilen etkin yöntemlerdir. SM'lerle ilgili ilk adımlar 1902 yılında Nernst ve Riesefelt tarafından atılmıştır. 1980'li yıllardan sonra ise SM prosesleri metal ekstraksiyonu ve hidrokarbon ayrılmasında kullanılmıştır (Ho ve Li 1981, Li ve ark. 1983).

SM prosesleri açıklanacak olursa; homojen ve birbiri içerisinde tamamen karışabilen sıvı fazların besleme (verici) (B) ve sıyırma (alıcı) (S) fazları arasına bu fazlarla karışmayan ve bu sıvılarda pratik olarak çözünmeyen üçüncü bir sıvı membran (M) faz ile ayrılarak istenilen maddenin taşınması prensibine dayanır (Gefvert 1989).

Bazı durumlar dışında besleme ve sıyırma fazları sulu çözeltilerden oluşmaktadır. Termodinamik şartlar sağlandığında hedef bileşenler besleme fazından ekstrakte edilerek membran sıvısı içine geçmeye başlar. Uygun şartlar tekrar sağlandığında ise ters taşınım başlayarak hedef bileşen bu sefer sıyırma fazına alınmış olur ve toplanır (Puvvada 1999, Eyupoglu ve ark. 2015).

SM sisteminde gerekli şartlar sağlandığında madde taşınımı ve seçiciliği de aynı oranda artar. Bu şartlar: besleme ve sıyırma fazı türü ve derişimleri, sıcaklık, karıştırma hızı, taşıyıcı cinsi ve konsantrasyonu, ph'ıdır. Sıvı membranlar, çözünmez, bozunmaz ve zararsız olmalıdır. Bu nedenle özel taşıyıcıların sentezlenmesine ihtiyaç vardır (Yang ve ark. 2015, Sulaiman ve ark. 2019).

Endüstride ve bilimde bir karışımdan hedeflenen bileşenin çekilmesi oldukça önemlidir. SM kullanılarak atık sudan metalin geri kazanımı ve ayrılması oldukça günceldir (EYİCE 2013).

SM proseslerinin avantajları şunlardır (Eyupoglu ve Kumbasar 2015).

- Yüksek ayırma faktörleri vardır.

- Daha genişyüzey alanına katı membranlara göre sahiptirler.
- Kontrollümembranfaz proseslerinde kullanılabilirler.
- Değişik derişimlerde ayırma ve zenginleştirme yetenekleri vardır.
- Pahalı ekstraktantkullanım gereklilikleri yoktur.
- Sürekli ayırma işlemlerine uygundurlar.
- Yüksek besleme hacim oranı ile çalışabilme olasılığı sunarlar.
- Kapasite artırımı veya azaltımına dönük ölçeklendirme kolaylığı sağlarlar.
- Düşük sermaye ve işletme maliyetine sahiptirler.

SM'ler genellikle gözeneksiz ve çözünebilir sıvı niteliğindedir. Membran içerisinde çözünen madde difüzlenerek diğer ara yüzeyde ekstraksiyon işleminin tersi bir proses ile ayırma işlemi tamamlanır.

Hazırlanış ve işleyiş şekillerine göre sıvı membranlar dört çeşittir (Saf 2010, Koç 2019).

- Bulk (yığın) tipi sıvı membran (BSM)
- Emülsiyon tipi sıvı membran (ESM)
- Destekli sıvı membran (DSM)
- Polimer içerikli membranlar (PİM)

SM teknolojileri derişik olmayan suların saflaştırma işlemleri için oldukça elverişlidir. SM'ler ağır metallerin gideriminde, değerli olanların geri kazanılmasında ve organik bileşiklerin uzaklaştırılmasında kullanılabilir. Biyolojide enzim reaktörleri geliştirmede ve fermente ürünlerin (etanol, propanol, bütanol vb.) geri kazanımında kullanılır. Ancak çalışmalarda endüstriyel boyut, yeterli çalışma şartlarının sağlanması ve sürdürülebilirlik göz önünde bulundurulmalıdır (Kaya 2014).

2.4. Boru tipi polimer içerikli membranların (BTPİM) bileşenleri ve bazı özellikleri

Büyük ölçekli endüstri sahalarında yüksek performans ve stabilite için metal ekstraksiyon prosesleri sıvı membran uygulamalarının kullanımını sağlamak amacıyla

önemli çalışmalar yapılmaktadır. PİM'ler fiziksel olarak ince esnek ve kararlı yapıdadır. PİM bileşenleri uygun bir çözücüde çözülür düz bir yüzeye dökülür çözücü buharlaştırılınca elde edilir.

Baz polimer, plastikleştirici ve ekstrakte edilecek maddenin taşınımını gerçekleştirecek taşıyıcı (ekstraktant) içeren çözelti sayesinde ince film haline getirilir PİM içerisine ek olarak kompozit bir yapı oluşturma amacıyla inorganik yapıda olan (pomza, zeolit, aktif karbon vs.) bileşenlerin eklenmesiyle oluşacak olan membran polimer içerikli asimetrik kompozit membranlar (PIAKM) olarak nitelendirilir (Kaya 2008, Saf 2010).

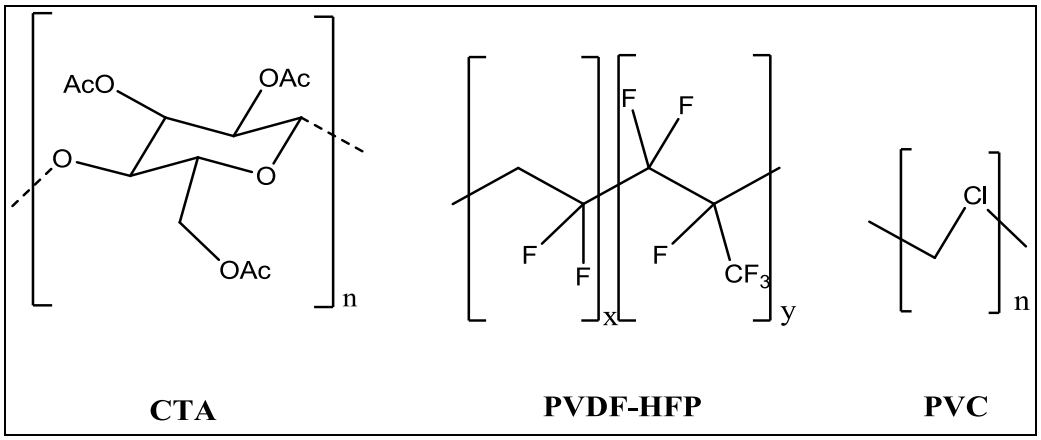
Hedeflenen metalin membrandan geçişi, prosesin membran morfolojisinin gözenek yapısının artmasıyla doğrudan alakalıdır. Gözenek artışı yüzey alanını aynı oranda artıracağından ekstraktantın besleme fazı ile daha çok etkileşir ve membran stabilitesi böylece artmış olur. Pomza taşı yapısal olarak çok sayıda mikro ve makro gözenekler içerir. Aynı zamanda pomzanın gözenekli yapısı absorblama özelliğini de sağlar. Membranların ince bir film tabakası şeklinde oluşu sıyırma fazının kuvvetli bazı ile etkileşiminde deformasyon olayına da neden olur. Bu durum proseslerde membranın tekrar kullanılabilik performansını olumsuz etkileyecektir. Pomza içeren membran, daha stabil bir bariyer olarak kullanıldığında mukavemeti arttırır. Kurulacak endüstri prosesinin maliyetini azaltmak ve kullanım stabilitesi ve ömrünü de arttırmak çalışmamızda birinci hedefi oluşturur. Ülkemizde yüksek rezerve sahip pomza minerali bu hedefler doğrultusunda kullanılan önemli bir materyaldir.

İki veya daha fazla maddenin veya malzemenin birleştirilmesi ya da belirli bir düzende karıştırılması işlemleriyle oluşturulmuş karışımlara kompozit denir. Kompozit malzeme eldesinde asıl amaç istenilen özelliklerde bir malzeme elde etmek için, maddelerin güçlü özelliklerini bir karışımda toplayıp, hepsinin belirgin özelliklerini aynı anda bir bileşende birleştirmektir (Tiwari ve ark. 2016). Kompozit yapıyı oluştururken farklı kimyasal ve fiziksel malzemeler birbiri ile makro boyutta çözünmemelidir. Örneğin beton; çimento, çakıl, su ve kumdan hazırlanmış bir kompozit malzemedir. Kompozit maddeyi oluşturan malzemeler arasında öncül kimyasal etkileşimler var olmaz. Polimer-metal, polimer-seramik gibi çeşitli kompozit sistemleri yanında polimer-polimer

kompozitleri de kolayca hazırlanabilir. Polimerik kompozitler kendi içlerinde lif katkılı kompozitler, nanokompozitler, karışımlar ve iç içe geçmiş ağ yapılı kompozitler olarak gruplandırılır (Kabaş 2007). Membranımızın kompozit yapıda olmasını sağlamak için membran bileşenlerine kazanılmak istenen özeliklere göre pomza ilave edilir. Bu yapının daha iyi anlaşılabilmesi için kompozit membran tanımlamasını kullanabilir.

2.4.2 Baz polimerler

Polimerler, membranların mekanik direncini artırmak ve mekanik bütünlük sağlamak amacıyla kullanımı her geçen gün artan materyallerdir. Endüstride katı polimer çeşitleri yaygın olarak kullanılırken PİM'ler genelde polivinil klorür (PVC), polivinildendiflorit-hekzafloropropilen (PVDF-co-HFP) ve selüloz triasetat (CTA) gibi polimerler içerir. Yüksek moleküler kuvvetler, solün çözgen içinde buharlaşması, membran esnekliği polimer liflerinin difüzyonu üzerinde etkilidir (Kaya 2014). Uygun çözücülerde çözünen polimerlerden çözgen buharlaştırılırsa membran elde edilir. Bazı polimerlerinin moleküler yapısı Şekil 2.5'de verilmiştir (Nghiem ve ark. 2006).



Şekil 2.5 PVDF-co-HFP, CTA ve PVC polimerlerinin moleküler yapısı (Nghiem ve ark. 2006)

Zincirleri arasında çapraz bağlanmaların olmadığı doğrusal zincirlerden oluşan polimerler, PİM'lerde destek maddesi olarak kullanılır. Termoplastik yapılı membranlarda, membranın mekanik direnç ölçüsünü moleküller arası kuvvetinin kombinasyonu verir (Xing ve ark. 2011, Kaya 2014). Membran üzerindeki mekanik

direnç ve performans etkisine kullanılan polimerin molekül ağırlığının (MW) ve bu polimerin kritik bağlanma molekül ağırlığı (MWc) değerleri ihmal edilebilir düzeyde olduğu deneysel olarak tespit edilmiştir (Emre 2000).

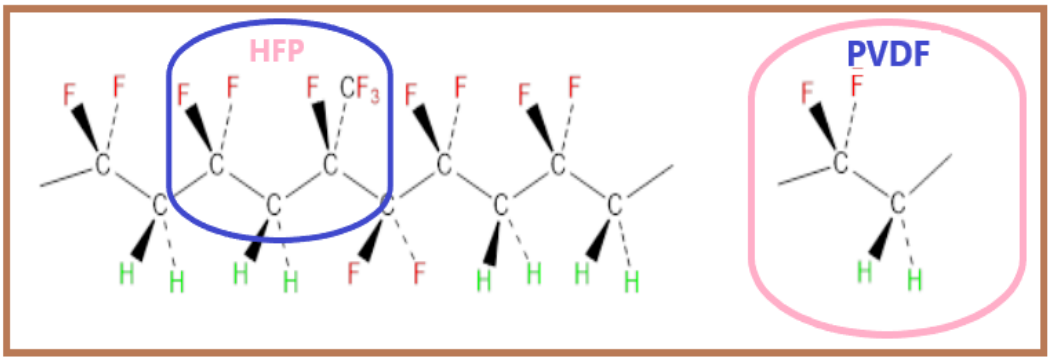
Polimerler membranlara mekanik destek sağlarken, kütlesel özellikleri metal geçişini olumlu yönde etkiler. Kütlesel özellikleri belli fiziksel parametrelere dayanır ve tahmin etmek oldukça zordur. Fakat camsı geçiş sıcaklığı (Tg) ve kristal polimerler için erime sıcaklığı (Te) saf polimerin mikrokimyasal karakteri ve esnekliği amorf yapıdaki polimerler hakkında bize karakteristik bilgiler verir. Bir termoplastik polimerde birlikte var olduğunu düşünülen amorf ve kristal etkilerin belirlenmesi gereklidir (Onaç 2013). Tg'nin altındaki ortamda; membran camsı ve normalden sert olduğundan polimer yapısındaki zincirinin konformasyonunu değiştirmek zorlaşır (de San Miguel ve ark. 2011). Sözü geçen şartlarla üretilen membranın prosesdeki metal taşınım yeteneği zorlaşacağından, Tg değerini düşürmek ve daha esnek membran elde etmek için plastikleştirici kullanılır. Zaten plastikleştirici olmadan saf bir polimerin T_g ve T_e değerleri genelde çok yüksektir (Polat 2014). Konunun anlaşılabilmesi için PIM' de kullanılan bazı polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı (Tg), erime sıcaklığı (Te) ve molekül ağırlığı değerleri Tablo 2.5' da verilmiştir.

Tablo 2.5 PIM' de kullanılan bazı polimerlerin fiziksel özellikleri (Onaç 2013)

Polimer	PIM'de kullanılan molekül ağırlığı (kDa) (MW)	Kritik Molekül Agırlıgı (MWc)	Tg (C^o)	Te (C^o)
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	-

2.4.3 PVDF ve PVDF-co-HFP polimerinin kimyasal yapıları ve özellikleri

İnert kalabilme özelliği yüksek olması nedeniyle özel bir termoplastik floropolimerler PVDF (polivinilidenflorit veya poliviniliden diflorit) ve PVDF-co-HFP (polivinilden diflorit-hexafloro propilen)'dir. PVDF, vinileden diflorid"in polimerizasyonu sonucu elde edilir (Ameduri 2012). PVDF ve PVDF-co-HFP polimerlerinin moleküler yapıları şekil 2.6 da verilmiştir.



Şekil 2.6 PVDF-co-HFP ve PVDF polimerlerinin yapısı (Zeytuni 2014)

Düşük camsı geçiş sıcaklığına (Tg:-35ºC) sahip PVDF-co-HFP ve PVDF polimerleri (115 ºC -175 ºC) aralığında geniş bir ergime sıcaklığına sahiptir.

Bu polimerlerin bazı genel özellikleri aşağıda sıralanmıştır;

1) Kimyasal dirençleri birçok çözücüye karşı yüksektir.
2) Eskime potansiyelleri üst seviyededir.
3) Yüksek sıcaklıkta sürekli kullanım sunarlar.
4) Mekanik mukavemet ve sağlamlıkları mükemmeldir.
5) Çoğu gaz ve sıvılara düşük geçirgenlik sunarlar.
6) UV ve nukleer radyasyonlara karşı dirençlidirler.
7) Eriyik halde kolayca işlenebilirler.
8) Isı ve aşınma dirençleri çok iyidir.
9) Sert ve esnek türleri vardır.

2.4.4 Taşıyıcılar

PİM proseslerinde gerçekleşen metal taşınımı, taşınması hedeflenen metal iyonuna bağlanabilme özelliğine sahip (diğer metallerden ve bileşiklerden farklı bir kompleks oluşturması), bir taşıyıcı (ekstraktant) ile yapılır. Bu durum hedef metalin ajanı olarak kabul etmemizde büyük rol oynar. Membran içerisinde homojen dağılım gösteren membran arayüzleri arasında metal iyonlarını, proseslerde kullanılan ajanlar taşırlar. Kullanılan ekstraktantın hedeflenen metale karşı karışımdaki diğer metallerden ve bileşiklerden farklı bir kompleks oluşturması, hedef metalin ajanı olarak kabul etmemizde büyük etkendir. Proseslerde kullanılan ajanlar membran içerisinde homojen dağılım göstererek membran arayüzleri arasında metal iyonlarını taşırlar (Fortuny ve ark. 2014). PİM'lerde kullanılılan ekstraktantlar asidik, bazik, nötral olarak sınıflandırılabilir (He ve ark. 2007).

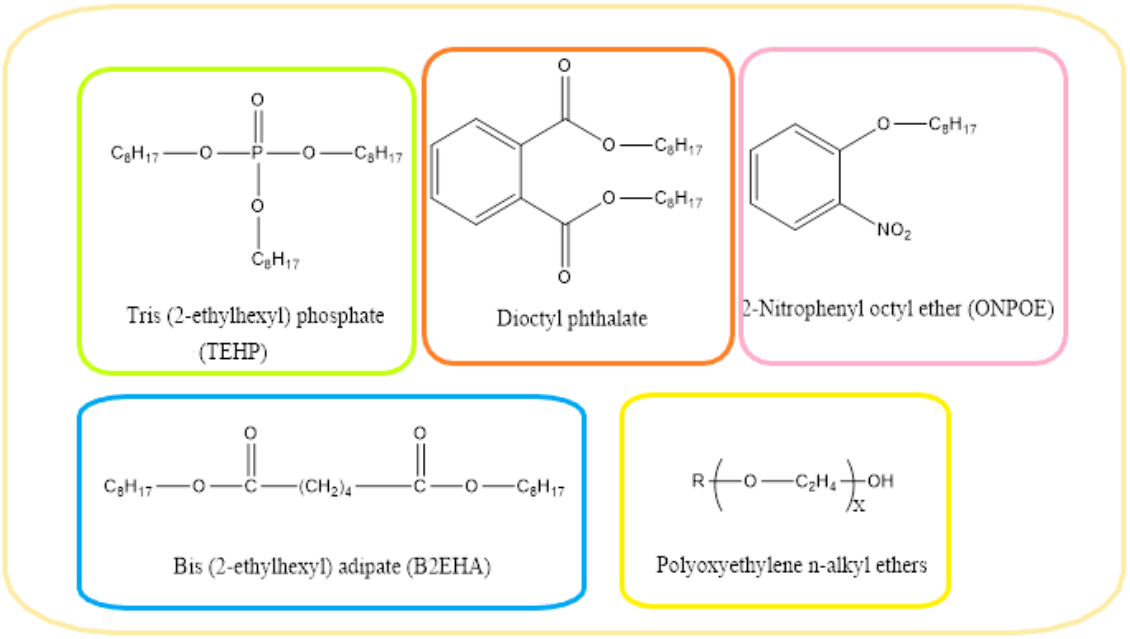
PİM kullanıldığında metal taşınımı proseslerde besleme ve sıyırma çözeltilerinde oluşan reaksiyonlar ekstraktantın membrana ihtiva edilmesiyle gerçekleşir. Benzer şekilde solvent ekstraksiyon yönteminde ise ekstrantın sıyrma fazında da ihtiva edilmesiyle olur (Yıldız 2014). Burada hedeflenen ana unsur ekstraksiyon verimi ve optimum akı değerlerini bariyer olarak kullanılan membran ile ayarlamaktır.

Proseslerde kullanılan ekstraktantın hedef metalle yapacağı kompleksin taşınımını ekstrantın yapısı belirleyeceğinden proseslerdeki membranlarda hedef metalin seçiciliği önemli bir faktördür (Yang ve ark. 2015). Farklı taşıyıcıların farklı molekülleri yapısal olarak hedef bileşiğin yapısına göre düzenlenebilir (Kozlowski ve Walkowiak 2004). Bazik ve nötr ekstraktantların genelde metallere karşı olan düşük seçicilikleri pH kontrolü ile sağlanabilir (Aguilar ve ark. 2001, Ulewicz ve ark. 2003). Taşıyıcılarda şelatlaştırıcı kullanılan PİM'ler ile taşıyıcılar metal iyonları ile spesifik ve konformasyonel olarak etkileştiklerinden seçicilik özellikleri çok daha iyidir (de Gyves ve ark. 2006). Aynı zamanda diğer metal iyonlarının membran içerisindeki geçişi yok sayılabilir (Aguilar ve ark. 2001).

2.4.5. Plastikleştiriciler

PİM'lerde polimer molekül zincirleri birbirleri arasında zayıf ve belli belirsiz Van der Waals kuvveti diğerlerine nazaran çok daha fazla bulunur. Aynı zamanda molekülün polar merkezlerinde oluşan polar etkileşimler oldukça kuvvetlidir (Sears ve Darby 1982). Plastikleştirici membran yapısında bulunan polimer moleküllerinin arasına yerleşerek polar grupları birbirinden uzaklaştırıp nötralize etmesiyle PİM'lere bu güçlü çekim kuvvetinin azaltması şeklinde katkı sağlar. Eğer PİM'ler üretilirken içeriğinde plastikleştirici olmayan membranlarda, nötralizasyon gerçekleşmeyeceğinden membran sert bir yapıda olacaktır. Bu durum membranın kırılganlığına, dayanıklılığına , metal transportuna ve akısına olumsuz etki yapacaktır. (Sears ve Darby 1982, Kaya 2014).

Plastikleştiriciler özellikleri bakımından oldukça çeşitliliğe sahip olmalarına karşın, deneysel olarak 2-nitrofenil oktil eter (ONPOE) ve 2-nitrofenil pentil eter (NPPE) PİM çalışmalarında büyük oranda başarılı sonuçlar vermiştir. Genellikle PIM çalışmalarında kullanılan güncel birkaç plastikleştirici türüne ait molekül yapıları Şekil 2.7'de gösterilmiştir (Nghiem ve ark. 2006).



Şekil 2.7 Bazı plastikleştiricilerin molekül yapıları (Nghiem ve ark. 2006)

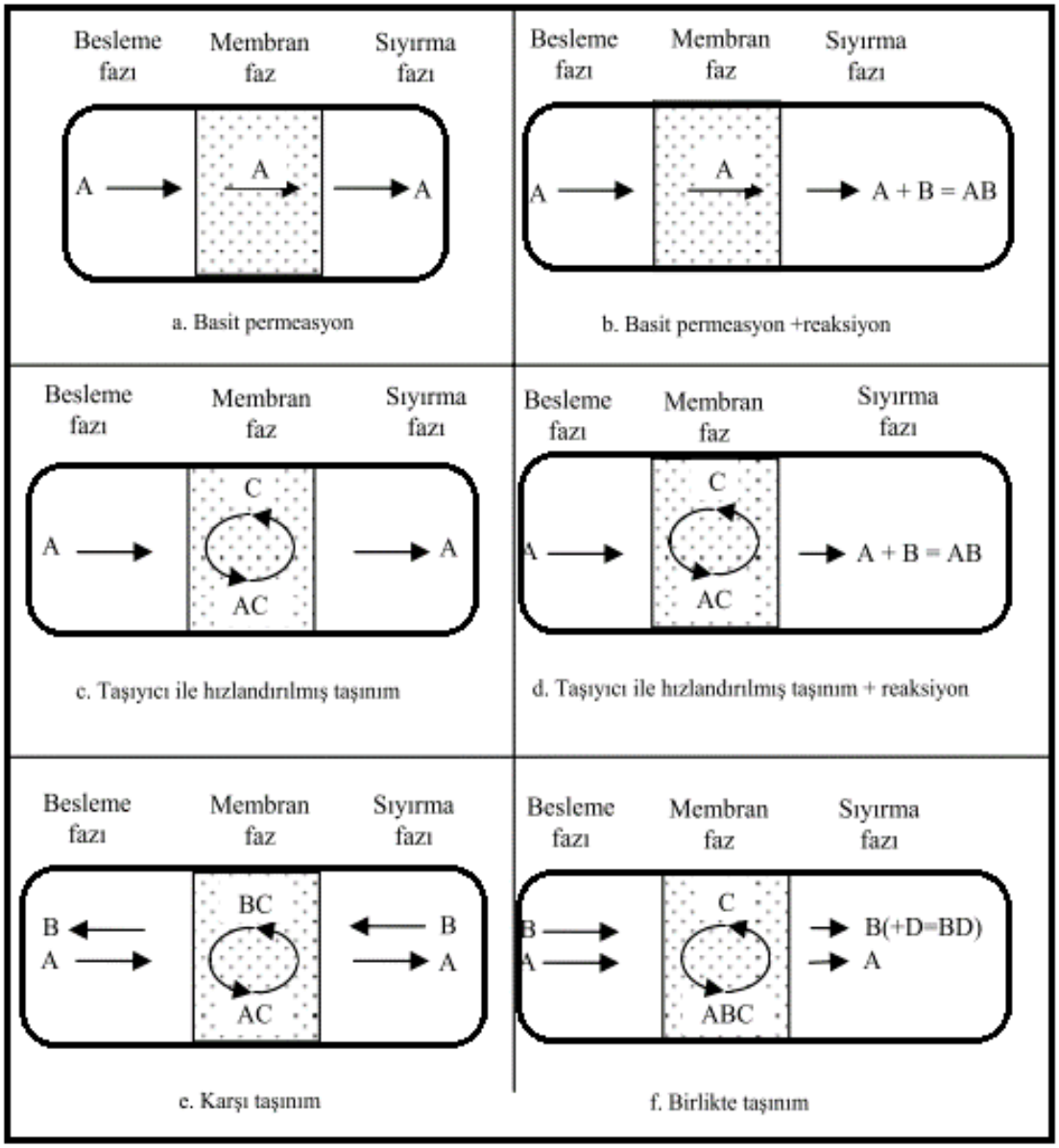
Şekil 2.7'deki plastikleştiriciler genellikle bir veya daha fazla polar gruba sahip hidrofobik alkil uçları olan organik bileşiklerdir. Alkil zincirlerinin uzunluğunun artması, plastikleştiricinin daha hidrofobik ve viskoz olması anlamına gelmektedir (Erythropel ve ark. 2013). Tersine olarak, polar grup sayısındaki artış plastikleştiricinin viskozitesinin düşmesine ve hidrofilikliğin ise artmasına neden olur (Sugiura 1992). Plaştikleştiricinin membran performansına etkisinden aşağıda bahsedilmiştir (Nghiem ve ark. 2006).

Membran morfolojisini plastikleştirici konsantrasyonu önemli derecede etkiler. Plastikleştirici içermeyen ya da düşük miktarlarda içeren membranların fiziksel mukavemetinin sert ve kırılgan yapılı olması nedeniyle proseslerde uygulanabilmesini oldukça zorlaştırır. Plastikleştirici dozajı optimum mukavemet için plastikleştiricinin türüne ve membran polimerine bağlıdır. Gereğinden fazla konsantrasyonda plastikleştirici içeren membranlarda da aynı dezavantajlar görülmektedir. Belirtilen dezavantajların görülmemesi ve en uygun konsantrasyon belirlenmesi için polimerlerin polar uçlarını nötürleyecek veya maskeleyecek kadar plastikleştirici kullanımı uygundur. Aksi halde membran morfolojisinde ek bir bariyer oluşumu görülebilir. Bu nedenlerle prosesin verimliliğinin optimum şartlarla artması için, plastikleştirici türüne ve membran polimerine bağlı olarak optimum bir miktar deneysel belirlenip kullanılmalıdır (Yıldız 2014, Koç 2019).

2.5 Membran Proseslerinde Kütle Taşınım Mekanizmaları

Taşınımı istenen bileşenin, öncelikle bir taşıyıcı ajan yardımıyla ve difüzyon kuvvetiyle birlikte geçişinin varlığının bilgisine sahip olunmalıdır. Şekil 2.8'de membran teknolojilerinde taşıma mekanizmalarının genel çeşitlerinin gösterimi verilmektedir. Şekil 2.8'de (a) ve (b) gösterilen mekanizma da difüzyon etkisiyle gerçekleşen taşınım gösterilmektedir. Besleme fazındaki taşınımı hedeflenen bileşen difüzyon etkisiyle sıyırma fazına geçer. Başlangıçta sıyırma fazında sıfır konsantrasyonda madde varken, taşınım gerçekleştikçe besleme fazından sıyırma fazına geçen maddeyle fazlar arası konsantrasyon farkı ortadan kalkarak eşitlenir.

Konsantrasyonlar eşitlenince difüzyon etkisi de bitecek ve taşınım sonlanacaktır. Difüzyon etkisinin sebebi fazlar arasındaki konsantrasyon farkıdır (Nghiem ve ark. 2006). Bu sebeple şekil 2.8 (a)'da temsil edilen görseldeki taşınım mekanizması irdelendiğinde besleme fazında geri kazanımı hedeflenen maddelerin konsantre halde sıyırma fazına gelmesi verimli olmayacaktır. Şekil 2.8 (b)'de gösterilen besleme fazında bulunan A maddesi membran tarafından seçici olarak çözüldüğünden bulunduğu fazdan ekstrakte edilir. B maddesini ihtiva eden sıyırma fazı ise A maddesinin bütün moleküllerini aynı zamanda AB bileşiği olarak tersinmez bir şekilde bağlar ve membran fazında çözünmez. Bu yöntem ile zayıf organik asitler, bazlar, fenoller, aminler taşınabilir ve konsantre hale getirilebilir. Şekil 2.8 (c) ve (d)'de gerçekleşen taşınım ise membran içeriğinde bulunan bir ekstraktant ile gerçekleşir. Gerçekleşen bu taşınım belirtilen diğer mekanizmalara göre daha hedef bileşene yönelik seçicidir. Şekil 2.8'de (e) gösterilen mekanizma ise karşı taşınım mekanizmasını belirtir. Genellikle sulu çözeltilerden metal iyonlarının karşı taşınım iyonlarıyla yer değiştirerek giderimi işlemlerinde kullanılmaktadır. Şekil 2.8 (f)'de gösterilen birlikte-taşınım mekanizmasında ise besleme fazının ihtiva ettiği iki bileşen eş zamanlı olarak taşınır ve membran içerisinde itici kuvvetin korunabilmesi için sıyırma fazında bulunan bileşenlerden biri bu fazdaki reaktifle reaksiyona girer (Gürel ve Büyükgüngör 2006).



Şekil 2.8 Sıvı membran taşınım mekanizmaları (Gürel ve Büyükgüngör 2006).

2.5.1 Membranda Taşınımın Fick'in Difüzyon Yasaları ile Açıklanması

Bir konumdan başka bir konuma taşınan madde miktarının zaman ve alana bölünmesi neticesinde belirlenen kütle akısı (kütle taşınımı) olarak da nitelendirilir ve (J) ile ifade edilir. Elde edilen J değeri bir saniye de bir $m^{2'}$den bir fazdan diğer faza ne kadar madde geçişi olduğunu temsil eder. SI'daki birimi ise (mol m^{-2} s^{-1}) olarak taşınan madde miktarını temsil etmektedir. Membran proseslerinde gerçekleştirilen taşınım deneyleri sonucu elde edilen veriler irdelendiğinde akının taşınım parametrelerinden

bazılarının birinci türevi ile doğru orantılı olduğu tespit edilmiştir. Madde akısının konsantrasyon gradyanı ile doğru orantılı olması birinci Fick yasası olarak adlandırılır. Konsantrasyon değişiminin olmaması (dC/dx=0) net bir akının yokluğunu ifade eder (Atkins 1998).

$$J \propto \frac{dC}{dx} \tag{2.1}$$

Eşitlik 2.1'de verilen orantıyı negatif difüzyon katsayısı (–D) ile çarparsak Eşitlik 2.2 elde edilir;

$$J = -D\frac{dC}{dx} \tag{2.2}$$

Difüzyon katsayısı olarak bilinen sabitin birimi saniye başına düşen metrekaredir yani bir saniyede birim alandan geçişi ifade eder (m^{-2} s^{-1}). J değeri difüzyon katsayısına bağlıdır ve pozitif olması pozitif x'e göre (ileri yönde) bir akıyı, J'nin negatif olması ise x'e göre negatif (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 olarak difüzyon katsaytısı –D olarak alınmıştır (Atkins 1998).

A kesit alanlı bir 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 buna göre (JAdt) olacaktır. Yüksek konsantrasyondan düşük konsantrasyona akıştan dolayı geçen zaman içerisindeki molar artış hızı eşitlik 2.3' de eşitlik 2.1 ve 2.2 kullanılarak ifade edilebilir (Atkins 1998);

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{JAdt}{Aldt} = \frac{J}{l} \tag{2.3}$$

Konsantrasyonu yüksek olan bir noktadan düşük olan bir noktaya doğru maddenin akışından dolayı belirlenen dilim içerisindeki (Al hacimli dilim) molar artış hızı; eşitlik 2.4 de verilmektedir.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{J\prime Adt}{Aldt} = -\frac{J\prime}{l} \quad (2.4)$$

Buradaki J' yüksek konsantrasyondan düşük konsantrasyona madde akısını temsil etmektedir. Molar derişim artış hızındaki net değişim ise aşağıdaki eşitlik 2.5'de ifade edilebilir;

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{J-J\prime}{l} \quad (2.5)$$

Fick'in birinci yasası mevcut denklemlere uyarlanarak eşitlik 2.6 yazılabilir.

$$J - J' = -D\frac{\partial C}{\partial x} + D\frac{\partial C\prime}{\partial x} = -D\frac{\partial C}{\partial x} + D\frac{\partial}{\partial x}\left\{C + \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)l\right\} = Dl\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.6)$$

Eşitlik (2.5) ile (2.6)'nın birleştirilmesi ile Fick'in ikinci yasası elde edilmiş olur;

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \quad (2.7)$$

2.5.2 Membran proseslerinde taşınım kinetiği

Kolaylaştırılmış taşınım işlemi sabitlenmiş yan atlamalı difüzyon ve taşıyıcı/kompleks olmak üzere iki çeşit difüzyon olayı ile gerçekeşen membran taşınımı vardır. Sabitlenmiş yan atlamalı difüzyon türünde ekstraktantlar kimyasal olarak polimer destek maddesine tutunmuş ve ekstraktantlar arası mesafe yakın olduğundan dolayı taşınımı gerçekleşen madde taşıyıcı maddelerden sırayla atlayarak taşınır. Bahsi geçen atlamalı mekanizma taşıyıcı derişimine karşı akının fonksiyonundan süzme sınırının bulunması sonucu karakterize edilmektedir (Saf 2010, Koç 2019).

Taşıyıcı/kompleks difüzyon mekanizmasında ise ekstraktant madde ile kompleksin membran çözeltisi içerisinde serbest olarak hareket halinde olduğu varsayılmaktadır. Taşıyıcı/kompleks difüzyon mekanizması genellikle DSM'lerde kullanılmaktadır. Fakat gösterdiği proses özelliklerinin yakın olmasından kaynaklıolarak PİM sistemler içinde de yaygın olarak kullanılmaktadır. PİM proseslerinde bulunan taşıyıcı/kompleks

difüzyon mekanizması, taşıyıcı maddenin ve oluşturduğu iyon-taşıyıcı kompleksin PİM yapısında hareket halinin kolay olmasına imkan verdiği için kabul görmektedir (Saf 2010).

Besleme, sıyırma fazları ve bu fazlar arasında bulunan bir bariyer halinde ve besleme-sıyırma fazlarıyla karışmayan membran çözeltisi, membran proseslerinde ana kısımları oluşturur. Taşınım özelliğine göre membran çözeltisi taşıyıcı içerir veya içermeyebilir. Besleme fazındaki ekstrakte edilecek hedef madde (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).

Tam olarak membran prosesinin tanımının yapılabilmesi için özel arayüzey proseslerinin göz önünde alınması gerekmektedir. SM taşınım olaylarını modellemek için diferansiyel ve integral yaklaşımlar kullanılmaktadır. Diferansiyel yaklaşımda besleme ve sıyırma fazında gerçekleşen bütün olaylar (kimyasal reaksiyon, difüzyon vs.) dikkate alınmaz. Membran ve membran yüzeyinde gerçekleşen olaylar gerçekleşen taşınım akısının ölçümü ile bağlantılı bir şekilde devam eder. İntegral yaklaşıma bakıldığında ise kapalı çoklu faz sistemi olan üçlü sıvı faz sistemi göz önünde bulundurulur. Yani madde giriş ve çıkışlarının olmadığı fakat diğer değişmelerin olduğu bir sistemdir. Bu yüzden sıvı fazların (üç faz) tamamındaki değişmeler değerlendirilir. İntegral yaklaşım kontrolün, doğrusal olmayan dengenin, faz etkileşimlerinin vb'lerinin birçok muhtemel tiplerini varsaydığı için çok karmaşık kabul edilmektedir (Kislik 2009).

Sıvı membran oluşan taşınım kinetiği, sistemde gerçekleşen çeşitli kimyasal reaksiyonların kinetiği ve çeşitli türlerin difüzyon hızının fonksiyonu ile birlikte oluşmaktadır. DSM ve BTPİM'de taşınım genel olarak Şekil 2.9'a göre aşağıda belirtilen sıralama ile gerçekleştiği bilinmektedir (Tandlich 2010).

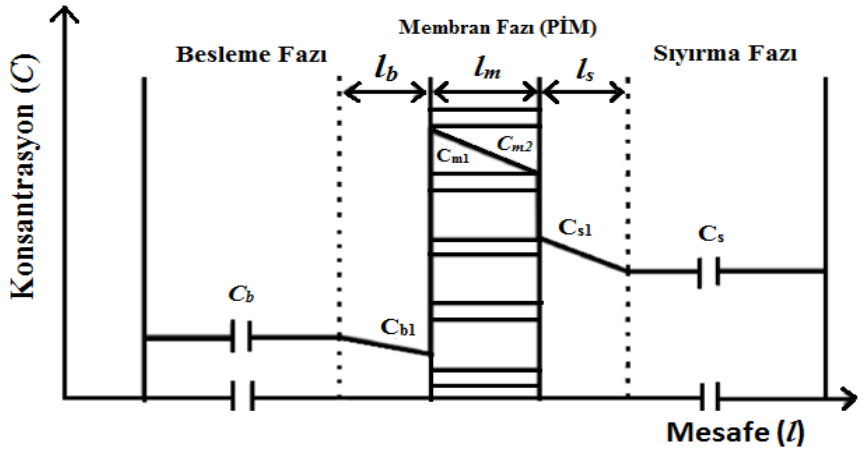
1- M'nin besleme fazındaki durgun sınır tabakadan (lb) geçerek difüzyonu

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 2.9 BTPİM içerisinde M'nin taşınımını gösteren konsantrasyon kesitleri (Kislik 2009).

BTPİM prosesleri ile gerçekleşen taşınım işlemleri için birçok matematiksel model geliştirilmiştir. Bu modeller arasında yaygın bir şekilde kullanılanı basit kararlı hal taşınım modelidir. Basit kararlı hal taşınım modeli aşağıdaki varsayımlar üzerine geliştirilmiştir (Nghiem ve ark. 2006).

i) Taşınım işleminde arayüzey ve sıvı faz reaksiyonlarının çok hızlı olması nedeniyle kimyasal denge çabuk gerçekleşir.

ii) Organik membran fazında bulunan derişim, taşıyıcı konsantrasyonu yanında ihmal edilecek kadar küçük oduğundan ihmal edilebilir. Böylece membran içinde bulunan serbest taşıyıcı derişim sabit kabul edilebilir.

iii) M konsantrasyonu sıfıra çok yakın bir değerdeyse sıyırma fazında bulunan, MT'nin m/s arayüzeyindeki konsantrasyonu b/m arayüzeyindeki konsantrasyonu yanında ihmal edilebilir.

iv) Membran içerisine kütle taşınım yalnız Fick difüzyon yasası sonucunda oluşur ve membran içerisinde MT'nin konsantrasyon gradyanı doğrusal şekildedir.

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

vi) 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 (2.8)'dir.

$$J_a = -D_a \frac{dC_M}{dx} \qquad (2.8)$$

İkincisi: Arayüzeylerde gerçekleşen reaksiyonlara göre arayüzeysel akı eşitliğidir.

$$J_b = k_1 C_M - k_{-1} C_{MT} \qquad (2.9)$$

Burada; ikinci varsayıma 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 ve ark. 2008);

$M_b+T_m \xrightarrow{k_i} MT_m$ b/m arayüzeyinde (2.10)

$MT_m \xrightarrow{k_i} M_s+T_m$ m/s arayüzeyinde (2.11)

$M_{b,s}+T_m \rightleftharpoons MT_m$ ileri yön b/m arayüzeyi ve geri yön m/s arayüzeyi (2.12)

Üçüncüsü: m/s arayüzeyindeki akıyla ilgili olan eşitlik (2.13)'dir.

$$J_c = -D_0 \frac{dC_{MT}}{dx} \quad (2.13)$$

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;

$$J = -D \frac{dC_M}{dx} \quad (2.14)$$

yazılabilir. Bu eşitliğin sınırlı integrali alınırsa,

$$d = -D \frac{\Delta C_M}{\Delta x} \quad (2.15)$$

elde edilir. Şekil 2.9'daki sistem için, kararlı halde membran içerisindeki MT derişimi sabit olduğu için membranın besleme tarafından (x=0) sıyırma tarafına
(x=lm) M türü akısı için;

$$J = -D \frac{C_{m2}-C_{m1}}{l_m} \quad (2.16)$$

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

$$K_M = \frac{C_{m1}}{C_{d1}} \qquad \text{veya} \quad K_M = \frac{C_{m2}}{C_{a1}} \tag{2.17}$$

yazılabilir. Eşitlik (2.17)'den C_{m1} ve C_{m2} çekilerek Eşitlik (2.16)'de yerlerine yazılıp gerekli düzenlemeler yapılırsa akı için aşağıdaki eşitlik elde edilir;

$$J = \frac{DK_M}{l_m}(C_{d1} - C_{a1}) \tag{2.18}$$

Şekil 2.13'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;

$$J = \frac{DK_M}{l_m} C_d \tag{2.19}$$

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

$$J = PC_d \tag{2.20}$$

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

$$J = -\frac{dC}{dt}\frac{V}{A} \tag{2.21}$$

Bu eşitlikte akı yerine Eşitlik (2.20)'den eşiti yazılır ve integrali alınırsa;

$$\ln\frac{C}{C_i} = -\frac{V}{A}Pt \tag{2.22}$$

organik membranın geçirgenliğinin hesaplanmasında kullanılan eşitlik elde edilmiş olur. Bu eşitliğe göre zamanla $\ln(C/C_i)$ arasında çizilen doğrunun eğiminden geçirgenlik

hesaplanabilir. Ayrıca taşınım kinetiği birinci mertebeden eşitliklere uyduğu için aşağıdaki eşitlikler de yazılabilir;

$$\frac{dC}{dt} = -kC \tag{2.23}$$

$$\ln \frac{C}{C_i} = -kt \tag{2.24}$$

Eşitlik (2.22) ve (2.24) karşılaştırılırsa geçirgenlikle hız sabiti arasındaki ilişkinin;

$$P = \frac{V}{A}k \tag{2.25}$$

şeklinde olduğu görülebilir (Saf 2010, Koç 2019).

2.5.3 Cr(VI)'nın asidik çözelti ortamında taşınım dengesi

Cr(VI) oksitleyici özelliği oldukça güçlü olan bir maddedir. Kromun oksidatif gücü reaksiyon ortamının doğası, reaktif maddenin yapısı ve pH ile doğrudan etkilenir. Güçlü asitlerin (Sülfürik, nitrik, hidroklorik vb.) Cr(VI)'nın oksitleyici gücünü arttırdığı bilinmektedir (El-Hefny 2009). Cr(VI) sulu çözeltilerde pH ve kromat konsantrasyonuna bağlı olarak aaşağıdaki formlarda bulunur:

Hidrojen kromat: $HCrO_4^-$
Kromat: CrO_4^{2-}
Hidrojen dikromat: $HCr_2O_7^-$
Dikromat: $Cr_2O_7^{2-}$
Kromik asit: H_2CrO_4

Sulu çözeltilerde eğer diğer kimyasal türler yok ise Cr(VI)'nın denge reaksiyonları aşağıda verilen dört farklı dengede ifade edilebilir:

$$H_2CrO_4 \longleftrightarrow HCrO_4^- + H^+ \qquad \log K(25°C) = -0{,}8 \tag{2.26}$$

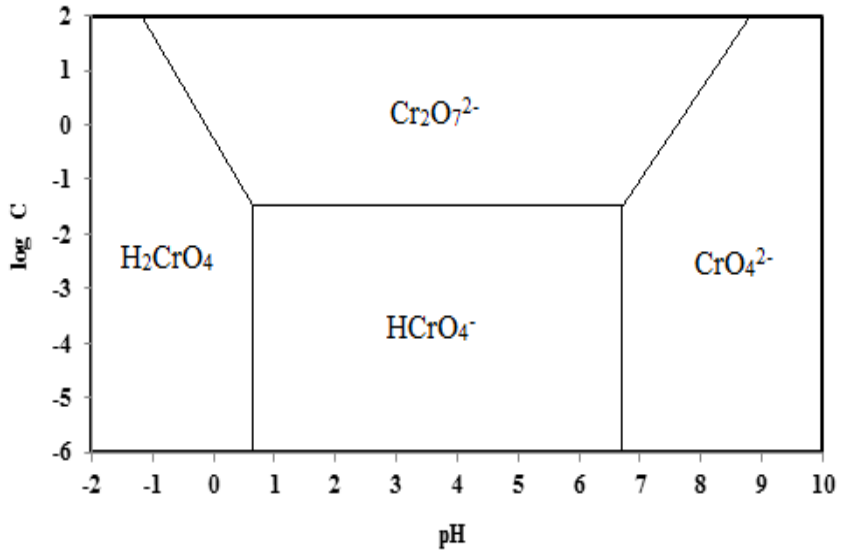
$HCrO_4^- \longleftrightarrow CrO_4^{2-} + H^+$ log K(25°C) = -6,5 (2.27)

$2HCrO_4^- \longleftrightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_2O$ log K(25°C) = 1,52 (2.28)

$HCr_2O_7^- \longleftrightarrow Cr_2O_7^{2-} + H^+$ log K(25°C) = 0,07 (2.29)

Eşitliklere ve K değerlerine göre Cr(VI) konsantrasyonu pH 6'da $1x10^{-3}$ mol/L'den küçük veya eşit olduğunda Cr(VI)'nın yaklaşık %75'i $HCrO_4^-$ ve %25'i CrO_4^{2-} olarak bulunur. Asidik çözeltilerde Cr(VI) konsantrasyonu 0,02 mol/L'den küçük olduğunda $HCrO_4^-$, daha büyük olduğunda ise $Cr_2O_7^{2-}$ etkin türü oluşturur (Arslan ve ark. 2009, Sacmaci ve ark. 2014). Ayrıca asidik sulu çözeltilerde 1,26-1,74x10^{-2} mol/L'den daha az toplam Cr(VI) derşiminde $Cr_2O_7^{2-}$ yapısı $HCrO_4^-$ yapısına dönüşür (Ali Kumbasar 2009). Etkin türler pH 2'de 10^{-3} mol/L'den 10^{-2} mol/L'ye kadar değişen toplam Cr(VI) derişiminde $HCrO_4^-$ yapısından $Cr_2O_7^{2-}$ yapısına dönüşür (J Harrington ve Stevens 2000). $Cr_2O_7^{2-}$ anyonları asidik sulu çözeltilerde etkinken CrO_4^{2-} anyonu bazik veya az asidik çözeltilerde etkindir (Ali Kumbasar 2009).

Bu durumda 1 g/L'den daha düşük Cr(VI) konsantrasyonları için bazik pH'dan daha çok asidik pH'da çalışmak bilimsel görünmektedir.. Çünkü düşük pH'da çoğunlukta bulunan yapı $HCrO_4^-$ 'dir (Galan ve ark. 2008). Düşük pH'larda ve toplam Cr(VI) derişimlerinde etkin tür yine $Cr_2O_7^{2-}$ iyonudur. Asidik sulu çözeltilerde pH değişimi ortamdaki krom türlenmelerini etkileyeceğinden kompleks oluşumunu ve taşınımı farklılaştırır (Venkateswaran ve Palanivelu 2005). Şekil 2.10'da kromat derişimine ve sulu çözelti pH'sına bağlı olarak elde edilen ve literatür verilerine karşılık gelen diyagram görülmektedir (Saf 2010).



Şekil 2.10 Cr(VI)'nın konsantrasyon ve pH'a bağımlı türlenme grafiği (Saf 2010, Koç 2019).

Cr(VI) konsantrasyonu 2×10^{-2} mol/L'den daha düşük toplam Cr(VI) konsantrasyonlarında asidik sulu çözeltilerde $HCrO_4^-$ anyonları olarak bulunur. Cr(VI)'nın bir iyonik sıvı olan imidazolyum bromür tuzları (İMBr) ile oluşturduğu iyon çiftine ait potansiyel ekstraksiyon mekanizması aşağıdaki gibi yazılabilir (Kumbasar 2008);

$$İM^+Br^-_{(org)} + HCrO_4^-_{(besleme)} \leftrightarrow (İM^+HCrO_4^-)_{(org)} + Br^-_{(besleme)} \quad (2.30)$$

Ekstraksiyon dengesine göre kromun sıyırma mekanizması aşağıdaki gibi ifade edilebilir (Kumbasar 2008);

$$(İM^+HCrO_4^-)_{(org)} + OH^-_{(sıyırma)} \leftrightarrow İM^+_{(org)} + CrO_4^{2-}_{(sıyırma)} + H_2O_{(sıyırma)} \quad (2.31)$$

2.6 Literatür Taraması

Yayun Zhao ve arkadaşları (Zhao ve ark. 2019), gazların ayrımı için; yüksek potansiyele sahip ve pratik, uygun boru şeklinde metal organik (MOF) çerçeve bazlı karışık matriks membranlar (MMM) hazırlamışlardır. Organosilika tabakası ile modifiye edilmiş, boru şekilli seramik substrat üzerine MMM bazlı ince ve kolay üretim elde etmişlerdir. Sentezlenen ekstra ince ve sürekli MMM'ler subsrat ile sıkıca bağlanmış ve polimer matriks içinde MOF nanopartikülleri iyi dağılarak mükemmel gaz ayırma performansı (H_2 için yüksek seçicilik ve geçirgenlik) göstermişlerdir.

Raja Norimie Raja Sulaiman ve arkadaşları (Sulaiman ve ark. 2019), sürdürülebilir ve kararlı bir şekilde desteklenmiş sıvı membran (SLM) nikel ekstraksiyonu emprenye yoluyla geliştirilmiştir, poliviniliden florürden oluşan kompozit membran desteğinde sürdürülebilir sıvı zar oluşturulmuştur. %100 rafine hurma yağı kullanıldığında, nikelin yaklaşık % 100' ünün ekstrakte edildiği ya da geri kazanıldığı ortaya konulmuştur. Kompozit SPEEK / PVDF, sıvı zar kaybını yaklaşık % 50 azaltarak SLM' yi stabilize etmiş ve yüksek geçirgenlik ve akı değerleri elde edilmesini sağlamıştır.

Abdellah Shafieian ve arkadaşları (Shafieian ve ark. 2019), çalışmalarında termal tabanlı boru tipi direkt temaslı membran damıtma sistemini teorik ve deneysel açıdan incelemişlerdir. Çok basamaklı bir makrotik model boru tipi DCMD modülünün tatlı su verimliliğini tahmin etmek için geliştirmişlerdir. DCMD modülünü membranın uzunluğu boyunca operasyonel değişkenleri göz önünde bulundurarak hem küçük hem de büyük ölçekli uygulamalar için uyarlanabilir hale getirmişlerdir. Bu önerilen model farklı operasyonel durumlarda test edilen bir deneysel teçhizat ile teyit edilmiştir. Sonuçlar debiyi sıcak ve soğuk kanallarda ya kenarında (sonunda) ya da akıntının geçiş bölgesinin ötesinde tutmak daha yüksek su verimliliğine sebep olduğu görülmüştür. Ayrıca besleme akışını ısıtmak su verimliliğini artırmak için permeate akıntısını, soğutmak için aynı miktarda enerjiyi kullanmaktan daha verimli olduğu görülmüştür. Tatlı su verimliliği üzerindeki fiziksel ve operasyonel faktörlerin etkisi teşhis edilip, irdelenmiştir.

R. Vinoth Kumar ve arkadaşı (Vinoth Kumar ve Pugazhenthi 2017), hidrotermal sentez yoluyla ucuz tübüler seramik substrat üzerinde ters çevrilmiş (MFI) tip bir zeolit membran üretilmiş ve kromun sentetik atık sudan uzaklaştırılması için uygulanmıştır. Üretilen seramik substrat ve membran, X ışını kırınımı, alan emisyon taramalı elektron mikroskobuyla gözenekliliği, su geçirgenliği ve gözenek büyüklüğü ölçümleri gibi çeşitli standart tekniklerle karakterize edilmiştir. Hazırlanan membranın etkinliğini belirlemek için, süzme işleminin uygulanan basıncı ve başlangıçtaki krom konsantrasyonu ve çapraz akış hızı, permeat akışı ve ayrılma yüzdesi üzerindeki etkilerini incelemek için değiştirilmiştir. Elde edilen kromun maksimum çıkarılması, uygulanan 345 kPa basınç altında ve % 1000 ppm başlangıç besleme konsantrasyonunda % 78 olmuştur. Son olarak, membranın krom uzaklaştırılması için etkinliği, literatürde bildirilen diğer membranlarla değerlendirilmiştir.

A.Otero‑Fernández ve arkadaşları (Otero-Fernández ve ark. 2017), seyreltilmiş Pb (II) sulu çözeltileri, iyi bir reddedilme ile boru şeklindeki bir zardan nanofiltre edilmiş ve tutunma modellenmiştir. Modifiye Spiegler-Kedem teorisini kullanarak. Konsantrasyon polarizasyon ölçümleriyle değerlendirilen gerçek tutunma, gözlenen değere benzer olmuştur. Modelin üç karakteristik parametresi: yansıma katsayısı, çözünebilir geçirgenlik P ve kütle transfer katsayısı Km aynı anda değerlendirilmiştir. Yüksek basınçlar, tegetsel hızlar ve düşük sıcaklıklar tutmayı arttırmıştır. Ayrıca, orta derecede yüksek sulu Pb (II) çözeltilerinin konsantrasyonları, dört nanofiltrasyon adımından daha az bir sürede tamamen emin seviyelere düşürülmüştür. Bu nanofiltrasyonu Pb(II) seviyelerini dünya sağlık kuruluşu tarafından önerilenlerin altına düşürmek için uygun bir araç haline getirmiştir.

Priyanka Roy ve arkadaşları (Roy ve ark. 2017), 0.26-0.74 nm aralığında gözenek boyutlarına sahip üç farklı zeolit türü, (NaP, NaA ve NaY) tozları ve membranları farklı Si ile sentezlemişlerdir: Düşük maliyetli kil alümina tübüler desteğinde aldıkları oranlarda, geçirgenliğin sonuçları ve ayırma çalışmaları, NaP zeolit tozu ve zarının olduğunu göstermiştir. Su çözeltisinden maksimum As (III) 'i (% 80'den fazla) çıkarmıştır. Diğer zeolitler. içme suyu standardını elde etmek için As (III) ün zeolit ile

giderilmesi membranın, mevcut araştırmalarda tek bir aşamada rapor edilmiş gibi görünmemiştir.

Yongyuan Ren ve arkadaşları (Ren ve ark. 2017), ağır metal iyon kirliliği ciddi bir çevre sorunu haline geldiğini belirtmişlerdir. İşte, bu çalışma poli (iyonik sıvı) (PIL) membranların in situ foto çapraz bağlanması yoluyla sentezini rapor etmektedir. Hem hidrofilik hem de hidrofobik iyonik sıvı monomerlere sahip vinil imidazolyum içeren amfifilik polimer membranlar gözeneklidir ve metalin yüksek emme kapasitesine sahiptir. (Hg2 +, Pb2+, Cu2+, Cd2+ ve Zn2+ dahil) gibi her ikisi de yüksek (1000 mg L−1) ve düşük (10 mg L−1) konsantrasyonunda metal iyonu çözeltileri, bu metal iyonik emme membranlarınca kolayca asit çözeltisinde rejenere edilmekte ve tekrar kullanılabilmektedirler. Birçok döngüden sonra emme kapasitesinin düşmektedir. Bu PIL membranları potansiyel uygulamalara sahip olabilmektedir. Ayrıca çevre dostu ve güvenli ağır metal iyon giderici malzemeler olarak kullanılabilmektedirler.

Christian Stolze ve arkadaşları (Stolze ve ark. 2017), redoks akışlı bataryalar için boru şeklinde bir hücre tasarımı kimyasal, mekanik ve termal olarak kararlı seramikten yararlandıkları membranlardan tanımlamışlardır. Bu yeni hücre tasarımının temel uygulanabilirliğini statik ve pompalı şarj ve deşarj ile göstermişlerdir. Bir laboratuvar prototipiyle denemişlerdir. Elektrokimyasal için empedans spektroskopi ölçümleri sunmuşlardır. İç direnci araştırmışlardır. Teknolojik boru şeklindeki bir hücre tasarımının yanı sıra sınırlamaları tartışmışlardır.

Shokoohi ve arkadaşları (Shokoohi ve ark. 2016), sentetik atık sulardan kadmiyumun uzaklaştırılması için, demir nanopartikülleri kaplanmış pomza kullanmışlardır. Adsorsiyonu başlangıç kadmiyum konsantrasyonu (25-125 mg l-1),adsorban konsantrasyonu (2-10 mg l-1), temas süresi (10-20 dakika), pH(3-9) gibi parametrelerin etkilediği görüldü. Çöktürülen ve 20 mesh (0,85mm) elekten geçirilen pomzanın, pH =7-8'de ve 80 dakikalık temasta adsorpsiyon veriminin yüksek olduğu fark edilmiştir. En iyi uzaklaştırma verimive adsorpsiyon kapasitesi 17.27 mg g-1 ve % 83 olduğu görüldü. Sonuç olarak pratik uygulamalarda kullanmak için demir nanopartikülleri ile kaplanmış pomza etkili bir adsorbenttir.

Nawaz ve arkadaşları (Nawaz ve ark. 2016), TOPO (trioktilfosfit oksit) ile celgard 2400 emdirilerek, tolüen içinde çözünmüş, destekli sıvı membran ile Cr(VI) ekstraksiyonunu incelemişlerdir. Sıyırma fazı sülfürik asit (H2SO4) ve difenilkarbazit (DPC), besleme fazı ise potasyum dikromat (K2Cr207) ve hidrojen peroksitten (H2O2)'den oluşan çözeltilerde Cr(VI) iyonunun taşıma verimliliğini değerlendirebilmek için kroma, TOPO, DPC ve H2SO4 konsantrasyonlarının etkileri araştırımıştır. Cr(VI) ekstraksiyonu için optimum koşullar: besleme fazında 19.2x10-4 mol L-1 Cr iyonu, 1.5 mol L-1 H2O2, zar içerisinde 0.1 mol L-1 TOPO ve 0.001 mol L-1 DPC ve 1.5 mol L-1H2SO4 olmuştur.. Ekstraksiyon süresi 180 dakika ve % 80'lik ekstraksiyon etkinliği görüldü ve destekli sıvı membran sistemi 10 güne kadar sabit tutulmuştur. Optimize edilen sistem sonra boya sanayi atık suyuna uygulanmıştır; Cr(VI) nın yaklaşık olarak % 80'i atık sudan başarıyla uzaklaştırılmıştır.

Vinodhini ve Sudha (Vinodhini ve Sudha 2016), selüloz asetat, nanochitosan ve polietilen glikolün faz dönüşüm yöntemi ile farklı oranlarda yeni bir ultrafiltrasyon membranının imali araştırmışlardır. XRD ve FTIR sonuçları yükselen amorf yapıya sahip harmanlanmış zar oluşumunu gözlenmiştir. SEM de ise membran yüzeyinde fazlaca gözenek olduğu tespit edilmiştir. Hazırlanmış zar, membran sıkıştırması, saf su akısı, su içeriği ve gözeneklilik ile ultrafiltrasyon performansı için de karakterize edilmiştir. Sonuçlar: zarın 25.32 l/m2 saatlik saf bir su akışı, su içeriği % 24, % 83'lük aşırı gözeneklilik elde edilmiştir. Hazırlanan hidrofilik membran ile tabakhane atığından toksik altı değerlikli krom giderimi, çalışmanın asıl nedeni olmuştur. Etkinlikte çözelti pH'sı (pH 5, 7 ve 9), membran kalınlığı (0.1 ve 0.2 mm) ve basınç (50 ve 100 kPa) etkisi araştırılmıştır. Sonuçta: 100 kPa'da, 0.2 mm kalınlıkta, pH 7'de kromun yüksek oranda uzaklaştırıldığı görülmüş ve atığının parametrelerinin fiziko-kimyasal olarak azaldığı vurgulanmıştır.

Naixin Wang ve arkadaşları (Wang ve ark. 2015), membran katılığı aromatik hidrokarbon karışımlarının pervoporatif ayrımı için önemli bir mesele olduğunu düşünmüşlerdir. Bu çalışmada katılığı artırmak için kompozit membran (dolgu malzemeli, macunlu) gözenekli seramik boru şeklinde alt katmanda (üzerinde) oluştrulmuştur. Eşsiz bir hiperdallanmış makromoleküle dayalı basit bir çapraz

bağlanma stratejisi hazırlık aşamasında kullanılmıştır. Boltan W3000 de hidroksil ve karboksil grupları termal çapraz bağlanma sürecinde moleküller içi ve moleküller arası tepkime vermiş ve daha sonra çok dallı polimeller en üst katmanda ve seramiğin en alt katmanında topanmışlardır. Dolgu macunun yapısı ve biçimi FTIR, SEM ve NANO inderter ile incelenmişdir. Ayrıca dolgu macunu olmayan membran ek bir plugging holes süreci ile aynı teknik ile hazırlanmıştır. Her iki kompozit membran tolüen ve heptan karışımlarını ayırmak için kullanımışlardır. Terlemeye karşı özellikleri yüzünden dolgu macunu membranın çok daha ayrılma performansı gösterdiği sonuçlardan görülmüştür. Bu çalışma dolgu macununu membran hazırlanmasına yeni bir yaklaşım getirdiği gibi, aynı zamanda aromatik/alifatik hidrokarbon karışımlarının ayrılması için potansiyel olarak faydalı organik ve inorganik kompozit membran üretilmesini sağlamıştır.

Sepehr ve arkadaşları (Sepehr ve ark. 2014), bol bulunan ve maliyetli düşük bir malzeme olan doğal pomza (NP) ve MgCl2 ile modifiye edilmiş pomza (MGMP) ile Cr(VI) iyonunun giderilmesi araştırıldı. Bu amaçla temas, Ph, konsantrasyon, sıcaklık gibi parametrelere bakılmıştır. XRD, XRF, SEM ve FTIR teknolojileriyle modifiye ve doğal adsorbanlar karakterize edilmiştir. Ph=1 ve 100 mg/L metal konsantrasyonlarında maksimum emilim gözlenmiştir. Yüksek bir sorpsiyon potansiyeli oduğu görülmüştür. Doğal pomza ile asidik (1 M HC1) % 94.3, modifiyeli pomza için bazik koşullarda (4 M NaOH) % 91.3 olarak ciddi verim elde edildiği görülmüştür.

Zhengkun Liu ve arkadaşları (Liu ve ark. 2012), karma iletken yoğun seramik membranların, oksijen ayırma, oksi yakıtlı yanma, katalitik membran reaksiyonları gibi uygulamalarda ilgi potansiyelinin yüksek olduğunu farketmişlerdir. Bununla birlikte hem geçirgenlik hem de stabilitesi yüksek olan, sağlam, karışık membran geliştirilmesi halen büyük bir zorluk olduğunu görmüşlerdir. Bu çalışmada kırılgan olmayan, asimetrik bir boru şeklinde perovskite oksitten oluşan membran başarılı bir şekilde kombine edilmiş ve bulamaç şeklinde tozların püskürtüldüğü, sinterlendiği dönen yeşil destek borusuyla çalışmışlardır. Uzun süreli oksijen geçirgenliği ölçümü, asimetrik membranın düşük oksijen kısmi basınç ortamında kararlı olduğunu göstermiştir. Bu

çalışma asimetrik boru şeklinde membran hazırlanması için yen bir yol sağlamış, basit, uygun maliyetli tekniği imalatını desteklemiştir.

Sonia Aguado ve arkadaşları (Aguado ve ark. 2011), ikame edilmiş bir imidazolat bazlı MOF (SIM-1) membranı, tübüler asimetrik alümina üzerinde yerinde gaz ayrılması için yararlanılabilecek şekilde destekleyerek tercihli adsorpsiyon yapması için kristalize etmişlerdir. Gözenekli seramik gövdelerde desteklenmiş kurulumu iyi yapılmış, hatasız kristalin sentezi moleküler elek membranlarının üretiminin hala bir zorluk olduğunu söylemişlerdir. Şu anda, yüzey ön işleme veya tohumlama işlemleri ile birlikte ikincil büyüme, başarıya ulaşmak için en önemli teknik çözümlerdir.

Nataraj ve ark'nın (Nataraj ve ark. 2011) yaptığı çalışmada yaklaşık ~35 μm kalınlığında selüloz asetat ile iç yüzeyi kaplanmış seramik tübüler asimetrik membranlar geliştirilmiştir. Üç farklı tübüler membran konfigürasyonu 1, 7 ve 19n kanallı olmak üzere yaklaşık 1.2 μm gözenek çapı ve %35 gözenekliliğe sahip boşluklu asimetrik membranlar kullanılarak hazırlanmış ve bu membranlarçapraz akışlı metot ile farklı endüstriyel sulu çözeltilerden alınan numuneler üzerinde test edilmiştir. Filtrasyon deneyleri farklı besleme ve permeat fazı basınçlarında ve farklı besleme fazı konsantrasyonlarında gerçekleştirilmiştir.

F. Fey-Lamprecht ve arkadaşları (F. Fey-Lamprecht 1998), biyo-hibrid yapay böbreğin gelişmesi için ön koşul, herhangi bir sızıntı olmadan bir epitelyal tek tabaka oluşturan renal hücrelerin birleşik gelişimini sağlamak olduğunu belirtmişlerdir. Geleneksel hücre kültürü destekleri bu amaç için uyarlanamayacağını, çünkü bunların yeterli mekanik özelliklere ve termal kararlılığa sahip olmadığını fark etmişlerdir. Bu amaçla polisülfon ve poliakrilonitril, gibi iki uygun malzemeden, iki geçirgen polimerik zar elde etmişlerdir. ISO 10993-5'e göre sitotoksik olmayan ürünler üretilmiştir. Klonlanmış Madin Darby Canine Böbrek (MDCK) hücreleri (yerleşik bir böbrek hücre çizgisi) yüzeyinde kültürlenmiştir. Plastik malzemeler ve konvansiyonel hücre kültürü desteklenmiştir. Tüm malzemelerle, tahlilleri mitokondriyal ve laktat dyhidrojenazlar benzer proliferasyon ve canlılığı göstermiştir. MDCK hücrelerinin, transmisyon elektron mikroskobunda böbrek tübüler hücrelerin morfolojisi normal bir ifade

edilmiştir. Mükemmel bariyer fonksiyonu, formasyona bağlı birbirine yakın sıkı epitelde hücreler arası kavşaklar, elektronda görselleştirilmiştir. Mikrograflar, transepitelyal direncin ölçülmesi ile nicelenmiştir. Yetiştirilen hücrelerin homojenliği, numunelerde elektron mikroskobu ile ve intravital empedans analizi ile tüm epitel hücrelerin polimerik olduğu sonucuna varılmıştır. Polisülfon veya poliakrilonitrilden üretilen membranlar, biyo-hibrid böbrek cihazlarının tasarımı için uygun substratlar olmuşlardır.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Kullanılan Kimyasallar

3.1.1 1,3-diheksadesil imidazolyum bromür ve 1,3-dioktadesil imidazolyum bromür tuzu sentezinde kullanılan kimyasallar

Yapılan taşınım deneyleri sürecinde membran üretiminde kullanılan 1,3-diheksadesil imidazolyum bromür ve 1,3-dioktadesil imidazolyum bromür tuzlarının sentezlenmesinde çıkış maddesi olarak 1H-imidazol ve alkil halojenür olarak heksadesil bromür ve oktadesil bromür reaktifleri sırasıyla Alfa Aesar Inc. (Germany) ve Merck. Inc. (Germany) firmalarından temin edilmiştir. Sentez deneylerinde reaktif olarak kullanılan: sodyum hidroksit, potasyum hidroksit gibi reaktif maddeler ve organik çözücü olarak kullanılan: hekzan, dietil eter, dimetil formamid, dikolorometan gibi çözücü maddeler ile Merck. Inc. (Germany) firmasından temin edilmiş ve herhangi bir ön saflaştırma işlemine tabi tutulmadan sentez sürecinde doğrudan kullanılmıştır.

3.1.2 BTPİM yapımında ve taşınım deneylerinde kullanılan kimyasallar

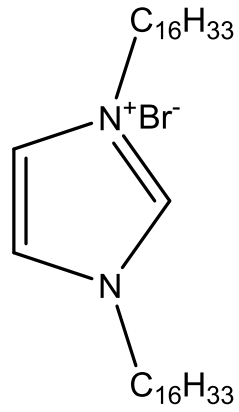
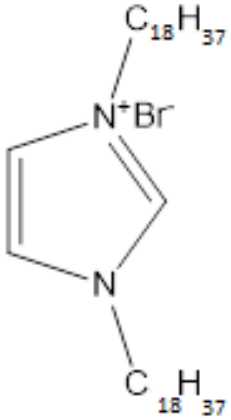
BTPİM'lerin hazırlanmasında, baz polimer olarak; polyvinilden diflorür hekzafloro propilen (PVDF-co-HFP) (Mw~400,000, Mn~130,000), ekstraktant olarak; sentezlenen 1,3-diheksadesil imidazolyum bromür ve 1,3-dioktadesil imidazolyum bromür tuzları, çözücü olarak; aseton, plastikleştirici olarak; 2-nitrofenil pentil eter (NPPE), tris(2-etilheksil) fosfat (TEHP), 2-nitrofenil oktil eter (ONPOE) ve Bis(2-etilheksil) adipat (B2EHA) Sigma Aldrich firmasından tedarik edilerek ve doğrudan kullanılmıştır. Diğer bir bileşen olan pomza taşı ise Nevşehir'de bulunan bir madencilik şirketinden getirtilmiş olup, yoğunluğu 1.098 g/cm^3'tür. Üreticinin verilerine göre pomza içeriği 75.57% SiO_2, 10.02% Al_2O_3, 2.00% Na_2O, 1.15% Fe_2O_3, 0.24% CaO, 0.05% MgO ve 0.004% P_2O_5 olarak verilmiştir.

3.2 1,3-diheksadesil imidazolyum bromür ve 1,3-dioktadesil imidazolyum bromür Tuzu Sentezi

Yapılan çalışmalarda ektraktant olarak kullanılan imidazolyum bromür tuzlarının sentezi, KOH veya NaOH gibi kuvvetli bir bazın 1-H-imidazol bileşiğindeki asidik H ile etkileştirilmesi ile gerçekleşen iki adımlı yöntemdir. Bu metotta reaksiyon, aseton veya THF gibi bir çözücü içerisinde geri soğutma altında, sıcaklık 80°C dolaylarındadır ve çalışma süresi minimum 24 saattir. Çalışmamda zaman ve ısı bakımından daha ekonomik olan DMF yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemle yaklaşık 60°C sıcaklıkta ve 9 saat gibi bir sürede hedeflenen bileşiğin sentezi gerçekleştirilmiştir.

100 mL'lik bir şelenk tüpünde 0,1 mol (6,8 gram) 1-H-imidazol çözülmesi ve çözeltinin 50 °C'ye kadar ısıtılması ile sentez süreci başlamıştır. Karışım sabit sıcaklıkta 30 dakika kadar karıştırıdıktan sonra, karışım üzerine 0,2 mol (2 eşdeğer) alkil bromür bir damlatma hunisi yardımıyla yavaşça ilave edilmiştir. Karıştırma sıcaklığı 60 °C'ye yükseltilerek gece boyunca sürdürülmüştür. Süreç bitiminde çözücünün artanı vakum vasıtasyla uzaklaştırılmış ve kalan karışım diklorometan ile minimum düzeyde çözücü kullanarak ve hafifçe ısıtarak çözülmüştür. Sonrasında üzerine karışımın 2,5 katı kadar hekzanla karıştırılıp yıkanmıştır. Karışım dinlendirilerek çökelme sağlanmış ve bu işlem bir saflaştırma işlemi olarak birkaç kez tekrar edilmiştir. Temiz tuzun elde edildiği yapılan TLC takibi ile doğrulantıktan sonra çözücü artıkları vakum yardımıyla ve hafif ısıtılarak uzaklaştırılmıştır. Tablo 3.1'de ekstraktant olarak kullanılan imidazolyum bromür tuzlarına ait temel bilgiler verilmiştir.

Tablo 3.1 Membran üretiminde kullanılan iyonik sıvı ve özellikleri

Molekül şekli	**Sistematik isim**	**Özellikler**
	1,3-dihekzadesil imidazolyum bromür	Kimyasal formül: $C_{35}H_{69}N_2Br$ Molekül ağırlığı: 596,46 g/mol
	1,3-dioktadesil imidazolyum bromür	Kimyasal formül: $C_{39}H_{77}N_2Br$ Molekül ağırlığı: 652,53 g/mol

3.3 Kullanılan Sulu Çözeltiler

3.3.1 Asidik Cr(VI) içeren besleme fazı çözeltisi

Taşınım deneylerinde kullanılmak üzere hazırlanan besleme çözeltisi Cr(VI) metali içeren asidik ortamda sulu çözeltidir. Çözeltiler için metal konsantrasyon değeri (50 mg/L) olacak şekilde hazırlanarak bu baz çözeltiden ne kadar hacimde Cr(VI) alınacağı hesaplanarak 1000±5 mg/L konsantrasyona sahip AAS standart çözeltilerinden hassas pipetler ile alındı. Üzerine derişik kompleksleştirici ve asidik bileşen olan HCl ilave edilip çözelti ultra saf su ile 1000 mL'ye tamamlanarak belirlenen asidik şartları sağlayacak hacme ulaşması sağlanmıştır.

3.3.2 Birden çok metal iyonu içeren model çözelti

Karışımında birçok farklı metal bulunan çözelti içerisinden Cr(VI) sıyrılarak seçici ayırımını gerçekleştirmek için Cr(VI), Fe(III), Ni(II), Cu(II), V(V), Ti, Zn(II) ve Cd(II) içeren çözeltiler kullanılmıştır. Bu amaçla istenilen konsantrasyon değerini sağlayacak hacim değerleri hesaplanarak Cr(VI), Fe(III), Cr(VI), Ni(II), Cu(II), V(V), Ti, Zn(II) ve Cd(II) 1000±5 mg/L konsantrasyona sahip AAS standart çözeltilerinden hassas pipetler yardımıyla alınmıştır. Daha sonra üzerine istenilen miktarda kompleksleştirici ve asitliği sağlayacak bileşen olan HCl ilave edilerek çözelti ultra saf su ile 1 litreye tamamlanmıştır.

3.3.3 Bazik sıyırma fazı çözeltisi

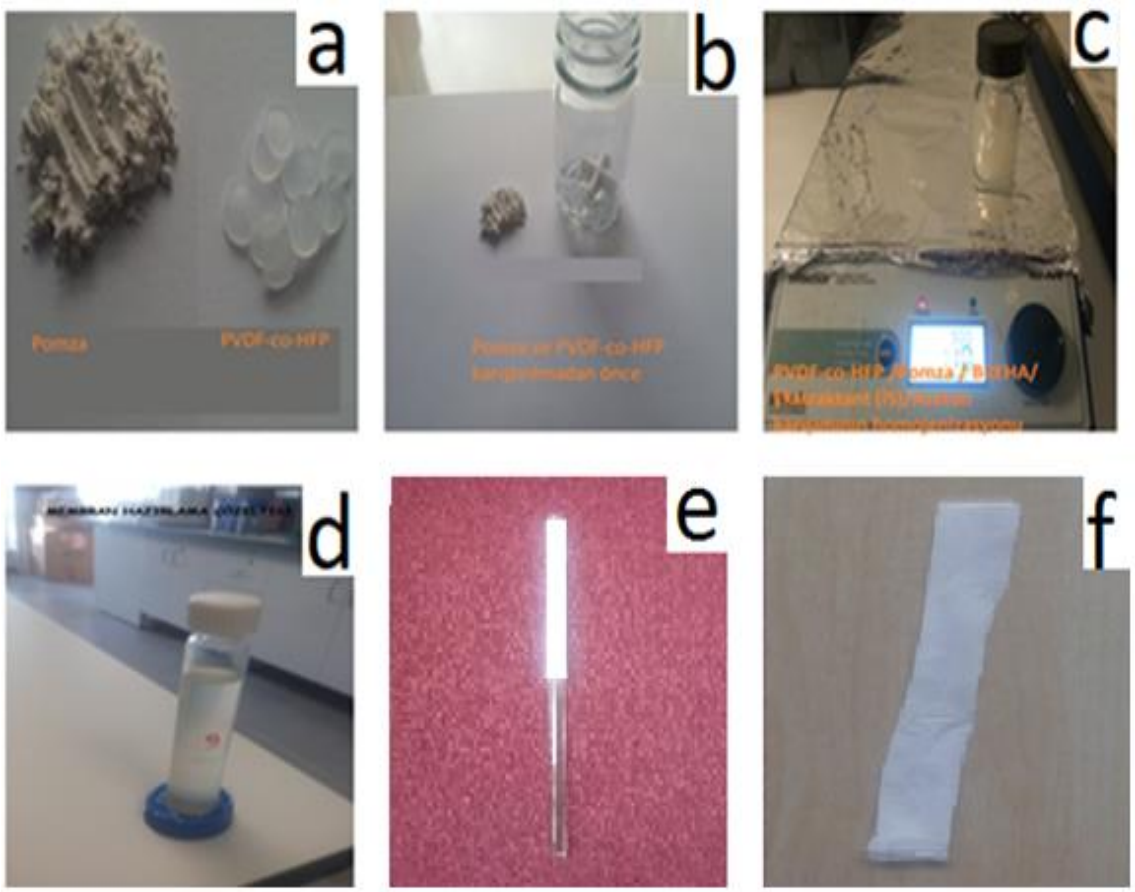
HCl içeren asidik besleme fazından membran fazına ekstrakte olan Cr(VI)'yi bazik ortamda sıyırma çözeltisine taşımak için katı NaOH'den 1,0 mol/L hazırlamak için hassas terazide tartılıp (40 g) çözülerek alınıp, üzeri ultra saf su ile 1 litreye tamamlanmıştır.

3.4 Pomza İçeren BTPİM'lerin Üretimi

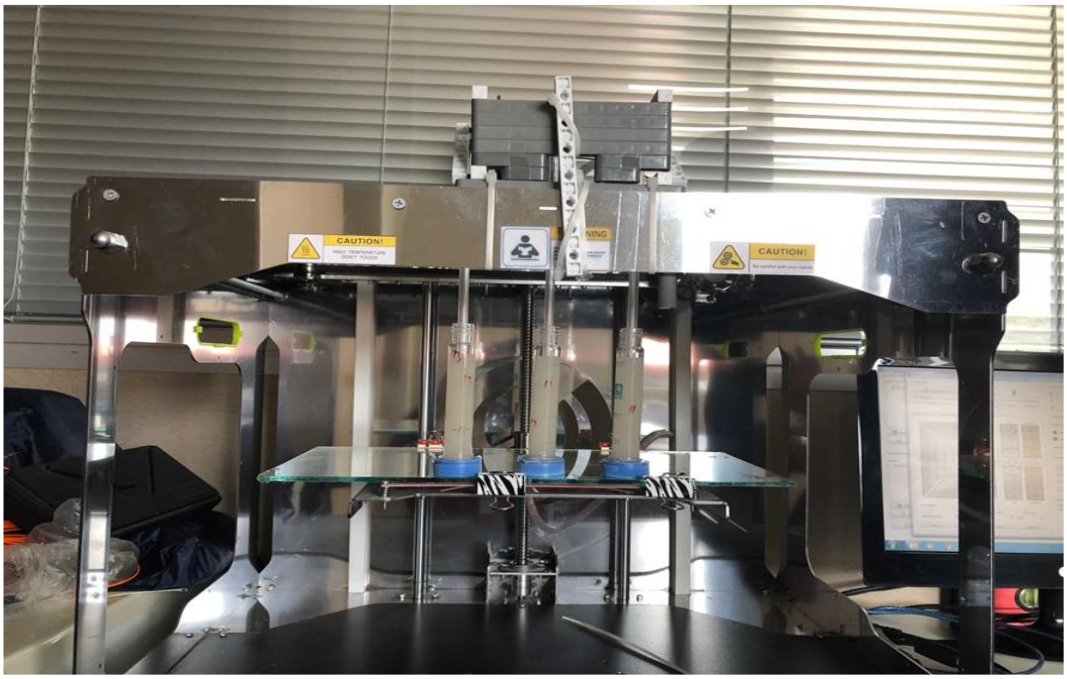
Ağzı kapaklı 25 mL cam şişelerin içine belirli miktarda polyvinilden diflorür hekzafloro propilen (PVDF-co-HFP) polimeri, plastikleştirici (ONPOE, ONPPE, TEHP, B2EHA), ekstraktant olarak (imidazolyum bromür tuzları) ve 300 mesh boyutunda elenip HCl ile ön muameleye tâbi tutulmuş pomza belirli miktarlarda tartılarak alınmış ve üzerine 25 mL çözücü (aseton) ilave edilmiştir. Bu karışım öncelikle 2 saat boyunca 1000 dev/d'da manyetik karıştırıcıda polimer tamamen çözünene kadar karıştırılmıştır. Karışım 1 saat 40^{o}C'de ultrasonik banyoda çözündürülmüştür. Çözündürülen polimerik membran daha uzun bir şişe içerisine konulmuştur. 3D yazıcı temelli BTPİM hazırlama prosedürü aşamalı olarak ve sırasıyla Şekil 3.1'de verilmiştir.

Bu amaçla 3D yazıcı kullanılarak hazırlanan daldırmalı kaplama düzeneği Şekil 3.2 'deki gibi hazırlanmıştır. Membranların kalıplanmasında dış çapı 6,99 mm olan içi boş

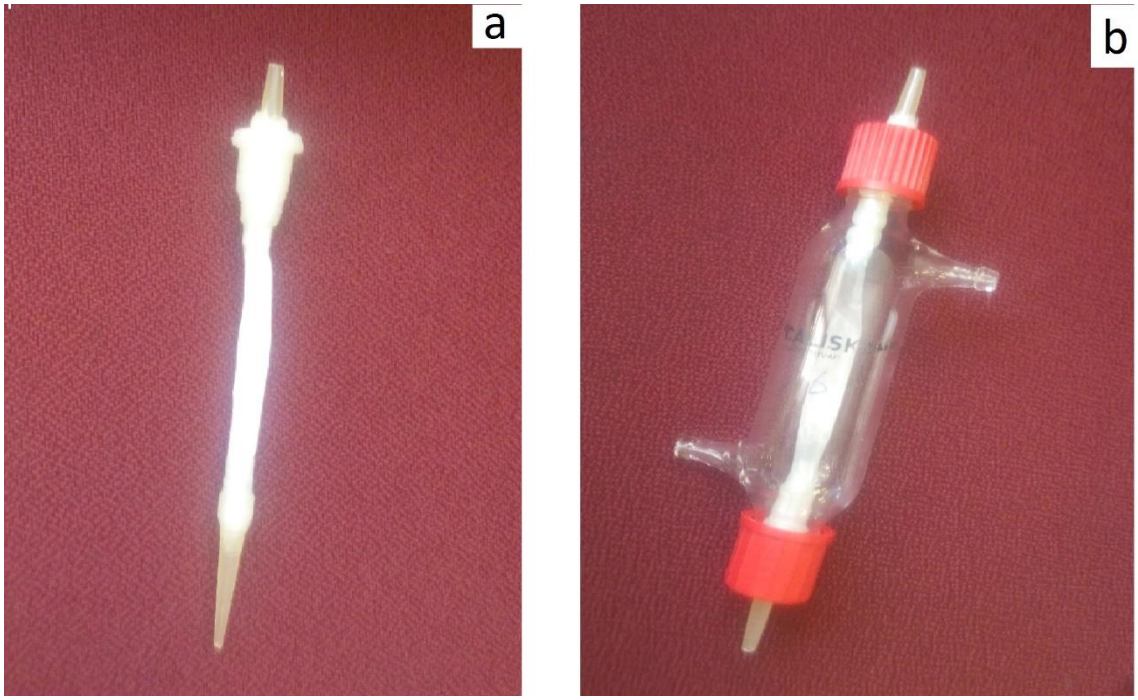
cam bagetler kullanılmıştır. Daldırma düzeneğini hazırlamak amacıyla, şekilde görülen yazıcının üst kısmına oyuncak mekanik setlerden basit bir tutturma modülü hazırlanmıştır. Çözeltiye daldırılacak 20 cm'lik cam borular setteki arparatlara tutturulmuş ve 3D yazıcının çözelti içerisinde yaklaşık 10cm sabit hızla yapmadan girip çıkması ile membranın cam boru üzerinde kalıplanması sağlanmıştır. Bu daldırma çıkarma döngüsü yapılan çalışmalarda 5 kez tekrarlanmış ve böylece membran hazırlama süreci tamamlanmıştır. Cam çubuk üzerinde kalıplanam membranlar kurutulmuş ve buzlu suya daldırılarak membran ile cam çubuk birbirinden ayrılmıştır. Elde edilen işleyişe uygun yapısallığa sahip membranlar, Şekil 3.3'de gösterilen modüle plastik pipet uçları, parafilm ve uygun delik büyüklüğüne sahip kapaklar yardımıyla yerleştirilmiştir. Deney düzeneğine yerleştirilmeden önce enjektör yardımıyla su ve hava ile membranda kaçak olup olmadığı test edilmiştir.



Şekil 3.1 BTPİM hazırlama prosedürünün aşamalı gösterimi



Şekil 3.2 BTPİM daldırma-çıkarma modülü



Şekil 3.3 BTPİM ekstraksiyon hücresinin bileşenleri (a) ve Cr(VI) taşınım deneyleri modülü (b)

Denemeden başarı ile çıkan membranlar, zamandan kazanmak için çiftler halinde Şekil 3.4'de görülen düzeneğe peristaltik pompalar yardımı ile bağlanmıştır. Cr(VI) içeren asidik çözeltilerde membranların performans, dayanıklılık testleri bir saatlik aralıklarla alınan numune analizleri ile incelenmiştir. Düzenekte membranın içerisinden 1 mol/L NaOH çözeltisi, membran dışından ise 10 mg/L Cr(VI)'nın 0,5 mol/L HCl içerisindeki çözeltisi peristatik pompalar vasıtasıyla sirküle edilmiş ve sirkülasyonun yapıldığı şişeler de sürekli olarak manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Deney sürecinde birer saat ara ile numuneler alınmış ve ICP-MS ile analizleri yapılmıştır.



Şekil 3.4. Membran taşınım düzeneği

3.6 Kullanılan Enstrümental Yöntemler

3.6.1 Eser elementlerin kantitatif analizi

Çalışmada yapılan kantitatif eser metal (Cr, Fe, Ni, V, Ti, Cu, Cd, Zn,) analizleri Erzurum Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu İleri teknoloji Araştırma Merkezi Laboratuvarında (DAYTAM) yapılmıştır.

3.6.2 Kalitatif analiz yöntemleri

- **ATR-FTIR ile kalitatif analiz**

Üretilen tüm BTPİM' 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 alınmıştır.

- **^{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 MHzmarka model Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi ünitesinde alınmış ve ACD-NMR processor yazılımı kullanılarak spektrumlar işlenmiştir.

3.6.3 Yüzey görüntüleme ve karakterizasyon işlemleri

- **SEM ve AFM görüntüleme**

Çalışmada optimum şartlarda üretilen temiz membran, Cr(VI) taşınımında kullanılan membran ve çoklu metal çözeltisinde kullanılan membranlara ait SEM-EDX ve AFM görüntüleme temelli karakterizasyon analizleri Erzurum Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu İleri teknoloji Araştırma Merkezi Laboratuvarında (DAYTAM) yapılmıştır.

- **Optik temas açısı ölçümleri**

Çalışmada optimum şartlarda üretilen temiz membran, Cr(VI) taşınımında kullanılan membran ve çoklu metal çözeltisinde kullanılan membranlara ait optik temas açısı ile membranların hidrofilik hidrofobik karakterleri yazılımı ve donanımını kendi imkanlarımız ile ürettiğimiz optik temas açısı ölçüm cihazı ile analiz edilmiştir.

4. BULGULAR

4.1 1,3-diheksadesil İmidazolyum Bromür ve 1,3-dioktadesil İmidazolyum Bromür Tuzlarının Moleküler Karakterizasyonu

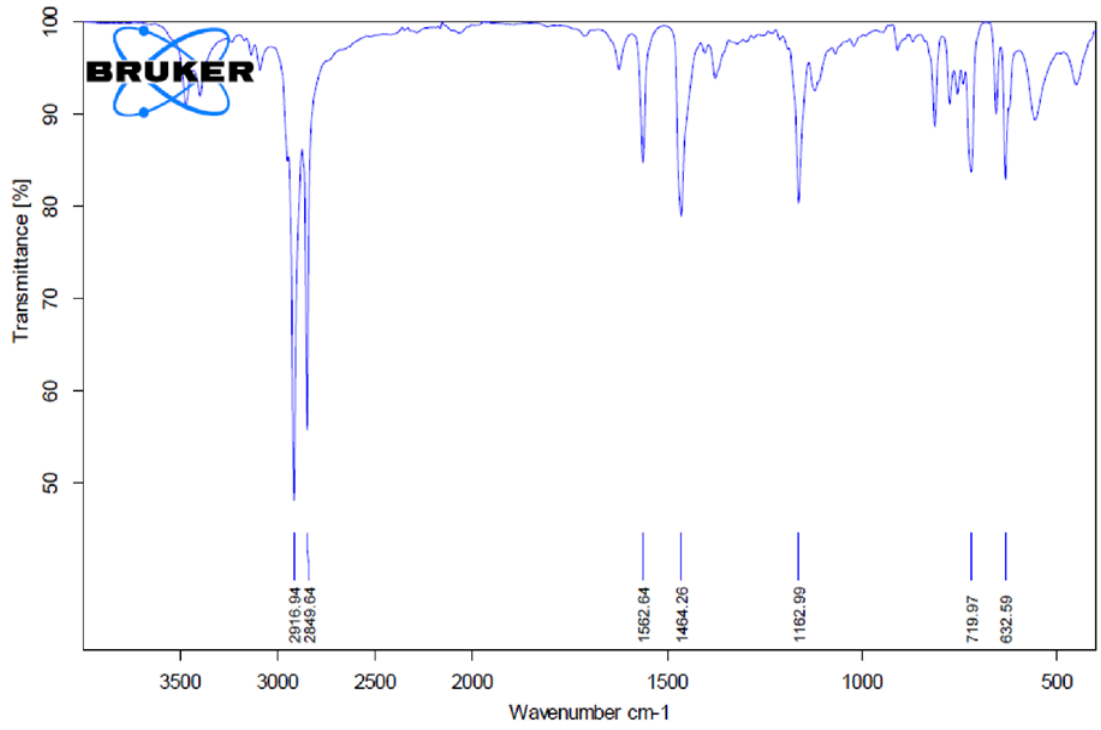
4.1.1 ^{1}H NMR, ^{13}C NMR ve ATR-FTIR ile karakterizasyon

1,3-diheksadesil imidazolyum bromür tuzu çalışmalarda ekstraktant olarak kullanılmak üzere sentezlenmiş ve moleküler karakterizasyonu ^{1}H, ^{13}C NMR ve ATR-FTIR teknikleri ile gerçekleştirilmiştir.

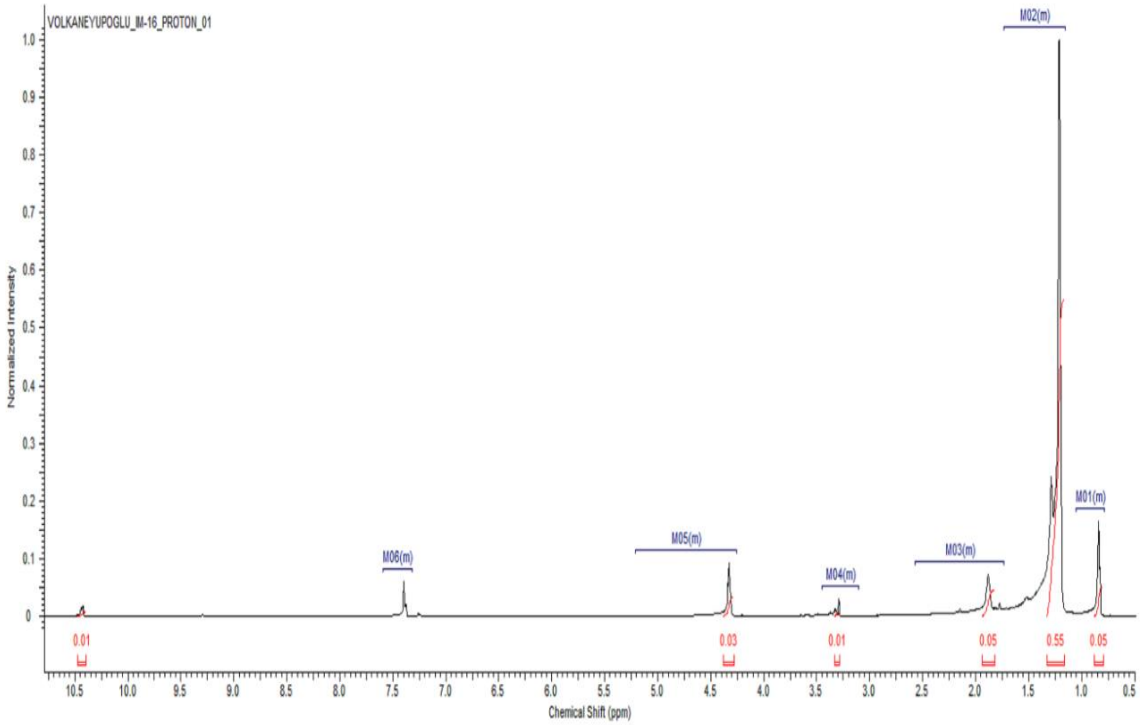
Sentezlenen 1,3-dihekzadesil imidazolyum bromüre ait saf haline ait ait saf haline ait ATR-FTIR spektrumu Şekil 4.1'de verilmiştir. Spektrumda C-N titreşimlerine ait pikler 1562 cm^{-1}'de gözlenmiştir. 1464 cm^{-1}'de gözlenen pikler ise –C-N-C- simetrik gerilmelerine aittir. 2916-2849 cm^{-1} civarında gözlenen şiddetli pikler ise –CH, -CH_2 ve –CH_3 gibi alifatik gruplara ait olduğu tespit edilmiştir. ATR-FTIR spektrumdan elde edilen spektral veriler ışığında imidazolyum bromür tuzunun saf haline ait temel fonksiyonel grupların spektral analizleri olması gereken cm^{-1} değerleri civarında tespit edilerek doğrulanmıştır.

Sentezlenen 1,3-dihekzadesil imidazolyum bromüre ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'de verilmiştir. Sentezlenen tuzun ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde tuza ait pikin 10,50 ppm civarında gözlendiği ve bu pikin varlığının tuz oluşumunun gerçekleştiğinin ispatı olarak değerlendirilebileceği ifade edilebilir. Buna paralel olarak 69 adet H atomuna ait pikler 0,50 ile 4,50 ppm arasındaki tuzun alifatik bölgesindeki alkil gruplarına ait olduğu belirlenmiştir. Aromatik bölgedeki H atomlarının pikelerinin ise 7,50 ppm civarında gözlendiği yine spektrumdan gözlenmektedir. Toplam hidrojen sayısının tespitinde spetrumun integrasyonundan faydalanılmıştır. 10,50 deki pik alanı 1 H atomuna denk gelecek şekildeyapılan integrasyon ile toplam H atomu sayısı yaklaşık olarak 69 olarak tespit edilmiştir.

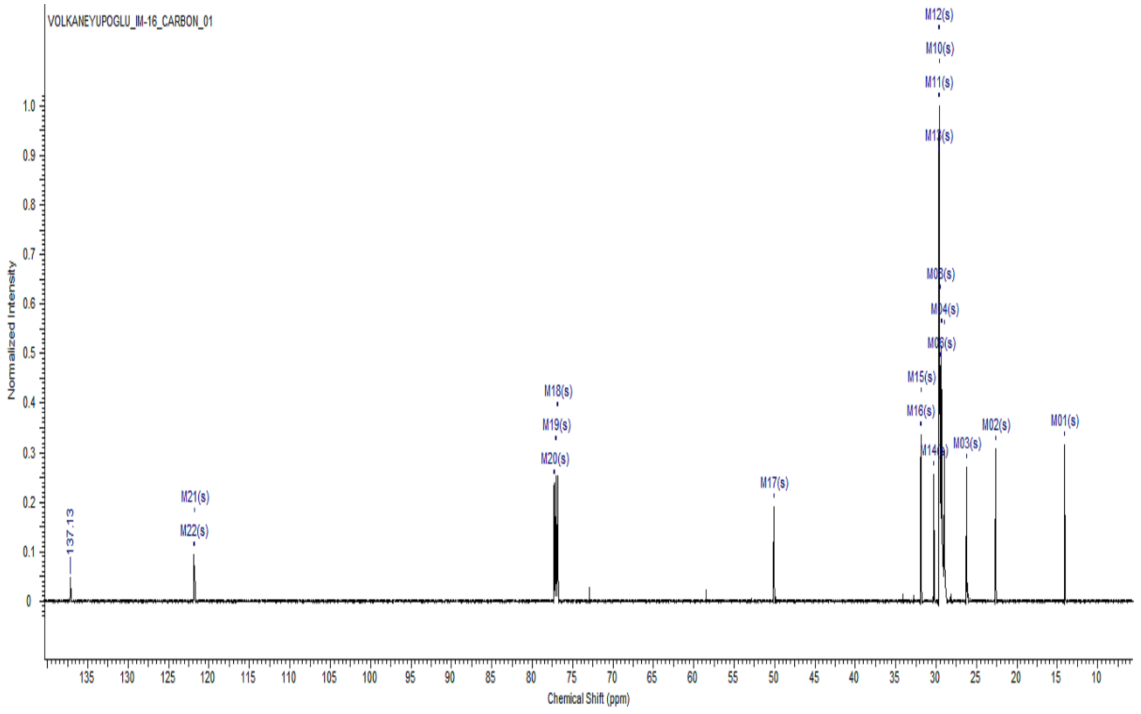
Sentezlenen tuza ait ^{13}C NMR spektrumları incelendiğinde moleküle ait karbon atomu pikleri de açıkça görülmektedir. İmidazolyum halkasına benzilik pozisyona simetrik olarak bağlanan iki C atomunun piklerinin 50,00 ppm civarında gözlendiği, 30 tane alifatik karbona ait piklerin ise 0-75 ppm aralığında varolduğu tespit edilmiştir. Aromatik karbonlara ait karbon piklerinin ise 122,5 ppm civarında gözlendiği tespit edilmiştir. Başlangıç maddesinin tuza dönüştüğünün ispatı olarak asidik protonun üzerinde bulunduğu karbon atomuna ait pikin yaklaşık olarak 137,50 ppm değerlerinde olduğu gözlenmiştir. Bu pik değerinin yukarı yönlü kayması imidazolyum bileşiğinin bromür tuzuna dönüştüğünün ispatı olarak ifade edilmiştir. Bununla 57,50 ve 67,50 ppm civarında gözlenen zemin çizgisine yakın C piklerinin ise reaksiyona girmeden kalan 1-H-imidazol bileşiğine ait olduğu tespit edilmiştir. ^{1}H NMR spektrumuna bakıldığında tuzun saflığının >%98 olarak tespit edilmiş olup, sentezlenen bileşiğin az da olsa safsızlık olarak başlangıç maddesi içerdiği söylenebilir. Ancak bu saflık oranının ekstraksiyon amaçlı kullanım için oldukça yeterli olduğu söylenebilir.



Şekil 4.1 Sentezlenen 1,3-dihekzadesil imidazolyum bromüre saf haline ait ATR-FTIR Spektrumu



Şekil 4.2 1,3-dihekzadesil imidazolyum bromüre ait ^{1}H NMR spektrumu



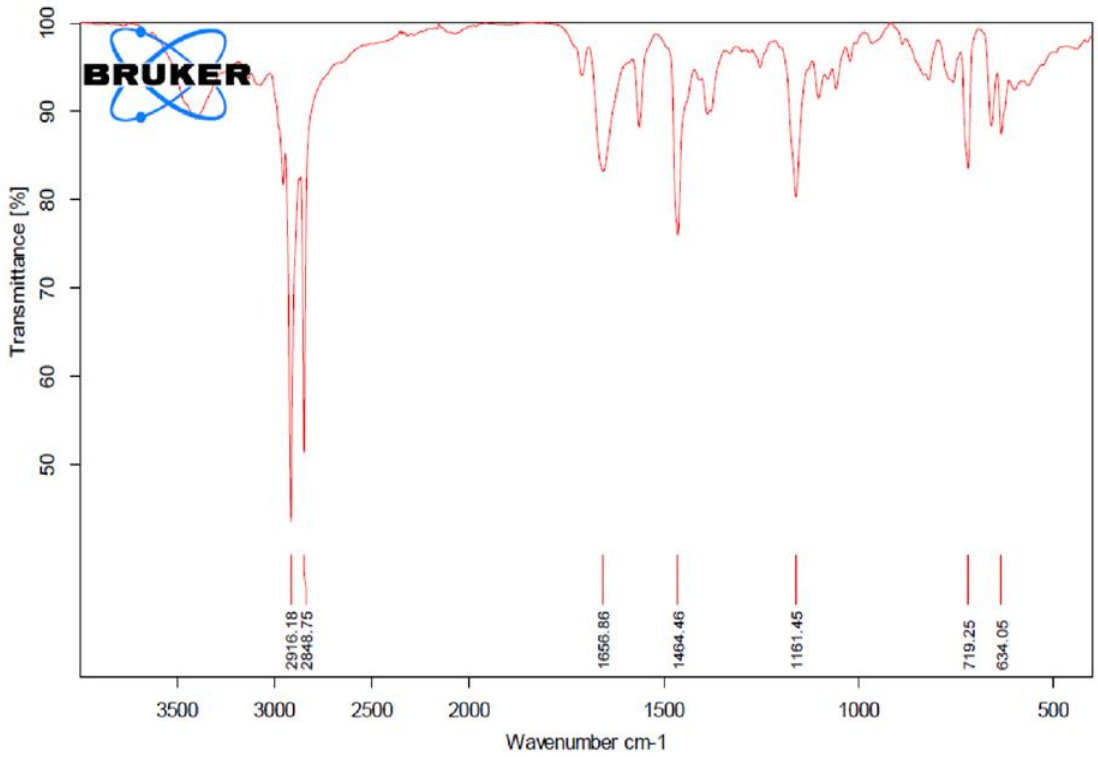
Şekil 4.3 1,3-dihekzadesil imidazolyum bromüre ait ^{13}C NMR spektrumu

Sentezlenen 1,3-dioktadesil imidazolyum bromüre ait saf haline ait ATR-FTIR spektrumu Şekil 4.4'de verilmiştir. Spektrumda C-N titreşimlerine ait pikler 1656 cm^{-1}'de gözlenmiştir. 1464 cm^{-1}'de gözlenen pikler ise –C-N-C- simetrik gerilmelerine aittir. 2916-2848 cm^{-1} civarında gözlenen şiddetli pikler ise –CH, $-CH_2$ ve $–CH_3$ gibi alifatik gruplara ait olduğu tespit edilmiştir. ATR-FTIR spektrumdan elde edilen spektral veriler ışığında imidazolyum bromür tuzunun saf haline ait temel fonksiyonel grupların spektral analizleri olması gereken cm^{-1} değerleri civarında tespit edilerek doğrulanmıştır.

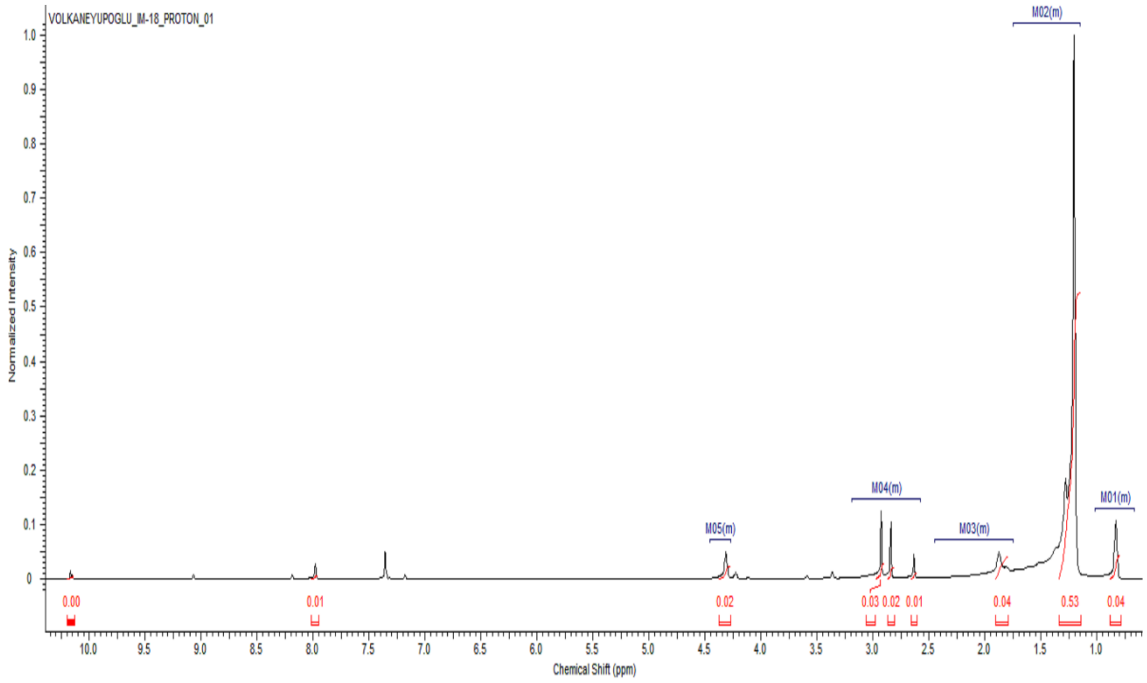
Sentezlenen 1,3-dioktadesil imidazolyum bromüre ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'de verilmiştir. Sentezlenen tuzun ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde tuza ait pikin yaklaşık 10,50 ppm civarında gözlendiği ve bu pikin varlığının tuz oluşumunun gerçekleştiğinin ispatı olarak değerlendirilebileceği ifade edilebilir. Buna paralel olarak 77 adet H atomuna ait pikler 0,50 ile 4,50 ppm arasındaki tuzun alifatik bölgesindeki alkil gruplarına ait olduğu belirlenmiştir. Aromatik bölgedeki H atomlarının pikelerinin ise 7,50 ppm civarında gözlendiği yine spektrumdan gözlenmektedir. Toplam hidrojen sayısının tespitinde spetrumun integrasyonundan faydalanılmıştır. 10,50 deki pik alanı 1 H atomuna denk gelecek şekildeyapılan integrasyon ile toplam H atomu sayısı yaklaşık olarak 77 olarak tespit edilmiştir.

Sentezlenen tuza ait ^{13}C NMR spektrumları incelendiğinde moleküle ait karbon atomu pikleri de açıkça görülmektedir. İmidazolyum halkasına benzilik pozisyona simetrik olarak bağlanan iki C atomunun piklerinin 50,00 ppm civarında gözlendiği, 34 tane alifatik karbona ait piklerin ise 0-75 ppm aralığında varolduğu tespit edilmiştir. Aromatik karbonlara ait karbon piklerinin ise 122,5 ppm civarında gözlendiği tespit edilmiştir. Başlangıç maddesinin tuza dönüştüğünün ispatı olarak asidik protonun üzerinde bulunduğu karbon atomuna ait pikin yaklaşık olarak 137,50 ppm değerlerinde olduğu gözlenmiştir. Bu pik değerinin yukarı yönlü kayması imidazolyum bileşiğinin bromür tuzuna dönüştüğünün ispatı olarak ifade edilmiştir. Bununla birlikte 1,3 diheksadesil imidazolyum bromür tuzunun ^{13}C NMR spektrumunda 57,50 ve 67,50 ppm civarında gözlenen zemin çizgisine yakın C piklerinin bu molekülde gözlenmediği bu

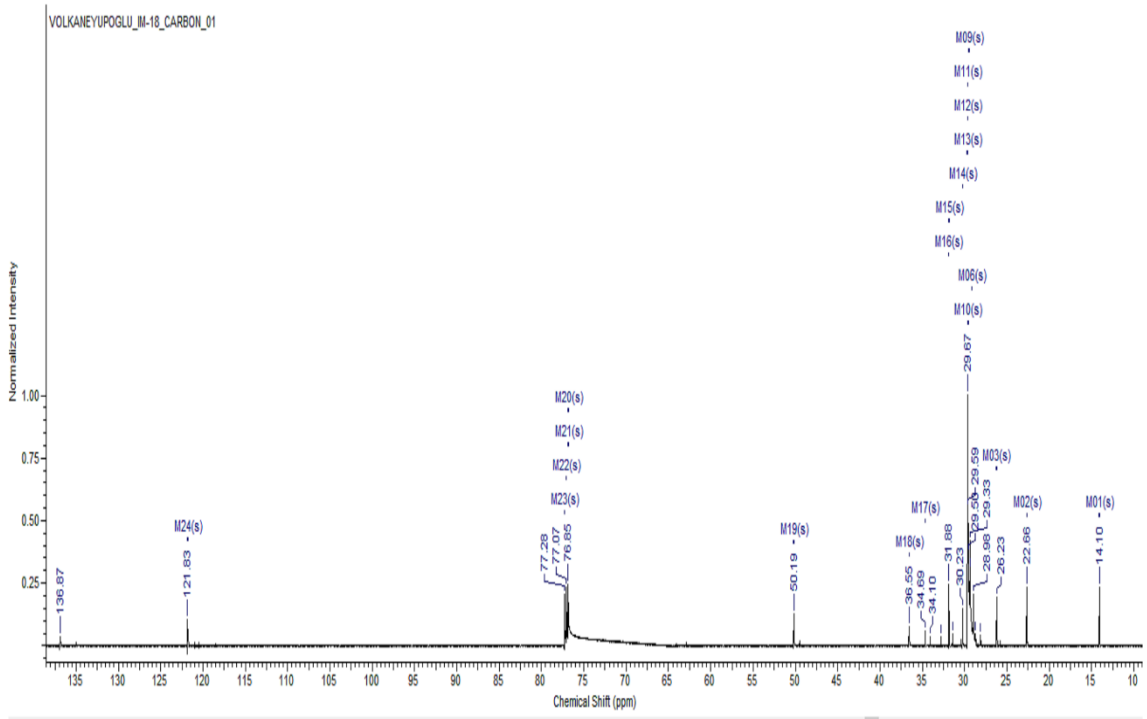
nedenle ^{1}H NMR spektrumuna bakıldığında tuzun saflığının >%99 olduğu ifade edilebilir.



Şekil 4.4 Sentezlenen 1,3 –dioktadesil imdazolyum bromüre saf haline ait ATR-FTIR



Şekil 4.5 1,3-dioktadesil imidazolyum bromüre ait ^{1}H NMR spektrumu



Şekil 4.6 1,3-dioktadesil imidazolyum bromüre ait ^{13}C NMR spektrumu

4.2 PVDF-co-HFP Bazlı BTPİM'ler ile Cr(VI) Taşınım Deneyleri

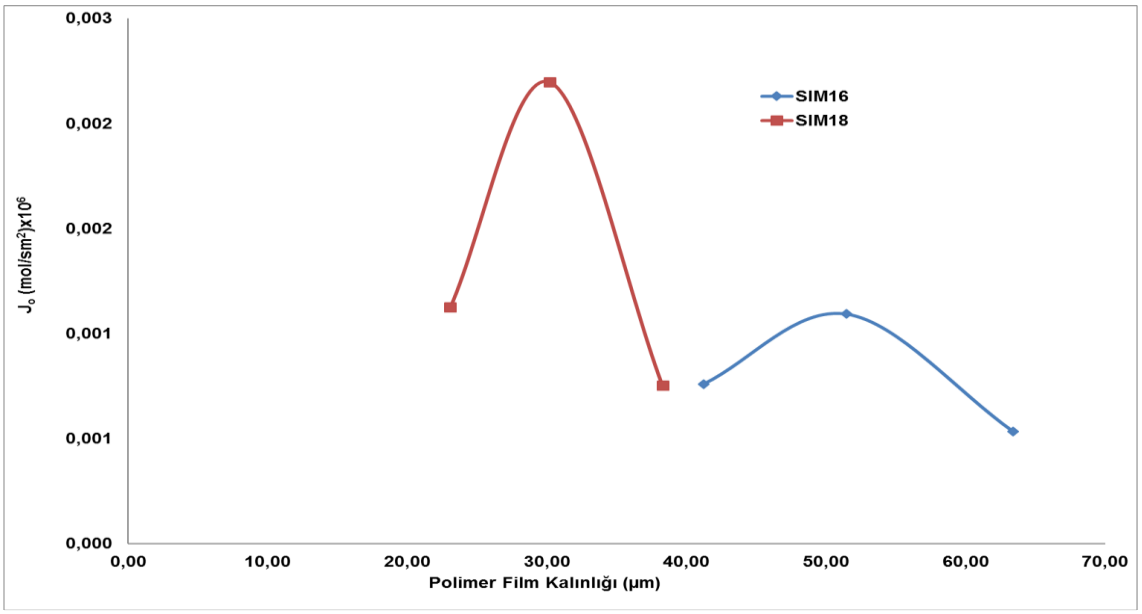
4.2.1 Membran kalınlığının Cr(VI) taşınımına etkisi

Yapılan deneysel çalışmada BTPİM kalınlığının Cr(VI) taşınımı üzerine etkisi incelenmiş olup, elde edilen başlangıç kütle akısı "J_0 (mol/m^{2}s)", geçirgenlik "P (m/s)" ve yüzde geri kazanım "%RF" değerleri Tablo 4.1'de verilmiştir. Cr(VI) taşınımına ait J_0 (mol/m^{2}s) ve P (m/s) sonuçları Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de grafiksel olarak gösterilmiştir. Hazırlanan deney setine göre BTPİM kalınlığına etki eden PVDF-co-HFP miktarı değiştirilip ve pomza miktarı sabit tutulmuştur. Böylece sabit pomza miktarlı ancak farklı viskozitelerde polimer çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltiler kullanılarak 5 daldırma çıkarma döngüsü ile elde edilen membranların kalınlıkları Membran kalınlıkları 41,50 µm, 51,50 µm ve 63,40 µm olarak Mitutoyo High Precision dijital mikrometre ile membranların kalınlık ölçümleri yapılmıştır. Farklı PVDF-co-HFP miktarlarındaki farklı viskozitelere sahip polimer çözeltilerinden hazırlanan BTPİM'lerin Cr(VI) taşınımındaki etkinlikleri tespit edilmiştir. BTPİM bileşimindeki PVDF-co-HFP oranının membran kalınlığına etkisi ve buna bağlı Cr(VI) taşınım yeteneği optimize edilmiştir. Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'da görüldüğü üzere; 51,50 µm BTPİM kalınlığına kadar Cr(VI) taşınımına ait J_0 ve P değerlerinde her iki SİM tuzu için artış olduğu, 51,50 µm'den daha kalın membranlarda ise Cr(VI) taşınımının azaldığı tespit edilmiştir. Ayrıca Cr(VI) taşınımına ait %RF değerlerinin de buna paralel bir eğilim gösterdiği tespit edilmiştir. Yapılan deneylerde kalınlık değişkenine göre optimum BTPİM kalınlığı 51,50 µm olarak belirlenmiştir. Çalışmamızda incelenmek üzere hazırladığımız ancak daldırma çıkarma tekniği ile boru tipinde kalıplamaya uygun olmayan daha düşük miktarda PVDF-co-HFP içeren dolayısı ile daha düşük viskoziteli polimer çöeltilerinden hazırlanan BTPİM'lerin ise makro gözenekli oldukları ve bu nedenle besleme ve sıyırma fazların arasında bariyer olma özelliği göstermediği tespit edilmiştir. Membran olma yeteneğinin BTPİM hazırlama tekniği kapsamında 41,50 µm'den itibaren başladığı belirlenmiştir. Bu kapsamda, kalınlıkları çok düşük olan membranların fiziksel dayanımın da çok zayıf olduğu gözlenmiştir. Fick'in ikinci yasasına göre daha kalın BTPİM'ler de ise taşınım parametrelerinin belirgin biçimde

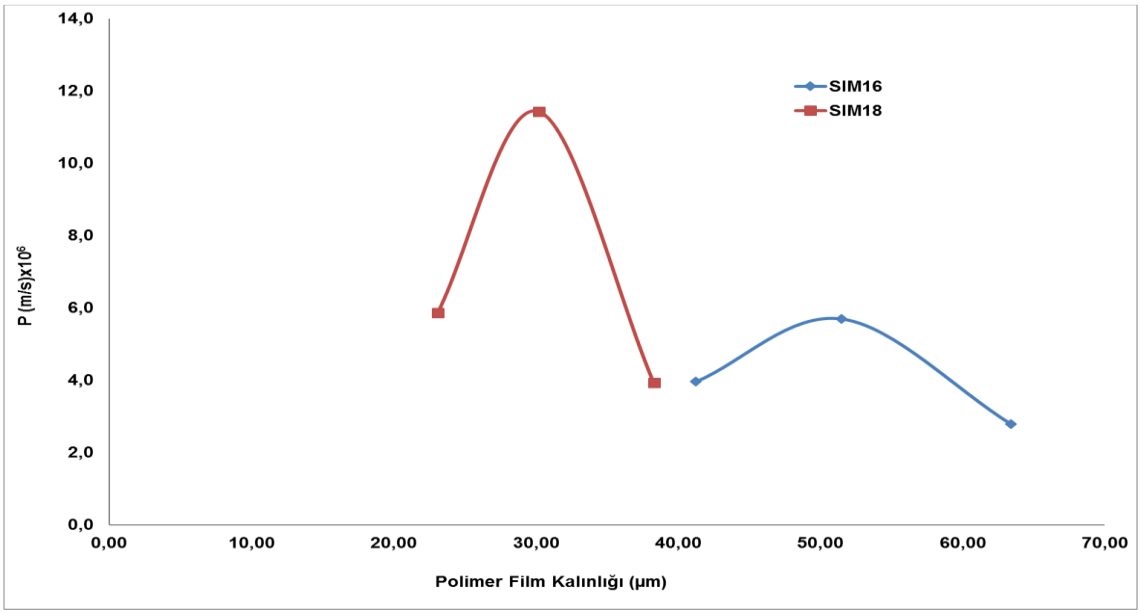
azaldığı tespit edilmiştir. Bu durumun literatür verileri ile uyumlu olduğu gözlenmiştir (Garcia-Rodríguez ve ark. 2015, Baba ve ark. 2016, Mahanty ve ark. 2016).

Tablo 4.1 Cr(VI) taşınımı optimizasyon çalışmalarında BTPİM kalınlığının etkisi: plastikleştirici: ONPOE, plastikleştirici oranı % (w/w): 2,10, ekstraktant oranı % (w/w): 6,10, pomza mesh büyüklüğü, 300 mesh, pomza oranı % (w/w): 8,70, besleme fazı özellikleri: 100 mg/L Cr(VI) ve 0,5 mol/L HCl, sıyırma fazı özellikleri: 1,0 mol/L NaOH.

SIM16			
Kalınlık (µm)	41,2500	51,5000	63,4000
P (m/s)x10^6	3,9544	5,6866	2,7776
J (mol/sm^2)x10^6	0,0008	0,0011	0,0005
RF (%)	85,3600	75,7800	36,3000
SIM18			
Kalınlık (µm)	23,1000	30,2000	38,3000
P (m/s)x10^6	5,8535	11,4331	3,9248
J (mol/sm^2)x10^6	0,0011	0,0022	0,0008
RF (%)	98,6500	95,3600	87,4700



Şekil 4.7 Cr(VI) taşınımı optimizasyon çalışmalarında BTPİM kalınlığının etkisi: plastikleştirici: ONPOE, plastikleştirici oranı % (w/w): 2,10, ekstraktant oranı % (w/w): 6,10, pomza mesh büyüklüğü, 300 mesh, pomza oranı % (w/w): 8,70, besleme fazı özellikleri: 100 mg/L Cr(VI) ve 0,5 mol/L HCl, sıyırma fazı özellikleri: 1,0 mol/L NaOH.



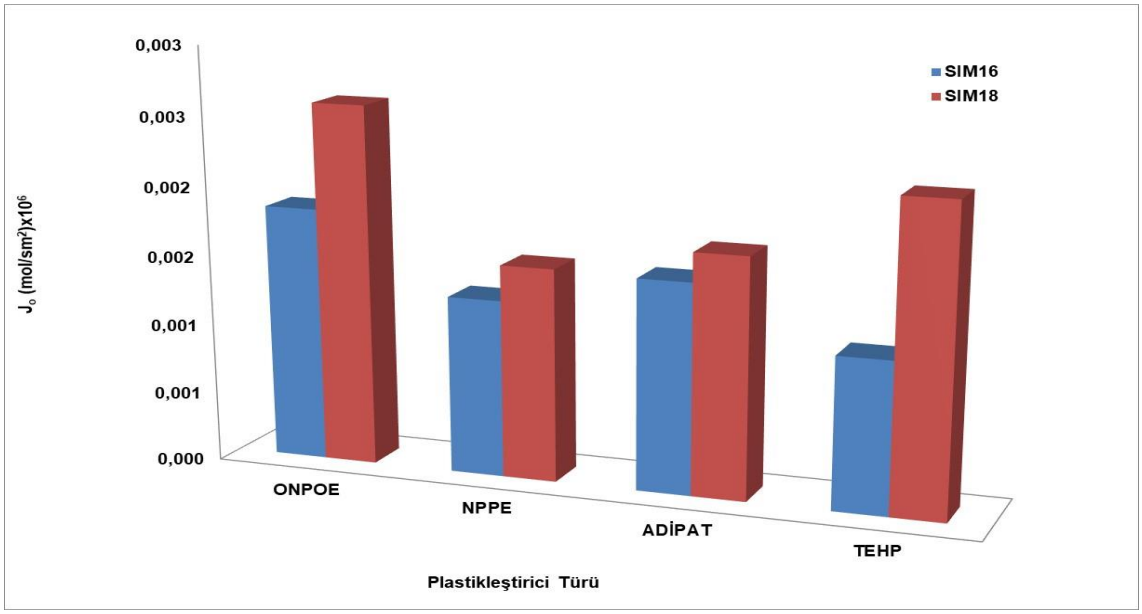
Şekil 4.8 Cr(VI) taşınımı optimizasyon çalışmalarında BTPİM kalınlığının etkisi: plastikleştirici: ONPOE, plastikleştirici oranı % (w/w): 2,10, ekstraktant oranı % (w/w): 6,10, pomza mesh büyüklüğü, 300 mesh, pomza oranı % (w/w): 8,70, besleme fazı özellikleri: 100 mg/L Cr(VI) ve 0,5 mol/L HCl, sıyırma fazı özellikleri: 1,0 mol/L NaOH.

4.2.2 Plastikleştirici türünün Cr(VI) taşınımına etkisi

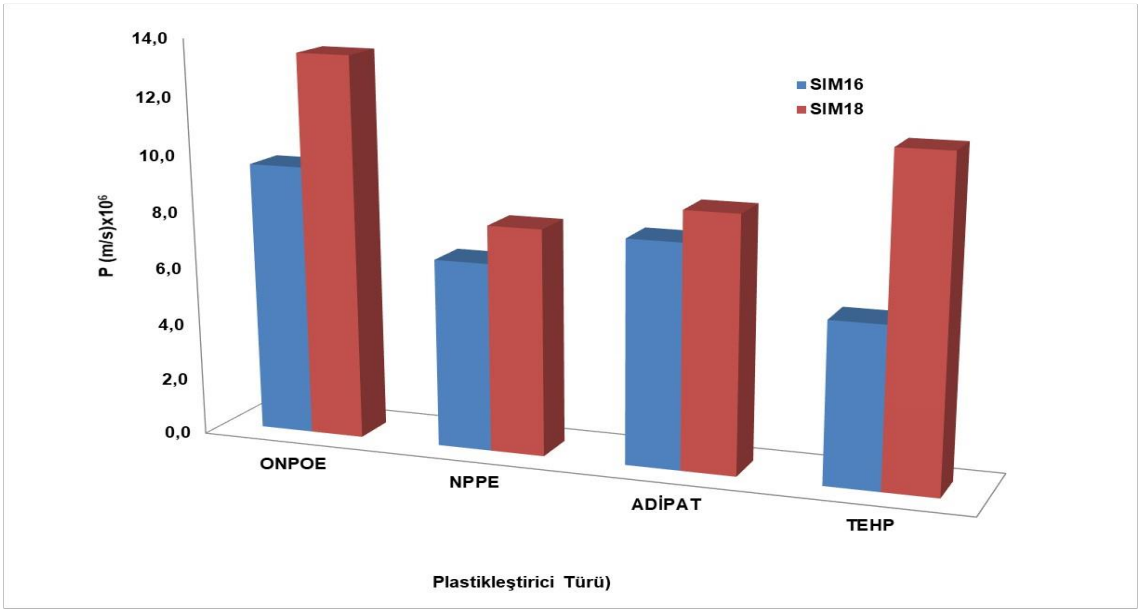
Yapılan deneysel çalışmada BTPİM plastikleştirici türünün Cr(VI) taşınımı üzerine etkisi incelenmiş olup, elde edilen başlangıç kütle akısı "J_0 (mol/m^{2}s)", geçirgenlik "P (m/s)" ve yüzde geri kazanım "%RF" değerleri Tablo 4.2'de verilmiştir. Cr(VI) taşınımına ait J_0 (mol/m^{2}s) ve P (m/s) sonuçları Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'de grafiksel olarak gösterilmiştir. Hazırlanan deney setine göre TEHP, NPPE, ADİPAT ve ONPOE olarak belirlenen plastikleştiriciler BTPİM içerisinde kullanılmış ve değişen plastikleştirici türüne karşı Cr(VI) taşınımına ait J_0 (mol/m^{2}s), P (m/s) ve %RF değerlerindeki değişimler izlenmiştir. Yapılan deneylerde en yüksek J_0 (mol/m^{2}s) ve P (m/s) değerlerinin her iki ektraktant tipinde de ONPOE ile elde edildiği grafiklerden gözlenmektedir. SİM18 ile elde edilen J_0 ve P değerlerinin ise herbir plastikleştirici türünde SİM16 ile elde edilen değerlerden yüksek olduğu gözlenmiştir. Sonuç olarak optimum plastikleştirici türü her iki ekstraktant türü için de ONPOE olarak kabul edilmiştir.

Tablo 4.2 Cr(VI) taşınımı optimizasyon çalışmalarında plastikleştirici türünün etkisi: plastikleştirici oranı % (w/w): 2,10, ekstraktant oranı % (w/w): 6,10, pomza mesh büyüklüğü, 300 mesh, pomza oranı % (w/w): 8,70, ortalama kalınlık 51,50 µm, besleme fazı özellikleri: 100 mg/L Cr(VI) ve 0,5 mol/L HCl, sıyırma fazı özellikleri: 1,0 mol/L NaOH.

SIM16				
Plastikleştirici Türü	ONPOE	NPPE	ADİPAT	TEHP
P (m/s)x10^6	9,5600	6,6580	7,8900	5,6866
J (mol/sm^2)x10^6	0,0018	0,0013	0,0015	0,0011
RF (%)	80,4400	78,5700	73,8400	75,7800
SIM18				
Plastikleştirici Türü	ONPOE	NPPE	ADİPAT	TEHP
P (m/s)x10^6	13,5000	7,9840	8,9800	11,4331
J (mol/sm^2)x10^6	0,0026	0,0015	0,0017	0,0022
RF (%)	97,3400	88,4700	78,8000	95,3600



Şekil 4.9 Cr(VI) taşınımı optimizasyon çalışmalarında BTPİM kalınlığının etkisi: plastikleştirici oranı % (w/w): 2,10, ekstraktant oranı % (w/w): 6,10, pomza mesh büyüklüğü, 300 mesh, pomza oranı % (w/w): 8,70, ortalama kalınlık 51,50 µm, besleme fazı özellikleri: 100 mg/L Cr(VI) ve 0,5 mol/L HCl, sıyırma fazı özellikleri: 1,0 mol/L NaOH.



Şekil 4.10 Cr(VI) taşınımı optimizasyon çalışmalarında BTPİM kalınlığının etkisi: plastikleştirici oranı % (w/w): 2,10, ekstraktant oranı % (w/w): 6,10, pomza mesh büyüklüğü, 300 mesh, pomza oranı % (w/w): 8,70, ortalama kalınlık 51,50 µm, besleme fazı özellikleri: 100 mg/L Cr(VI) ve 0,5 mol/L HCl, sıyırma fazı özellikleri: 1,0 mol/L NaOH.

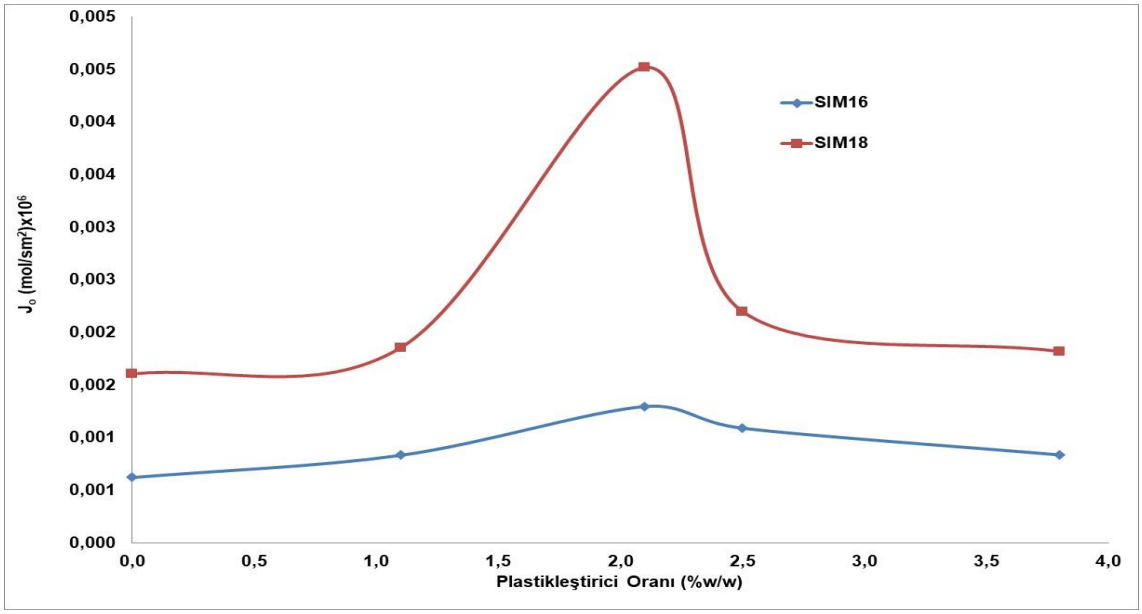
4.2.3 Plastikleştirici oranının Cr(VI) taşınımına etkisi

Yapılan çalışmada plastikleştirici oranının Cr(VI) taşınımı üzerine etkisi deneysel olarak incelenmiş ve elde edilen başlangıç kütle akısı "J_0 (mol/m^{2}s)", geçirgenlik "P (m/s)" ve yüzde geri kazanım "%RF" değerleri tespit edilmiş ve Tablo 4.3'de verilmiştir. Aynı zamanda elde edilen J_0 (mol/m^{2}s) ve P (m/s) sonuçları Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'de grafiksel olarak gösterilmiştir. Hazırlanan deney programına göre % 0,00, % 1,10, %2,10, % 2,50 ve % 3,80 oranlarında TEHP içeren BTPİM'ler hazırlanmış ve bunlarla yapılan Cr(VI) taşınım deneylerinde J_0 (mol/m^{2}s), P (m/s) ve %RF değerlerindeki değişimler izlenmiştir. Deney sonuçlarına göre en yüksek metal taşınımının gerçekleştiği optimum plastikleştirici oranı 2,10 (% w/w) her iki imidazolyum bromür tuzu için de aynı değer olmakla beraber SİM18 tuzunda taşınım parametrelerinin nominal değerlerinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Plastikleştiricinin hiç kullanılmadığı BTPİM ile dahi bir miktar taşınım gözlenmesi ve J_0 değerleri arasındaki oranın yaklaşık 2,5 kat olması ise kullanılan ekstraktantın aynı zamanda plastikleştirici rolü de üstlendiğinin bir kanıtı olarak kabul edilebilir.

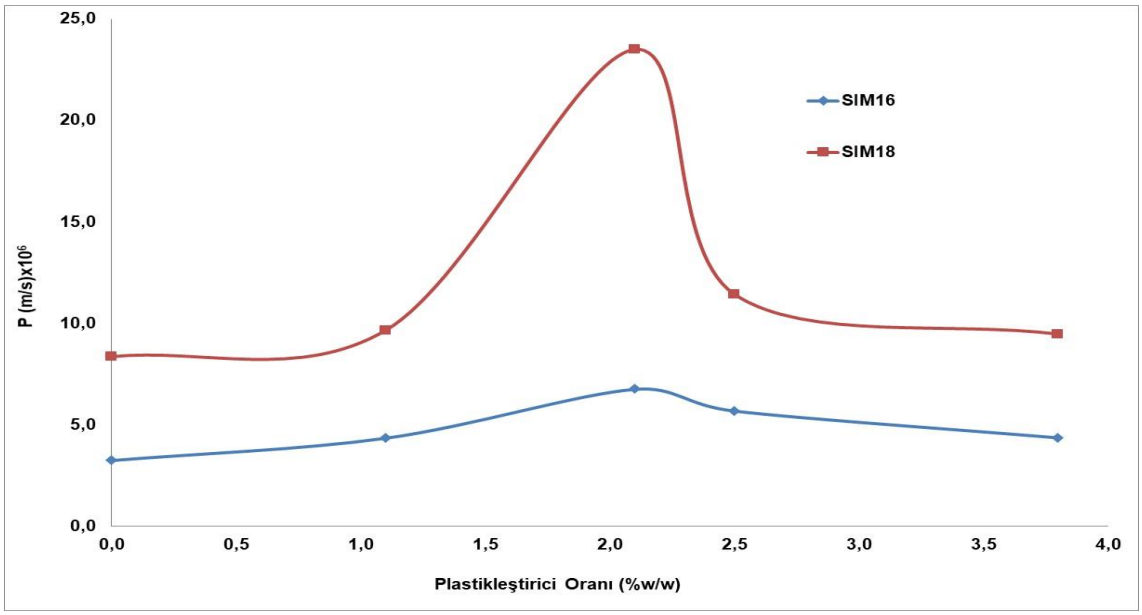
Plastikleştirici oranı 2,10'dan (% w/w) daha yüksek oranlarda hazırlanan membranların yüzeyinde oluşan plastikleştrici kaynaklı ikinci bir tabakanın oluşumu nedeniyle Cr(VI) taşınımında belirgin şekilde azalma olduğu görülmüştür ve bu durumun literatürde yapılan (Zawierucha ve ark. 2013, Ugur ve ark. 2015) çalışmalar ile de uyumlu olduğu gözlenmiştir.

Tablo 4.3 Cr(VI) taşınımı optimizasyon çalışmalarında plastikleştirici oranı etkisi: plastikleştirici türü: ONPOE, ekstraktant oranı % (w/w): 6,10, pomza mesh büyüklüğü, 300 mesh, pomza oranı % (w/w): 8,70, ortalama kalınlık 51,50 μm, besleme fazı özellikleri: 100 mg/L Cr(VI) ve 0,5 mol/L HCl, sıyırma fazı özellikleri: 1,0 mol/L NaOH.

SIM16					
Plastikleştirici Oranı (%w/w)	0,0000	1,1000	2,1000	2,5000	3,8000
P (m/s)x10^6	3,2480	4,3500	6,7580	5,6866	4,3650
J (mol/sm^2)x10^6	0,0006	0,0008	0,0013	0,0011	0,0008
RF (%)	65,3100	69,8500	72,5400	75,7800	73,3800
SIM18					
Plastikleştirici Oranı (%w/w)	0,0000	1,1000	2,1000	2,5000	3,8000
P (m/s)x10^6	8,3600	9,6580	23,5000	11,4331	9,4700
J (mol/sm^2)x10^6	0,0016	0,0019	0,0045	0,0022	0,0018
RF (%)	85,3700	89,6000	93,8700	95,3600	96,5700



Şekil 4.11 Cr(VI) taşınımı optimizasyon çalışmalarında plastikleştirici oranı etkisi: plastikleştirici türü: ONPOE , ekstraktant oranı % (w/w): 6,10, pomza mesh büyüklüğü, 300 mesh, pomza oranı % (w/w): 8,70, ortalama kalınlık 51,50 µm, besleme fazı özellikleri: 100 mg/L Cr(VI) ve 0,5 mol/L HCl, sıyırma fazı özellikleri: 1,0 mol/L NaOH.



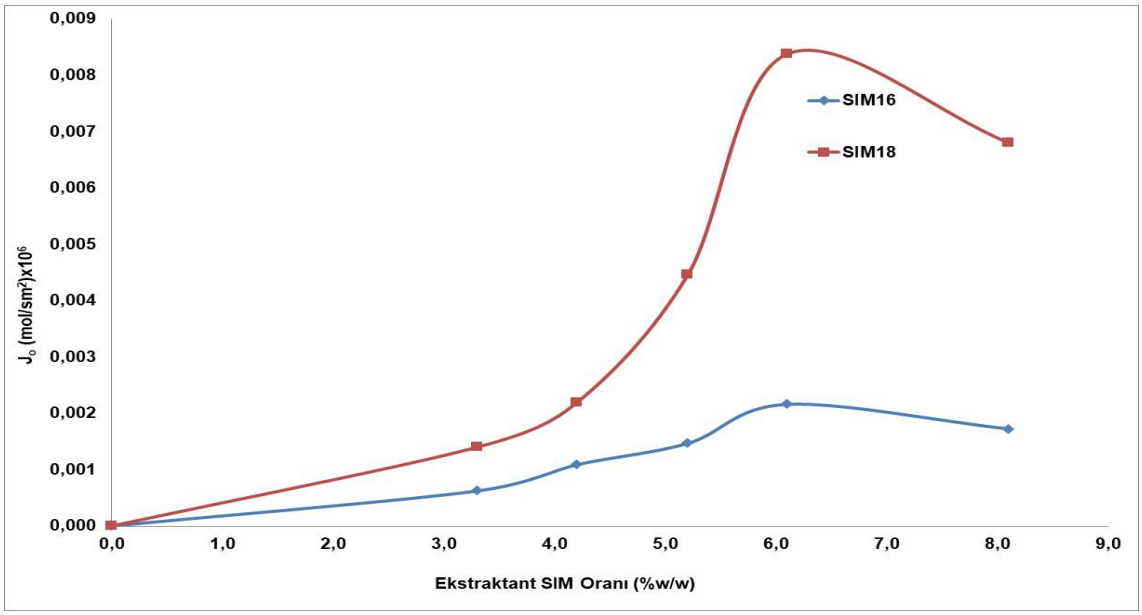
Şekil 4.12 Cr(VI) taşınımı optimizasyon çalışmalarında plastikleştirici oranı etkisi: plastikleştirici türü: ONPOE , ekstraktant oranı % (w/w): 6,10, pomza mesh büyüklüğü, 300 mesh, pomza oranı % (w/w): 8,70, ortalama kalınlık 51,50 µm, besleme fazı özellikleri: 100 mg/L Cr(VI) ve 0,5 mol/L HCl, sıyırma fazı özellikleri: 1,0 mol/L NaOH.

4.2.4 İmidazolyum tuzu oranının Cr(VI) taşınımına etkisi

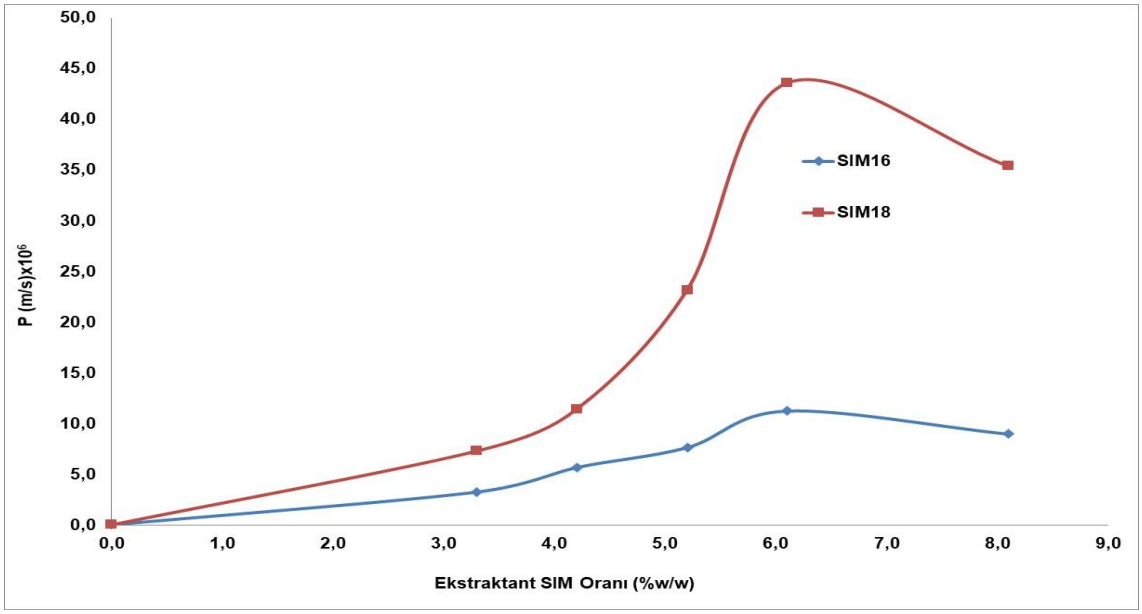
Yapılan çalışmada imidazolyum tuzu oranının Cr(VI) taşınımı üzerine etkisi deneysel olarak incelenmiş ve elde edilen başlangıç kütle akısı "J_0 (mol/m2s)", geçirgenlik "P (m/s)" ve yüzde geri kazanım "%RF" değerleri tespit edilmiş ve Tablo 4.4'de verilmiştir. Aynı zamanda elde edilen J_0 (mol/m^2s) ve P (m/s) sonuçları Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'de grafiksel olarak gösterilmiştir. Hazırlanan deney programına göre % 0,00,% 3,300, %4,20, % 5,20 ve % 6,10 ve 8,10 oranlarında taşıyıcı içerecek şekilde üretilen BTPİM'ler ile Cr(VI) taşınım parametreleri arasındaki J_0 (mol/m^2s), P (m/s) ve %RF değerlerindeki değişimler izlenmiştir. Deney sonuçlarına göre en yüksek metal taşınımını gerçekleştiren optimum imidazoyum tuzu oranı 6,10 (% w/w) olarak belirlenmiştir. Belirtilen imidazolyum tuzu oranlarında hazırlanan BTPİM'ler içerisinde, %6,10'a w/w kadar J_0 ve P değerlerinde SİM18 tuzunda daha yüksek olmak üzere her iki imidazolyum bromür tuzu için de artış görülmektedir. Bu değerden sonra artan imidazolyum oranları ile birlikte J_0 ve P değelerinde azalma görülmektedir. Aynı zamanda SIM 18 tuzu ile hazırlanan membran çözeltisinin yapısal olarak da farklılık gösterdiği ve dayanımının daha düşük olduğu gözlenmiştir. Ayrıca %RF değerlerinin de bu durumu desteklediği gözlenmiştir. Bütün bu parametreler göz önünde bulundurularak optimum imidazolyum tuzu oranı her iki imidazolyum bromür tuzu için de 6,10 (% w/w) olarak tespit edilmiştir. İmidazolyum tuzu içermeyen membranda, Cr(VI) ile iyon çifti oluşturacak ekstraktant bulunmadığı halde geçişin çok az da olsa gözlenmesi membran yapısında bulunan pomzanın adsorptif özelliği ile ilişkilendirilebilir.

Tablo 4.4 Cr(VI) taşınımı optimizasyon çalışmalarında imidazolyum tuzu oranının etkisi: plastikleştirici türü: ONPOE, plastikleştirici oranı %(w/w): 2,10, pomza mesh büyüklüğü, 300 mesh, pomza oranı % (w/w): 8,70, ortalama kalınlık 51,50 µm, besleme fazı özellikleri: 100 mg/L Cr(VI) ve 0,5 mol/L HCl, sıyırma fazı özellikleri: 1,0 mol/L NaOH.

SIM16						
SIM Oranı (%w/w)	0,0000	3,3000	4,2000	5,2000	6,1000	8,1000
P (m/s)x10^6	0,0354	3,2700	5,6866	7,6500	11,2500	8,9800
J (mol/sm^2)x10^6	0,0000	0,0006	0,0011	0,0015	0,0022	0,0017
RF (%)	1,1000	71,3000	75,8000	78,2500	83,4700	82,2400
SIM18						
SIM Oranı (%w/w)	0,0000	3,3000	4,2000	5,2000	6,1000	8,1000
P (m/s)x10^6	0,0354	7,3200	11,4331	23,2000	43,6000	35,4000
J (mol/sm^2)x10^6	0,0000	0,0014	0,0022	0,0045	0,0084	0,0068
RF (%)	1,1000	84,3600	95,3600	96,5800	98,9700	97,5800



Şekil 4.13 Cr(VI) taşınımı optimizasyon çalışmalarında, imidazolyum tuzu oranının etkisi: plastikleştirici türü: ONPOE , plastikleştirici oranı %(w/w): 2,10, pomza mesh büyüklüğü, 300 mesh, pomza oranı % (w/w): 8,70, ortalama kalınlık 51,50 µm, besleme fazı özellikleri: 100 mg/L Cr(VI) ve 0,5 mol/L HCl, sıyırma fazı özellikleri: 1,0 mol/L NaOH.

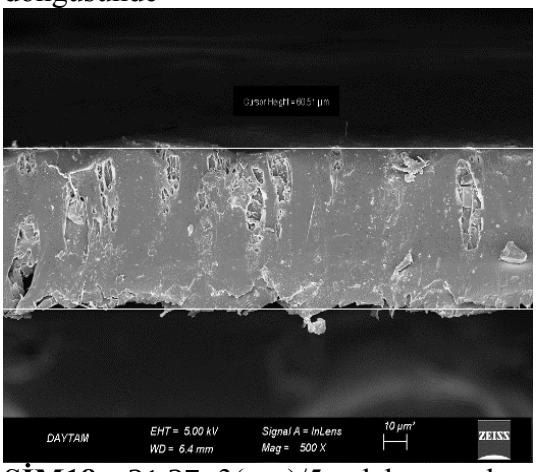
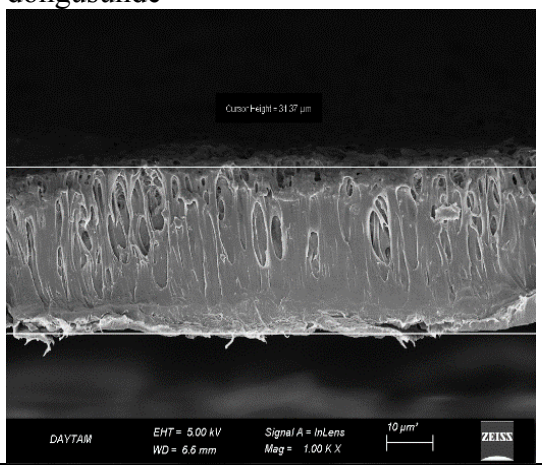


Şekil 4.14 Cr(VI) taşınımı optimizasyon çalışmalarında, imidazolyum tuzu oranının etkisi: plastikleştirici türü: ONPOE, plastikleştirici oranı %(w/w): 2,10, pomza mesh büyüklüğü, 300 mesh, pomza oranı % (w/w): 8,70, ortalama kalınlık 51,50 µm, besleme fazı özellikleri: 100 mg/L Cr(VI) ve 0,5 mol/L HCl, sıyırma fazı özellikleri: 1,0 mol/L NaOH.

4.2.7 Optimum taşınım şartlarında gerçekleştirilen deneyler

3D printer destekli daldırma çıkarma yöntemi kullanılarak boru biçiminde kalıplanan PVDF-co-HFP bazlı ve pomza içeren BTPİM'lerin yapısal olarak deneysel optimizasyon çalışmaları Cr(VI) taşınımı temelinde incelmiş olup, taşınım için en uygun BTPİM bileşimi tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre optimum bileşen oranlarında hazırlanan ve SİM16 ve SİM 18 kodlu imidazolyum bromür tuzlarının kullanıldığı BTPİM'lere ait özellikler Tablo 4.5'de verilmiştir.

Tablo 4.5 Optimum BTPİM bileşimi özellikleri ve değerleri

BTPİM özelliği	**Optimum değer**
PVDF-coHFP oranı (%w/w)	82,60
Membran kalınlığı	**SİM16** 60,51±5(µm)/5 dalma çıkma döngüsünde  **SİM18** 31,37±3(µm)/5 dalma çıkma döngüsünde 
Plastikleştirici türü	ONPOE
Plastikleştirici oranı (% w/w)	2,10
Ekstraktant oranı "imidazolyum bromür tuzu" (% w/w)	6,20
Pomza oranı (% w/w)	8,70
Pomza boyutu	300 (mesh)

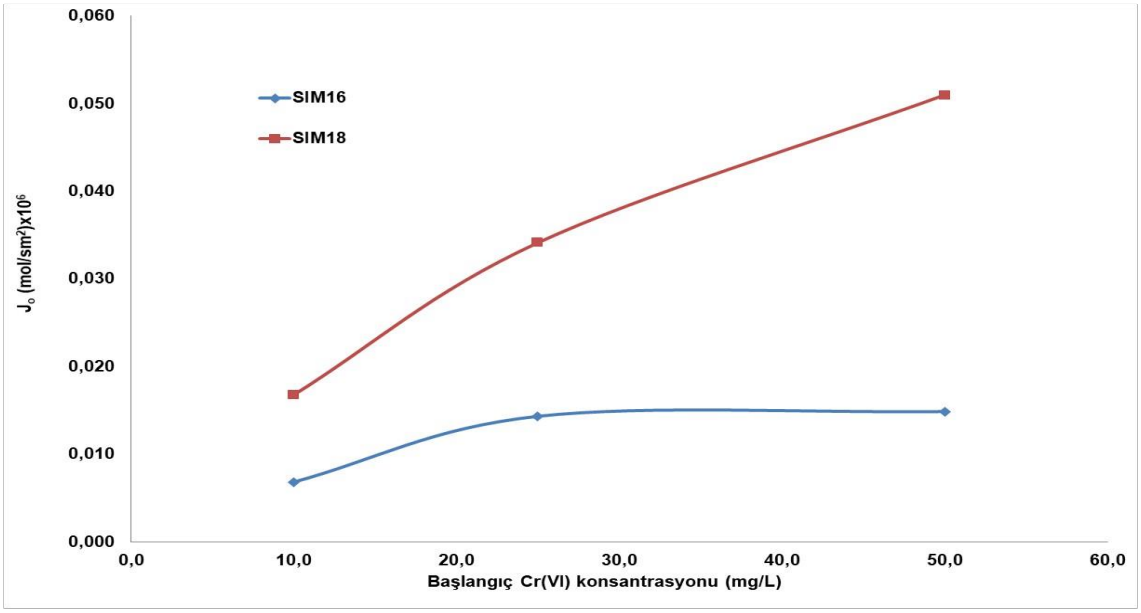
4.2.8 Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonunun taşınımına etkisi

Yapılan çalışmada başlangıç Cr(VI) konsantrasyonunun taşınıma etkisi deneysel olarak incelenmiş ve elde edilen başlangıç kütle akısı "J_0 (mol/m2s)", geçirgenlik "P (m/s)" ve

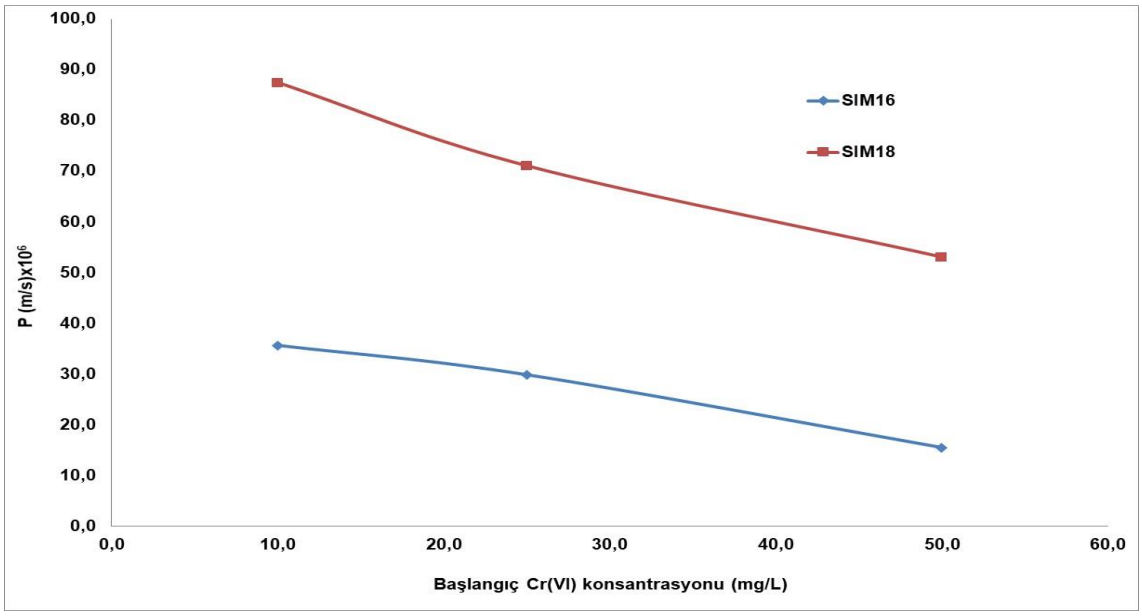
yüzde geri kazanım "%RF" değerleri tespit edilmiş ve Tablo 4.6'da verilmiştir. Yapılan çalışmalara göre parametreler üzerinde yapılan optimizasyon çalışmalarıyla Tablo 4.5'deki bileşime sahip BTPİM'ler SİM16 ve SİM 18 imidazolyum bromür tuzları için ayrı ayrı hazırlandı. SIM 16 ve SIM18 tuzları için sırasıyla 60,50 ve 36,20 μm çeper kalınlığına sahip BTPİM'ler; 10, 25, 50 mg/L başlangıç konsantrasyonlarında Cr(VI) içeren çözeltiler ile seyreltikten derişiğe doğru bir seri çözelti ile test edilmiştir. Aynı zamanda elde edilen J_0(mol/m^2s) ve P (m/s) sonuçları grafiksel olarak da Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'de verilmiştir. Permeasyon grafikleri incelendiğinde 50 mg/L'ye kadar yapılan deneylere başlangıç konsantrasyonu arttıkça permeasyon değerlerinin belirgin biçimde azaldığı görülmektedir. Bunun tersine J_0 değerlerinin başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu arttıkça arttığı ve RF değerlerinde de neredeyse belirgin bir azalmanın olmadığı gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar optimize edilen polimer membran prosesinin seyreltik çözeltilerden derişik çözeltilere kadar geniş bir konsantrasyon spektrumunda çalışılabileceğinin bir kanıtı olarak kabul edilebilir.

Tablo 4.6 Cr(VI) konsantrasyonunun optimum bileşimdeki BTPİM üzerine etkisi

SIM16				
Başlangıç Kons. (mg/L)	**10,00**	**25,00**	**50,00**	
P (m/s)x10^6	35,60	29,80	15,46	
J (mol/sm^2)x10^6	0,0068	0,0143	0,0149	
RF (%)	88,20	85,36	83,54	
SIM18				
Başlangıç Kons. (mg/L)	**10,0000**	**25,0000**	**50,0000**	
P (m/s)x10^6	87,4000	71,0000	53,0000	
J (mol/sm^2)x10^6	0,0168	0,0341	0,0510	
RF (%)	98,4700	97,5800	96,1400	



Şekil 4.15 Cr(VI) konsantrasyonunun optimum bileşimdeki BTPİM üzerine etkisi



Şekil 4.16 Cr(VI) konsantrasyonunun optimum bileşimdeki BTPİM üzerine etkisi

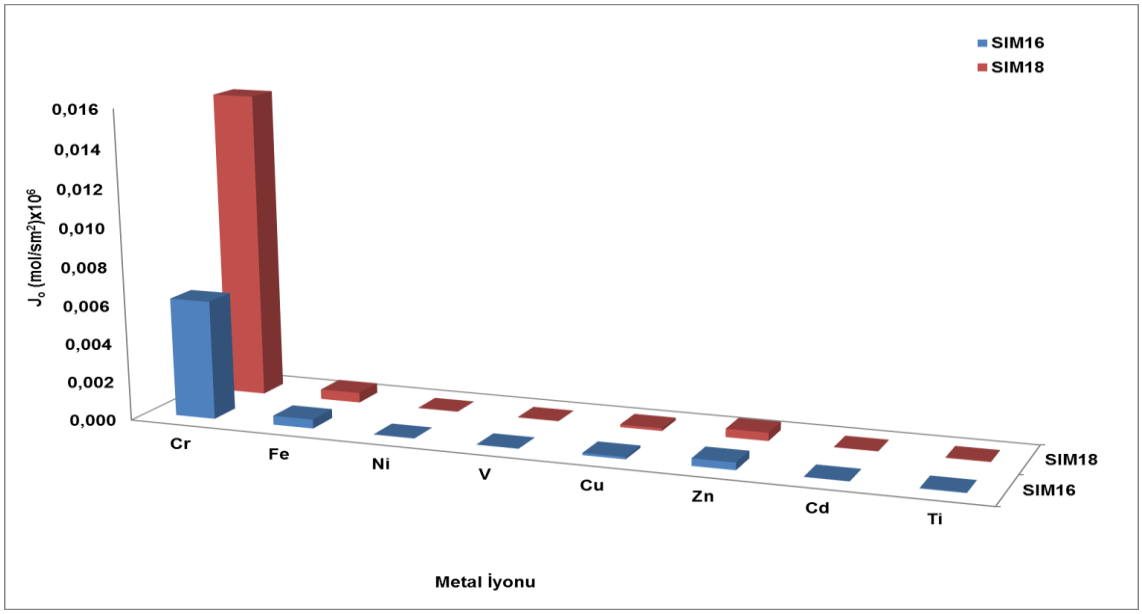
4.2.9 Optimum şartlarda BTPİM'nın seçiciliğinin belirlenmesi

Yapılan çalışmada diğer önemli bir basamak ise, optimum bileşen değerlerinde üretilen BTPİM'lerin Cr(VI)'yı diğer metallere karşı seçiciliğidir. Bu durumda gerçekçi

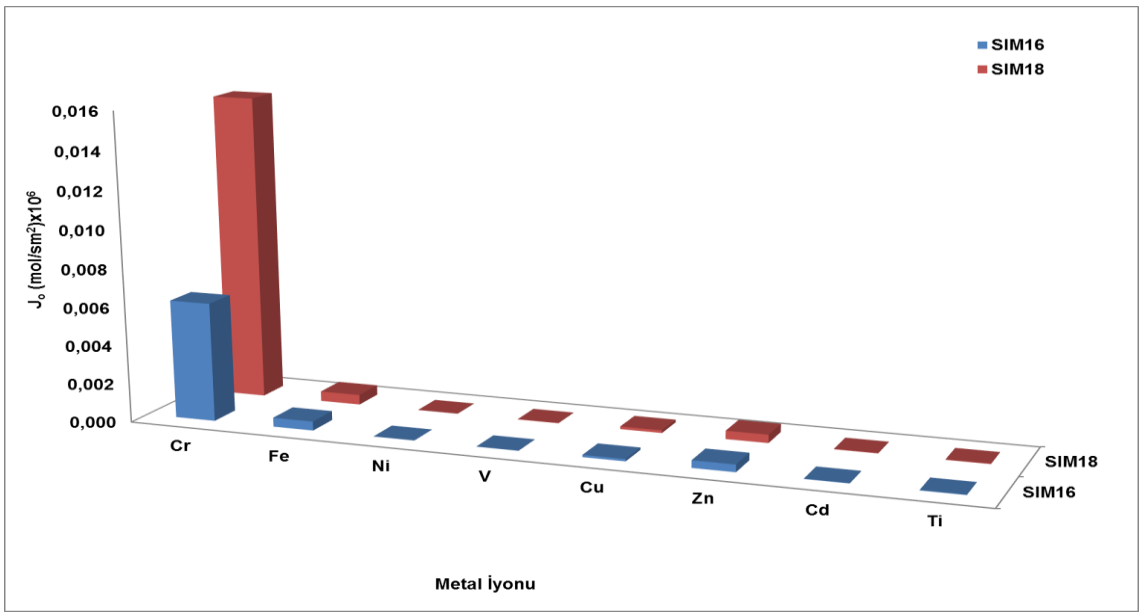
olabilmesi açısından Cr(VI)'nın sanayi atıklarında sıklıkla birlikte kullanıldığı Fe(III), Ni(II), Cu(II), V(V), Ti(IV), Zn(II) ve Cd(II) metalleri ile hazırlanan 0.5 mol/L HCl çözeltisi, optimum bileşimde hazırlanan BTPİM'ye karşı test edilmiştir. Çalışma sonucunda elde edilen, geçirgenlik "P (m/s)"kütle akısı "J_0 (mol/m^2s)" ve yüzde geri kazanım "%RF" değerleri Tablo 4.7'de verilmiştir. Aynı zamanda BTPİM' nin metallere karşı seçiciliğini ifade eden P ve J_0 grafikler Şekil 4.17 ve Şekil 4.18'da ifade edilmiştir. Cr(VI)'nın HCl çözelti ortamında sıyırma fazına taşınımında Fe(III) ve Zn(II)'nın da girişime elverişli olduğu, diğer metal iyonlarının ise daha az girişiminin olduğu gözlenmiştir. Sonuçlar incelendiğinde çoklu metal ortamında Cr(VI)'nın yüksek seçicilikle taşınarak geri kazanımı gerçekleştirilmiştir. J_0 değerleri baz alınarak yapılan girişim miktarı büyükten küçüğe doğru: Fe(III)>Zn(II)>Cu(II)>Ti(IV)>V(V)> Cd(II)>Ni(II)'dir. Elde edilen J_0 değerleri kullanılarak ayırma faktörleri de hesaplanmıştır. Buna göre en yüksek SF değeri Cr(VI) iiçin Ni(II) iyonu arasında gözlenmiş olup en düşük SF değeri Fe(III) iyonu arasında olduğu belirlenmiştir.

Tablo 4.7 Besleme fazındaki optimum şartlarda metal türlerinin Cr(VI) taşınımına etkisi.

SIM16								
Kalınlık (um)	**Cr**	**Fe**	**Ni**	**V**	**Cu**	**Zn**	**Cd**	**Ti**
P (m/s)x10^6	32,1121	2,4578	0,0310	0,0570	0,6110	2,0191	0,1019	0,1019
J (mol/sm^2)x10^6	0,0062	0,0005	0,0000	0,0000	0,0001	0,0004	0,0000	0,0000
RF (%)	84,6500	8,2000	0,0100	0,0100	0,0110	0,0900	0,0100	0,0110
SF								
	$SF_{Cr/Fe}$	**$SF_{Cr/Ni}$**	**$SF_{Cr/V}$**	**$SF_{Cr/Cu}$**	**$SF_{Cr/Zn}$**	**$SF_{Cr/Cd}$**	**$SF_{Cr/Ti}$**	
	13,07	1036,34	563,18	52,56	15,90	315,10	315,10	
SIM18								
Kalınlık (um)	**Cr**	**Fe**	**Ni**	**V**	**Cu**	**Zn**	**Cd**	**Ti**
P (m/s)x10^6	82,4400	2,6790	0,0325	0,0775	0,7331	2,2614	0,1101	0,1029
J (mol/sm^2)x10^6	0,0159	0,0005	0,0000	0,0000	0,0001	0,0004	0,0000	0,0000
RF (%)	98,5400	9,0200	0,0110	0,0110	0,0121	0,0990	0,0110	0,0121
SF								
	$SF_{Cr/Fe}$	**$SF_{Cr/Ni}$**	**$SF_{Cr/V}$**	**$SF_{Cr/Cu}$**	**$SF_{Cr/Zn}$**	**$SF_{Cr/Cd}$**	**$SF_{Cr/Ti}$**	
	30,77	2533,86	1063,11	112,45	36,46	749,02	800,93	



Şekil 4.17 Optimum taşınım şartlarında besleme fazındaki metal türlerinin geçirgenlik katsayısına etkisi.



Şekil 4.18 Optimum taşınım şartlarında besleme fazındaki metal türlerinin akı değerine etkisi.

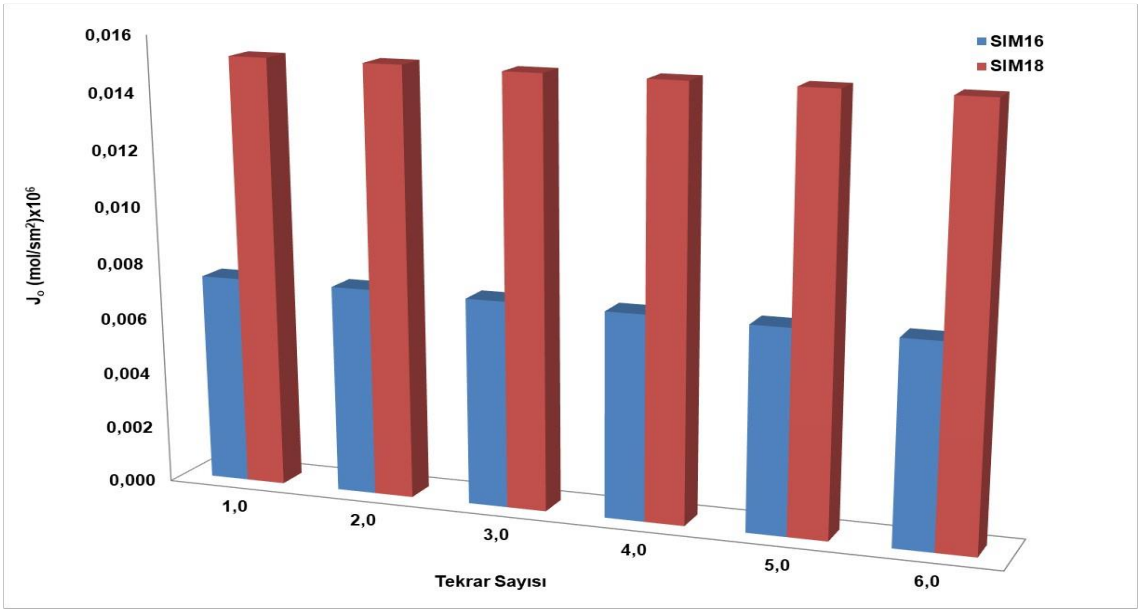
4.2.10 Optimum şartlarda membran taşınım stabilite deneyleri

Membran bazlı proseslerin geliştirilmesi gereken en önemli konulardan birinin membranda güçlü stabilitenin sağlanabilmesi olduğu bilinmektedir. Membranın çalışma

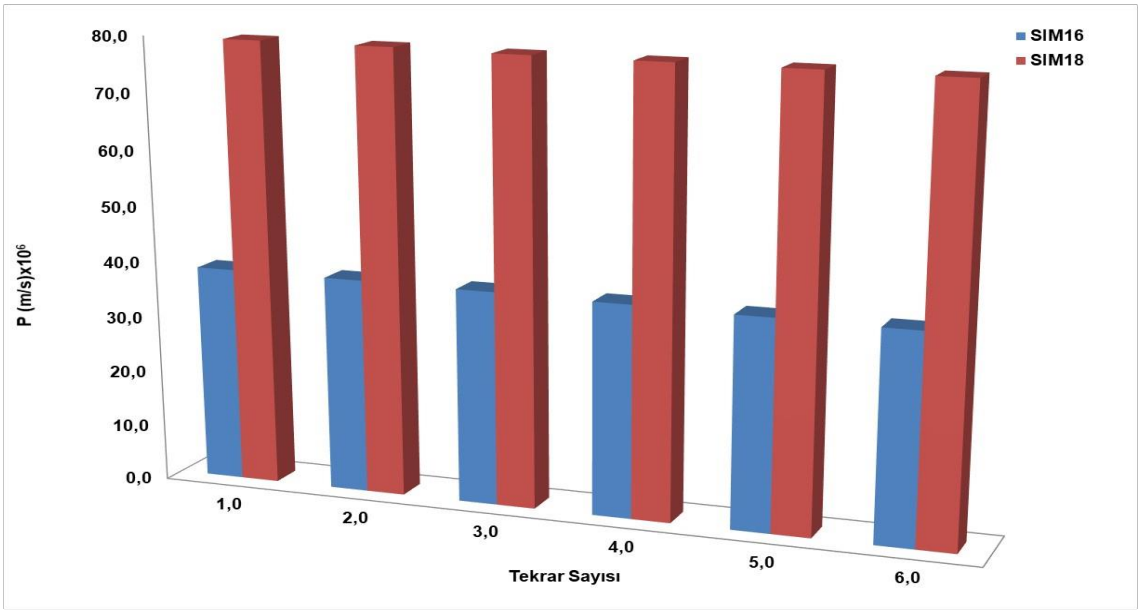
sürecinde prosesde uzun süre aynı taşınım performansı ile kullanılabilmesi oldukça önemlidir. Belirlenen optimum şartlarda üretilen BTPİM'lerin proseslerde sürekli kullanımındaki performanslarını test etmek ve taşınım parametrelerinin tersinir prosesler ile uyumunu tespit etmek için bir seri deney yapılmıştır. Deneyler 10 mg/L'lik Cr(VI) içeren başlangıç çözeltisi kullanılarak 6 saatlik döngülerle sürekli olarak gerçekleştirilmiştir. 6 saatlik periyodlarda besleme ve sıyırma çözeltileri yenilenmiş ve boşaltılan çözeltilerdeki taşınım sonuçları incelenerek BTPİM'lerin sürdürülebilirliği belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre Cr(VI) ekstraksiyon ve sıyırması için birinci ve altıncı döngüler arasında yaklaşık kaybın benzer olduğu gözlenmiştir. Her ne kadar IM18 tuzu kullanılarak membran eldesi zor olsa da, IM18 tuzunun taşıma kapasitesi ve stabilitesi IM16 tuzuna göre daha fazla olarak gözlenmiştir. BTPİM'lerin üstün bir performans gösterdiği tespit edilmiştir.

Tablo 4.8 Optimum şartlarda BTPİM taşınım stabilitesinin belirlenmesi

SIM16						
Tekrar Sayısı	1,0000	2,0000	3,0000	4,0000	5,0000	6,0000
P (m/s)x10^6	38,6000	38,5000	38,3000	38,0000	37,7000	37,5000
J (mol/sm^2)x10^6	0,0074	0,0074	0,0074	0,0073	0,0073	0,0072
RF (%)	84,6500	84,2500	84,1000	83,9500	82,1400	81,4000
SIM18						
Tekrar Sayısı	1,0000	2,0000	3,0000	4,0000	5,0000	6,0000
P (m/s)x10^6	79,4000	79,3000	79,0000	78,9000	78,8000	78,6000
J (mol/sm^2)x10^6	0,0153	0,0153	0,0152	0,0152	0,0152	0,0151
RF (%)	98,5400	98,3000	97,9000	97,8400	97,5000	97,3000



Şekil 4.19 Optimum şartlarda BTPİM taşınım stabilitesinin belirlenmesi



Şekil 4.20 Optimum şartlarda PVDF-co-HFP bazlı BTPİM taşınım stabilitesinin belirlenmesi

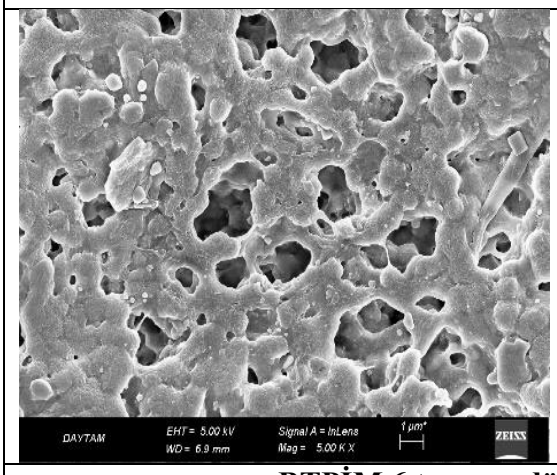
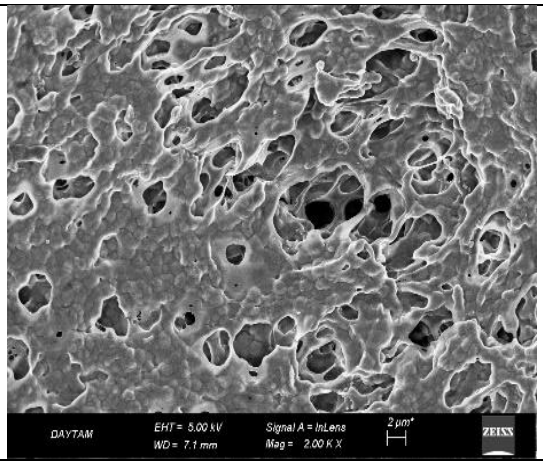
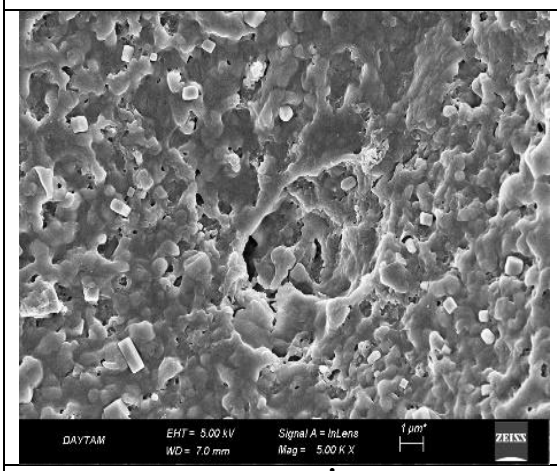
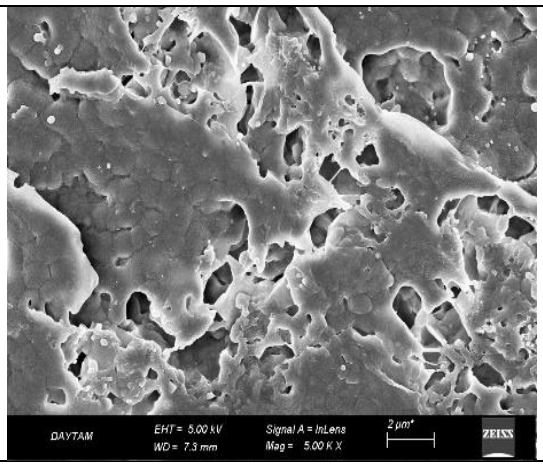
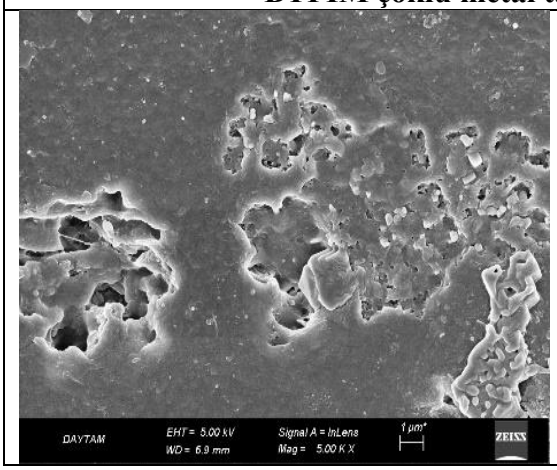
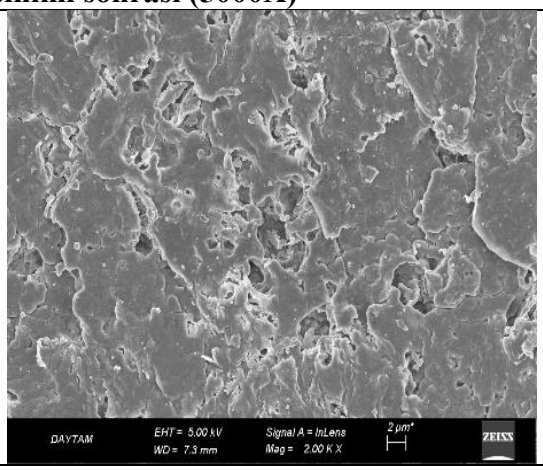
4.3 BTPİM' lerin SEM, AFM ve Temas Açısı Ölçümü ile Yüzey ve Morfolojik Karakterizasyonu

Gerçekleştirilen tez çalışmasında sabit olan sulu faz özelliklerine göre en yüksek Cr(VI) taşınım ve ayırım değerlerinin elde edildiği BTPİM bileşim oran ve türlerinin tespiti ile optimizasyonu çalışmanın temel amacı olarak daha önce de belirttiğimiz üzere çalışmanın amacı olarak belirlenmiştir. Bu amaçla PVDF-co-HFP bazlı pomza içeren BTPİM'lere ait temel bileşim özellikleri (imidazolyum tuzu türü ve miktarı, plastikleştirici türü, miktarı, membran kalınlığı ve pomza mesh boyutu ve miktarı) her bir parametre için deneysel olarak Cr(VI) taşınımıyla optimize edilmiştir. Optimum bileşenler kullanılarak hazırlanan BTPİM'lerin morfolojik ve yüzey karakteristikleri, her iki tür membran için de incelenmiştir. Bahsedilen incelemeler SEM, AFM mikro görüntüleme ve temas açısı ölçümleri ile gerçekleştirilmiştir.

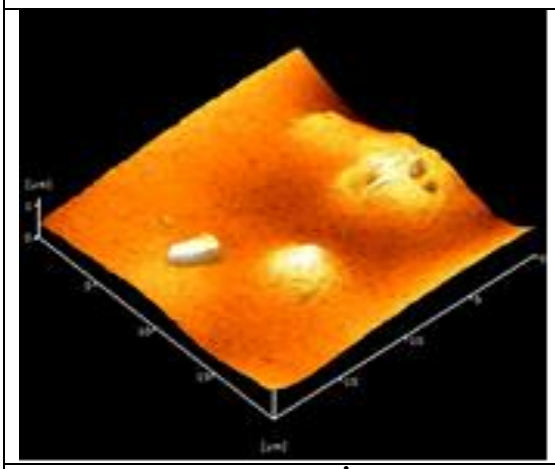
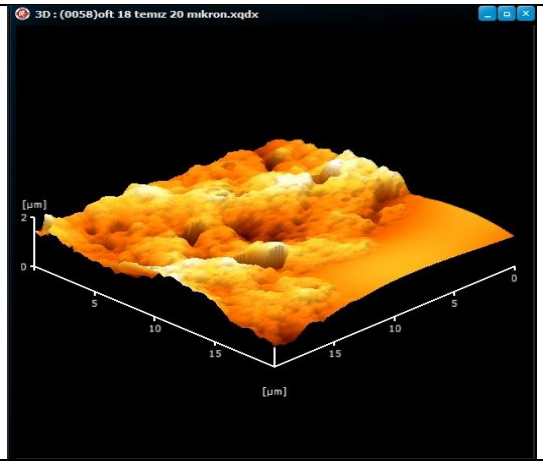
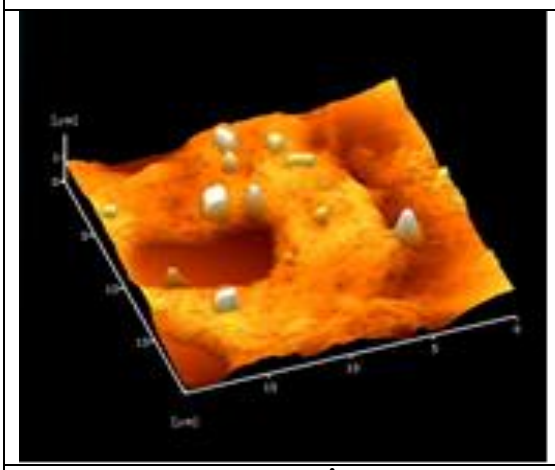
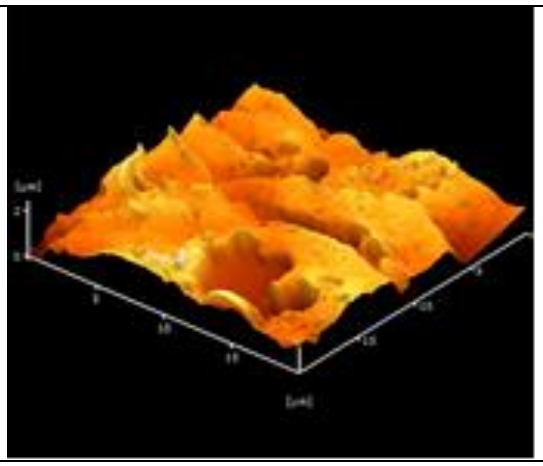
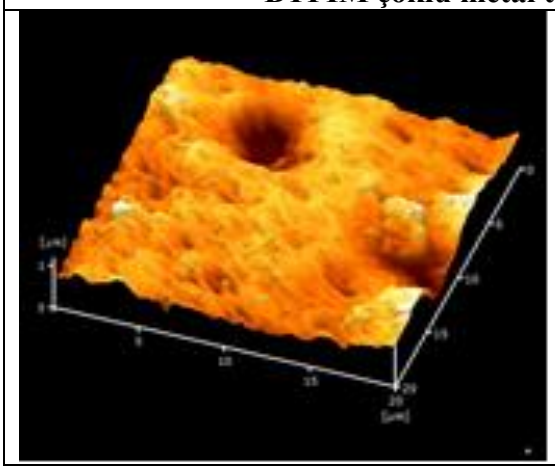
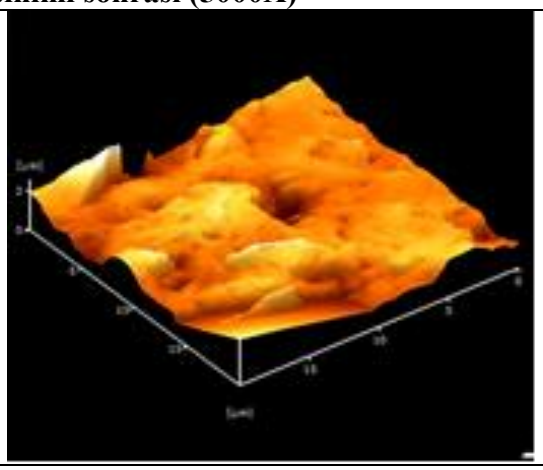
Yapılan çalışmalarda optimum bileşen oranlarında hazırlanan farklı türlerde iyonik sıvılar içeren BTPİM'lerin Cr(VI) taşınımında kullanılmamış, döngü deneylerinden sonra ve çoklu çözelti ile muameleden sonra SEM, AFM mikro fotoğrafları ve temas açısı ölçümü sonuçları sırasıyla Tablo 4.9, 4.10, 4.11 ve 4.12'de verilmiştir. SEM mikro fotoğraflarına göre; Cr(VI) taşınımında kullanımdan önce membran gözeneklerinin belirgin bir şekilde gözlenebilmesine rağmen, özellikle çoklu taşınım işleminden sonra membranların daha pürüzsüz bir yapıya dönüştükleri ve gözeneklerinin ise neredeyse kaybolduğu gözlenmiştir. Bu değişiklikler taşınım sürecinde membran içerisindeki İS bazlı ektraktant ile Cr(VI) arasında oluşan kompleks molekülünün (iyon çifti veya adduct) membran gözeneklerini doldurduğu sonucunu bizleri ulaştırmaktadır. Bu durum membranlara ait fotoğraflar ve AFM paternlerindeki farklılıklarla da doğrulanmıştır. Tüm bu veriler ışığında, membranların yüzey morforlojilerinin Cr(VI) taşınımı sonrasında daha pürüzsüz bir hal aldığı ve tepe ve çukur bölgelerin azaldığı yani ortalama pürüzlülüğün belirgin bir bicinde azaldığı görülmektedir. AFM ve SEM paternleri dikkate alındığında bazı membranların yüzeylerinde taşınım prosesi sonrası kristalimsi oluşumların varolduğu gözlemlenmiştir. Bu durumun da Cr(VI) ile iyonik sıvılar arasında oluşan ve pomza partiküllerinin üzerindeki kristalimsi yapılar olduğu düşünülebilir. BTPİM'ler temas açıları yönünden incelenecek olursa; metal taşınımında

kullanılan membranların temas açılarının daha hidrofilik yöne kayma gösterdiği, kullanılmamış temiz BTPİM'lerin ise nispeten daha hidrofobik olarak sınıflandırıldığı gözlenmektedir.

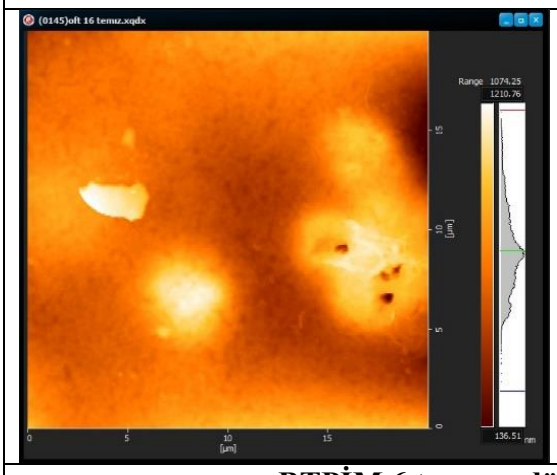
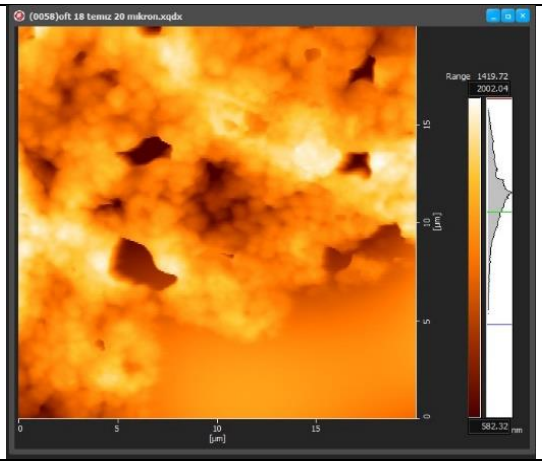
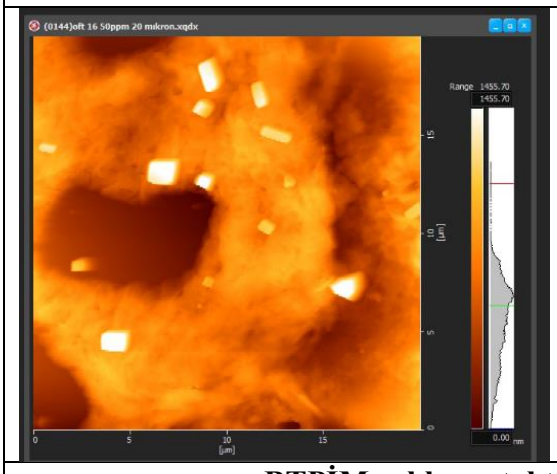
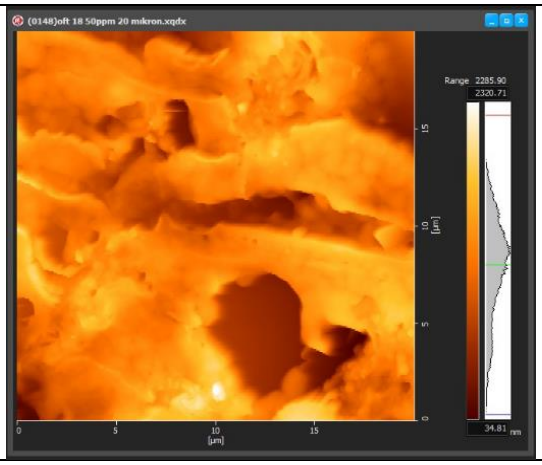
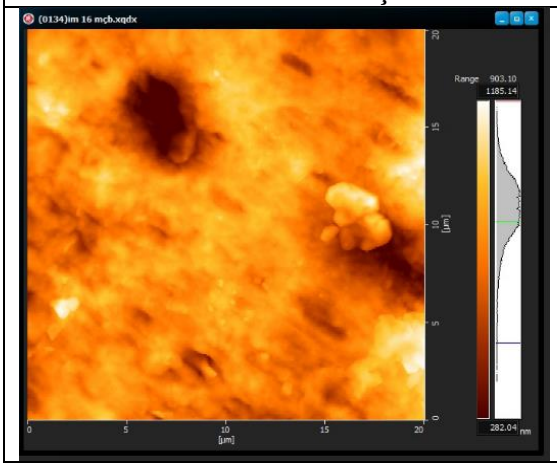
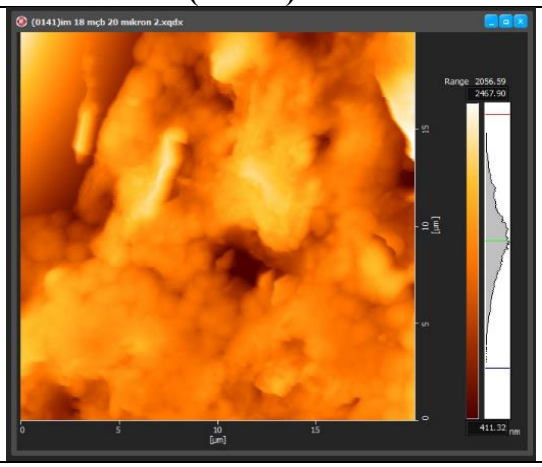
Tablo 4.9 Optimum şartlarda Cr(VI) taşınımında kullanılan BTPİM ve BTPİM'lerin SEM mikro fotografları

Optimum bileşimde hazırlanan kullanılmamış BTPİM temiz (5000X)	
SIM16	**SIM18**
	
BTPİM 6 taşınım döngüsü sonrası (5000X)	
SIM16	**SIM18**
	
BTPİM çoklu metal taşınımı sonrası (5000X)	
	

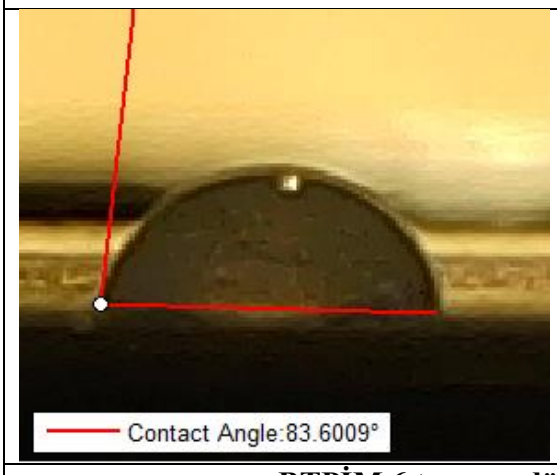
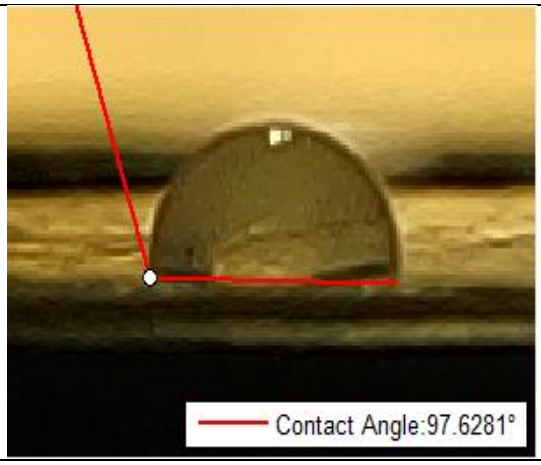
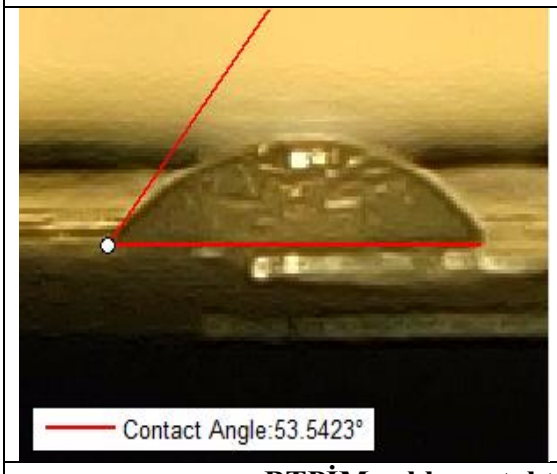
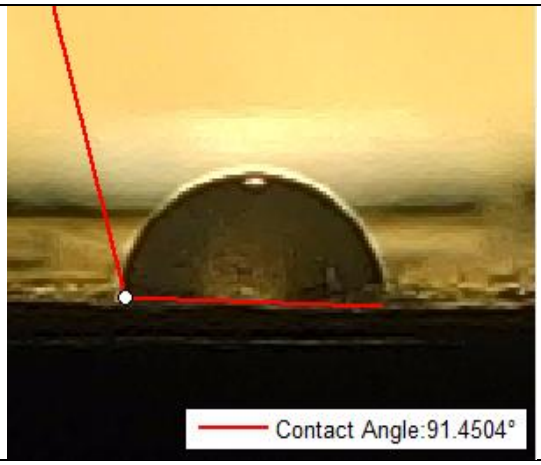
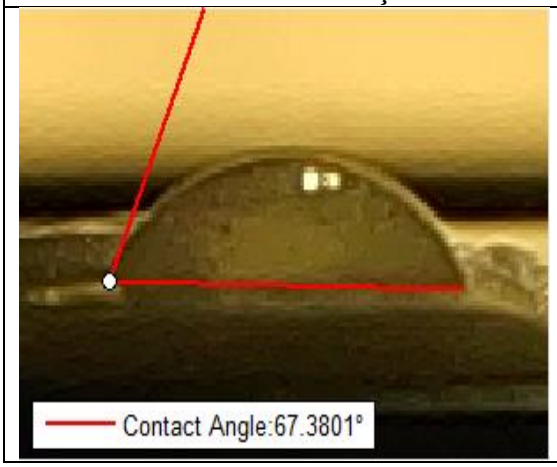
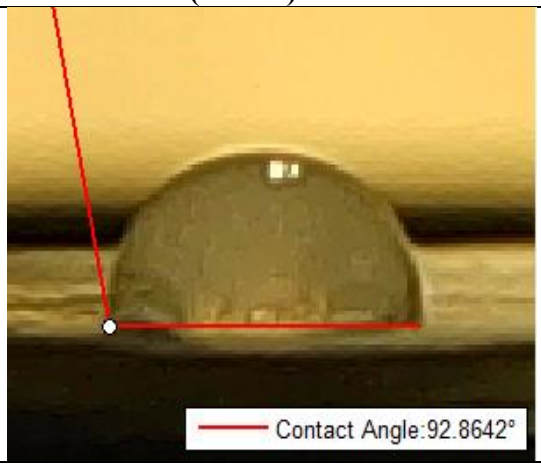
Tablo 4.10 Optimum şartlarda Cr(VI) taşınımında kullanılan BTPİM ve BTPİM'lerin AFM mikro fotografları

Optimum bileşimde hazırlanan kullanılmamış BTPİM temiz (5000X)	
SIM16	**SIM18**
	
BTPİM 6 taşınım döngüsü sonrası (5000X)	
SIM16	**SIM18**
	
BTPİM çoklu metal taşınımı sonrası (5000X)	
	

Tablo 4.11 Optimum şartlarda Cr(VI) taşınımında kullanılan BTPİM ve BTPİM'lerin AFM mikro fotografları pürüzlülük paternleri

Optimum bileşimde hazırlanan kullanılmamış BTPİM temiz (5000X)	
SIM16	**SIM18**
	
BTPİM 6 taşınım döngüsü sonrası (5000X)	
SIM16	**SIM18**
	
BTPİM çoklu metal taşınımı sonrası (5000X)	
	

Tablo 4.12 Optimum şartlarda Cr(VI) taşınımında kullanılan BTPİM ve BTPİM'lerin temas açısı ölçümlerine ait fotoğraflar.

Optimum bileşimde hazırlanan kullanılmamış BTPİM temiz (5000X)	
SIM16	**SIM18**
	
BTPİM 6 taşınım döngüsü sonrası (5000X)	
SIM16	**SIM18**
	
BTPİM çoklu metal taşınımı sonrası (5000X)	
	

5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Yapılan deneysel tez çalışmaları neticesinde, daldırma çıkarma yöntemi ile boru biçiminde kalıplanan polimer içerikli membranların yapısında dünyadaki rezervinin yaklaşık yarısı ülkemizde bulunan pomza minerali membranın mukavemetini ve adsorptif kapasitesini artırmak için kullanılmıştır. Böylece üretilen BTPİM'lerin optimum bileşenlerini belirleme çalışmaları sürekli akışlı proses üzerinde Cr(VI) taşınım performansı incelenerek gerçekleştirilmiştir. HCl^-'li sulu çözelti ortamından Cr(VI)'nın taşınımı üzerine BTPİM bileşenlerinin etkisi; imidazolyum tuzu türü ve oranı, plastikleştirici türü ve oranı, membran kalınlığı gibi membran parametreleri ışığında incelenmiştir. Tüm bu çalışmalar sonucu elde edilen bazı önemli sonuçlar aşağıda tartışılmış ve çalışmadan elde edilen sonuçlara dair bazı öneriler verilmiştir.

Plastikleştirici türü ve oranının membranın madde taşınımında önemli bir rolünün olduğu bilinen bir gerçektir. Plastikleştirici moleküllerinin polimer zincirlerinin arasına girerek polimer zincirlerinin birbirlerine olan uzaklığını artırdığı, bu etkiyle beraber membranın daha elastik yapıda olmasını sağladığı ve gözenek yapıları üzerinde etkili olduğu bilinmektedir (Wionczyk ve ark. 2001, Kozlowski ve Walkowiak 2004, Ashraf ve ark. 2013). Gözeneklerin artması çoğu zaman difüzyon hızının artmasına imkan verir. Plastikleştirici taşınım mekanizmasında; ekstrakte olan türlerin membran fazda çözünürlüğüne ve bu türlerin membran fazda hareket kabiliyetinine etki ettiği söylenebilir (Nghiem ve ark. 2006). Plastikleştiriciler polimerik membranlarda her zaman benzer etkiyi göstermeyebilir. Plastikleştiricilerin ve bileşenlerin bazı farklı türlerine göre membranların kalınlıklarında artma meydana gelir ve dolayısıyla ekstrakte edilecek maddenin taşınımı sırasında alacağı yol artmış olur (Kebiche-Senhadji ve ark. 2010). Bu sebepten ötürü madde taşınımına dair P ve J_0 değerleri doğrudan etkilenmiş olur (Almeida ve ark. 2012, St John ve ark. 2012, Almeida ve ark. 2015). Yapılan çalışma kapsamında da benzer sonuçları elde etmemizle beraber kullanılan diğer plastikleştiricilere göre daha etkili olan ve ONPOE kısaltması ile tezde verilen eter türevi olan orto-nitro fenil oktil eter'in diğer plastikleştiricilere nazaran pomza katkılı BTPİM ile uyumlu olması ve membranın taşınım kinetiğine olumlu yönde etki edeceği görülmüştür.

Kullanılan bir diğer önemli bileşen ise BTPİM'lerin bileşiminde kullanılan ekstraktant maddedir ve çalışmamızda ekstraktant madde olarak imidazolyum tuzu olan ve alkil dal uzunlukları 16 ve 18 olan SİM'ler kullanılmıştır. Kullanılan SİM'lerin diğer imidazolym türevi İS'ler gibi biyobozunurluk özellikliği vardır. Hazırlanan BTPİM'lerin ticari ve biyobozunur olmayan ekstraktantlar ile hazırlanan membranlara göre daha çevre dostu olduğu düşünülebilir. BTPİM bazlı proseslerde ekstraktantın bağlama kapasitesinin yüksek olması da bir diğer önemli husustur. Membran taşıyıcı kapasitesi açısından doygunluğa ulaştıktan sonra taşıyıcının fazlasının membranın viskozitesini artırdığı ilgili literatürden de görülmektedir (Kavitha ve Palanivelu 2012). Bu durum besleme fazından sıyırma fazına membran içerisinden madde taşınımının azalmasına sebep olmaktadır (Saf ve ark. 2011). Yapılan çalışma neticesinde oransal olarak daha az ekstraktant kullanımı ile yüksek Cr(VI) taşınım verimleri elde edilmiştir. Böylece düşük kimyasal madde tüketimi ve daha az çevresel kirliliğe sebep olma koşulları sağlanmıştır.

Çalışmanın diğer amacı pomza mineraline yeni ve ekonomik değeri daha yüksek bir kullanım alanı temin etmek ve boru tipi membran üretim yöntemlerine katkı sağlayabilmektir. Pomzanın ucuz, bol bulunur, doğal bir adsorptif mineral olması, bununn polimerik membran içerisinde kullanıldığında membranın adsorptif kapasitesini artıracağı ve membranın mukavemetini artıracağı sonuçlarına ulaşılmıştır. Görülmüştür ki, pomza mineralinin membran bileşiminde kullanımının membrana fiziksel bir destekte bulunmuş ve böylece endüstriyel proseslerde yüksek performanslı ve ekonomik kullanımı sağlanmıştır.

Optimum bileşenli BTPİM'ler ile yapılan, kapasite, stabilite Cr(VI) iyonuna karşı seçicilik çalışmalarında elde edilen sonuçlar çerçevesinde, geliştirilen membran bileşiminin sürekli akışlı proseslerde kullanımı mümkün kılınmıştır. Yine elde edilen veriler doğrultusunda IM18'in, IM16'ya nazaran daha stabil olduğu ve yüksek verim ve seçicilik ile Cr(VI)'yı HCl li ortamlardan ayırarak taşıdığı gözlenmiştir. Ayırma faktörleri aşağıdaki eşitlik (5.1) ile hesaplanmış Tablo 4.7'de verilmiştir. Buna göre

üretilen membranların diğer metallere karşı Cr(VI) ayırma özelliğinin oldukça iyi olduğu gözlemlenmiştir.

$$SF = \frac{J_{0\,Cr(VI)}}{J_{0\,Metal}} \quad (5.1)$$

Bu çalışma kapsamında optimize edilen membran bileşiminin sürekli akışlı prosesler üzerinde laboratuvar ölçekli çalışmalar neticesinde optimizasyonu Cr(VI) taşınmı ve ayırımı baz alınarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın sürekli akışlı prosesler üzerinde optimize edilmesi bu membran prosesinin endüstriyelleşmesi bağlamında da önem arz etmektedir. Geliştirilen membran prosesinin hem kapasite artırımı hem de ayırma çeşitliliğinin artırımı kullanılacak farklı ekstraktantlar ile mümkün olacaktır. Bu açıdan endüstriyel uygulanabilirliği oldukça yüksek kabul edilen prosesin kaplama endüstrilerinden, kibrit üretim tesislerine kadar geniş bir spektrumdaki endüstriyel uygulamalarda geri kazanım ve ayırma amaçlı kullanımları mümkün olacaktır. Geliştirilen ve optimize edilen prosesin sadece Cr(VI) için değil, uygun sulu çözelti ortamında anyonik formda olan birçok inorganik ve organik bileşiğin ayrılması ve/veya giderilmesinde kullanılabileceği elde edilen sonuçlar çerçevesinde öngörülmüştür.

KAYNAKLAR

Aguado, S., C.-H. Nicolas, V. Moizan-Baslé, C. Nieto, H. Amrouche, N. Bats, N. Audebrand ve D. Farrusseng (2011). "Facile synthesis of an ultramicroporous MOF tubular membrane with selectivity towards CO2." New J. Chem. **35**(1): 41-44.

Aguilar, J., M. Sanchez-Castellanos, E. R. de San Miguel ve 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.

Ahmadi, M., S. Janakiram, Z. D. Dai, L. Ansaloni ve L. Y. Deng (2018). "Performance of Mixed Matrix Membranes Containing Porous Two-Dimensional (2D) and Three-Dimensional (3D) Fillers for CO2 Separation: A Review." Membranes **8**(3).

Ali Kumbasar, R. (2009). "Extraction of chromium (VI) from multicomponent acidic solutions by emulsion liquid membranes using TOPO as extractant." J Hazard Mater **167**(1–3): 1141-1147.

Almeida, M. I. G. S., R. W. Cattrall ve 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 ve 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.

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 ve 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.

Ashraf, M. A., M. J. Maah, A. K. Qureshi, M. Gharibreza ve I. Yusoff (2013). "Synthetic polymer composite membrane for the desalination of saline water." Desalination and Water Treatment **51**(16-18): 3650-3661.

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

Ay, O. (2014). KROM ZENGİNLEŞTİRME TESİSİ PERFORMANSININ ARTTIRILMASININ ARAŞTIRILMASI. ADANA, Çukurova Üniversitesi.

Baba, Y., F. Kubota, M. Goto, R. W. Cattrall ve S. D. Kolev (2016). "Separation of cobalt(II) from manganese(II) using a polymer inclusion membrane with N-[N,N-di(2-

ethylhexyl)aminocarbonylmethyl]glycine (D2EHAG) as the extractant/carrier." Journal of Chemical Technology and Biotechnology **91**(5): 1320-1326.

Bag, S., T. Vora, R. Ghatak, I. Nilufer, D. D'Mello, L. Pereira, J. Pereira, C. Cutinho ve V. Rao (1999). "A study of toxic effects of heavy metal contaminants from sludge-supplemented diets on male Wistar rats." Ecotoxicology and Environmental Safety **42**(2): 163-170.

Chaudhury, S., A. Bhattacharyya ve A. Goswami (2016). "Electrodriven Transport of Cs+ through Polymer Inclusion Membrane as "Solvent Separated Ions"." Industrial & Engineering Chemistry Research **55**(11): 3120-3124.

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

Costa, C., G. Ascenti, E. Scribano, T. D'Angelo, M. Gaeta, C. Fenga, A. Blandino ve S. Mazziotti (2016). "CT patterns of pleuro-pulmonary damage caused by inhalation of pumice as a model of pneumoconiosis from non-fibrous amorphous silicates." Radiologia Medica **121**(1): 19-26.

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

de Gyves, J., A. M. Hernández-Andaluz ve E. R. d. S. Miguel (2006). "LIX®-loaded polymer inclusion membrane for copper(II) transport." Journal of Membrane Science **268**(2): 142-149.

de San Miguel, E., M. Monroy-Barreto, J. C. Aguilar, A. L. Ocampo ve 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.

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

Dietz, M. L. (2006). "Ionic Liquids as Extraction Solvents: Where do We Stand?" Separation Science and Technology **41**(10): 2047-2063.

Düğdü, E. (2013). İMİDAZOL İÇERİKLİ İYONİK SIVILARIN HAZIRLANMASI VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ. Trabzon, Karadeniz Teknik Üniversitesi.

El-Hefny, N. E. (2009). "Comparison of liquid–liquid extraction of Cr(VI) from acidic and alkaline solutions by two different amine extractants." Separation and Purification Technology **67**(1): 44-49.

Emre, M. (2000). Nikelli ve nikelsiz altın alaşımlarının geniş bir bileşim aralığında fiziksel, kimyasal, mekanik ve alerjen özelliklerinin belirlenmesi. İstanbul, İstanbul Teknik Üniversitesi. **Yüksek lisans tezi**.

Erythropel, H. C., P. Dodd, R. L. Leask, M. Maric ve 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.

EYİCE, M. İ. (2013). EMÜLSİYON SIVI MEMBRAN TEKNİĞİ İLE Cu2+ ve Cd2+ İYONLARININ EKSTRAKSİYONUNUN İNCELENMESİ, PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ.

Eyupoglu, V. ve R. A. Kumbasar (2015). "Extraction of Ni(II) from spent Cr-Ni electroplating bath solutions using LIX 63 and 2BDA as carriers by emulsion liquid membrane technique." Journal of Industrial and Engineering Chemistry **21**: 303-310.

Eyupoglu, V., A. Surucu ve A. Kunduracioglu (2015). "Synergistic extraction of Cr(VI) from Ni(II) and Co(II) by flat sheet supported liquid membranes using TIOA and TBP as carriers." Polish Journal of Chemical Technology **17**(2): 34-42.

Eyüpoğlu, V. (2010). Sulu çözeltilerden kobalt ve nikelin solvent ekstraksiyon tekniği kullanılarak ayrılması. Sakarya, Sakarya Üniversitesi. **Doktora tezi:** 6 s.

F. FEY-LAMPRECHT, U. G., T. H. GROTH, W. ALBRECHT,D. PAUL, M. FROMM, A. H. GITTER (1998). "Functionality of MDCK kidney tubular cells on flat polymer membranes for biohybrid kidney." JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE: MATERIALS IN MEDICINE **9**: 711-715.

Fortuny, A., M. T. Coll ve 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.

Fu, F. ve Q. Wang (2011). "Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review." J Environ Manage **92**(3): 407-418.

Galan, B., D. Castaneda ve I. Ortiz (2008). "Integration of ion exchange and non-dispersive solvent extraction processes for the separation and concentration of Cr(VI) from ground waters." J Hazard Mater **152**(2): 795-804.

Garcia-Rodríguez, A., V. Matamoros, S. D. Kolev ve 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.

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

Gibson, H. W. (2009). "Perspective for a Special Issue ofPolymer ReviewsOn: Ionic liquids and their Derivatives in Polymer Science and Engineering." Polymer Reviews **49**(4): 289-290.

Gundert-Remy, U., C. Sonich-Mullin ve I. U. V. Plann (2002). "The use of toxicokinetic and toxicodynamic data in risk assessment: an international perspective." Science of the Total Environment **288**(1-2): 3-11.

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

He, D. S., S. X. Gu ve M. Ma (2007). "Simultaneous removal and recovery of cadmium(II) and CN- from simulated electroplating rinse wastewater by a strip dispersion hybrid liquid membrane (SDHLM) containing double carrier." Journal of Membrane Science **305**(1-2): 36-47.

Ho, W. S. ve N. N. Li (1981). "Modeling of Liquid Membrane Extraction." Abstracts of Papers of the American Chemical Society **182**(Aug): 95-Inde.

Hultman, P. ve K. Michael Pollard (2015). "Immunotoxicology of Metals." Elsevier: 379-398.

Ingole, P. G., H. C. Bajaj, D. N. Srivastava, B. Rebary ve K. Singh (2013). "Preparation of Thin Film Polymer Composite Membranes for Optical Resolution of Racemic Mixture of -Amino Acids." Separation Science and Technology **48**(12): 1777-1785.

Islam, M. U., F. Aen, S. B. Niazi, M. Azhar Khan, M. Ishaque, T. Abbas ve 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.

J Harrington, P. ve G. W. Stevens (2000). "STUDY OF Cr(VI) / TERTIARY AMINE REACTION KINETICS USING A MODIFIED ROTATING DIFFUSION CELL." Solvent Extraction and Ion Exchange **18**(5): 907-932.

Kabaş, N. G. (2007). MODİFİYE EDİLMİŞ POMZA İLE AĞIR METAL UZAKLAŞTIRILMASI, SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ.

Kalidhasan, S., A. S. K. Kumar, V. Rajesh ve N. Rajesh (2012). "An efficient ultrasound assisted approach for the impregnation of room temperature ionic liquid onto Dowex 1 x 8 resin matrix and its application toward the enhanced adsorption of chromium (VI)." J Hazard Mater **213**: 249-257.

Karahan, M., E. Karakus, D. Bulbul ve N. Ataci (2014). "Immobilization of glutaminase enzyme from Hypocria jecorina on polyacrylic acid: preparation and

biochemical characterization." Artificial Cells Nanomedicine and Biotechnology **42**(4): 262-267.

Kavitha, N. ve 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**: 663-669.

Kaya, A. (2008). Sıvı membran teknolojisi kullanılarak bazı metal katyonlarının transport özelliklerinin incelenmesi. Denizli, Pamukkale Üniversitesi. **Yüksek lisans tezi:** 14 s.

Kaya, A. (2014). POLİMER İÇERİKLİ MEMBRANLARDA KOMPLEKSOMETRİK YÖNTEM KULLANILARAK Cr(VI) METAL KATYONUNUN TAŞINIM KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ, PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ.

Kaya, A., C. Onac, H. K. Alpoguz, A. Yilmaz ve N. Atar (2016). "Removal of Cr(VI) through calixarene based polymer inclusion membrane from chrome plating bath water." Chemical Engineering Journal **283**: 141-149.

Kaya, A., C. Onac, H. Korkmaz Alpoguz, A. Yilmaz ve N. Atar (2016). "Removal of Cr(VI) through calixarene based polymer inclusion membrane from chrome plating bath water." Chemical Engineering Journal **283**: 141–149.

Kaya, A., C. Onac, A. Surucu, E. Karapinar, H. K. Alpoguz ve B. Tabakci (2014). "Preparation of CTA-based polymer inclusion membrane using calix[4]arene derivative as a carrier for Cr(VI) transport." Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry **79**(1-2): 103-111.

Kebiche-Senhadji, O., S. Tingry, P. Seta ve 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.

Koç, M. E. (2019). POMZA KATKILI ASİMETRİK POLİMER İÇERİKLİ KOMPOZİT MEMBRANLARIN CR(VI) GİDERİMİNDE KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI, Çankırı Karatekin Üniversitesi. **Yüksek Lisans**.

Koldaş, S. (2010). Terminal alkinlerin süper ve subkritik su ortamında tepkimelerinin incelenmesi. Adana, Çukurova Üniversitesi. **Yüksek lisans tezi**.

Kozlowski, C. A. ve 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.

Kozlowski, C. A. ve 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.

Kulkarni, P. S., L. C. Branco, J. G. Crespo, M. C. Nunes, A. Raymundo ve C. A. Afonso (2007). "Comparison of physicochemical properties of new ionic liquids based on imidazolium, quaternary ammonium, and guanidinium cations." Chemistry **13**(30): 8478-8488.

Kulkarni, P. S., L. C. Branco, J. G. Crespo, M. C. Nunes, A. Raymundo ve C. A. M. Afonso (2007). "Comparison of Physicochemical Properties of New Ionic Liquids Based on Imidazolium, Quaternary Ammonium, and Guanidinium Cations." Chemistry - A European Journal **13**(30): 8478-8488.

Kumbasar, R. A. (2008). "Selective separation of chromium (VI) from acidic solutions containing various metal ions through emulsion liquid membrane using trioctylamine as extractant." Separation and Purification Technology **64**(1): 56-62.

Kumbasar, R. A. (2008). "Studies on extraction of chromium (VI) from acidic solutions containing various metal ions by emulsion liquid membrane using Alamine 336 as extractant." Journal of Membrane Science **325**(1): 460-466.

Li, N. N., R. P. Cahn, D. Naden ve R. W. M. Lai (1983). "Liquid Membrane Processes for Copper-Extraction." Hydrometallurgy **9**(3): 277-305.

Liu, Z., G. Zhang, X. Dong, W. Jiang, W. Jin ve N. Xu (2012). "Fabrication of asymmetric tubular mixed-conducting dense membranes by a combined spin-spraying and co-sintering process." Journal of Membrane Science **415-416**: 313-319.

Mahanty, B., P. K. Mohapatra, D. R. Rant, D. K. Das, P. G. Behere, M. Afzal ve W. Verboom (2016). "Polymer Inclusion Membrane Containing a Tripodal Diglycolamide Ligand: Actinide Ion Uptake and Transport Studies." Industrial & Engineering Chemistry Research **55**(7): 2202-2209.

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

Martinis, E. M., P. Berton, R. P. Monasterio ve 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.

Meshitsuka, S., M. Ishizawa ve T. Nose (1987). "Uptake and Toxic Effects of Heavy-Metal Ions - Interactions among Cadmium, Copper and Zinc in Cultured-Cells." Experientia **43**(2): 151-156.

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

Mirica, M. C., M. I. Iorga, A. Segneanu, I. Balcu, D. Buzatu ve C. Vaszilcsin (2009). "Non-Ferrous Heavy Metal Metallurgy Wastewater Treatment by the Electro-Floto-Coagulation Method." Environmental Engineering and Management Journal **8**(4): 889-893.

Mishra, A. K., N. H. Kim ve 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.

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

Nataraj, S. K., S. Roy, M. B. Patil, M. N. Nadagouda, W. E. Rudzinski ve T. M. Aminabhavi (2011). "Cellulose acetate-coated alpha-alumina ceramic composite tubular membranes for wastewater treatment." Desalination **281**: 348-353.

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

Nawaz, R., K. Ali, N. Ali ve A. Khaliq (2016). "Removal of Chromium (VI) from Industrial Effluents Through Supported Liquid Membrane Using Trioctylphosphine Oxide as a Carrier." Journal of the Brazilian Chemical Society **27**(1): 209-220.

Nghiem, L., P. Mornane, I. Potter, J. Perera, R. Cattrall ve 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 ve 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.

Onaç, C. (2013). "POLİMER İÇERİKLİ MEMBRANLAR KULLANILARAK Cr(VI) METAL KATYONUNUN TAŞINIMI ".

Otero-Fernández, A., J. A. Otero, A. Maroto-Valiente, J. I. Calvo, L. Palacio, P. Prádanos ve A. Hernández (2017). "Reduction of Pb(II) in water to safe levels by a small tubular membrane nanofiltration plant." Clean Technologies and Environmental Policy **20**(2): 329-343.

Özdemir, M. (2013). İMİDAZOL İÇERİKLİ İYONİK SIVILARIN HAZIRLANMASI VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ. ANKARA, GAZİ ÜNİVERSİTESİ.

Pham, T. P., C. W. Cho ve Y. S. Yun (2010). "Environmental fate and toxicity of ionic liquids: a review." Water Research **44**(2): 352-372.

Polat, C. (2014). Pil atıkları liç çözeltilerinden ağır metallerin polimer içerikli membranla ayrılması. Çankırı, Karatekin Üniversitesi. **Yüksek lisans tezi:** 24 s.

Pugazhenthi, G. ve A. Kumar (2005). "Chromium (VI) separation from aqueous solution using anion exchange membrane." Aiche Journal **51**(7): 2001-2010.

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

Ren, Y., J. Zhang, J. Guo, F. Chen ve F. Yan (2017). "Porous Poly(Ionic Liquid) Membranes as Efficient and Recyclable Absorbents for Heavy Metal Ions." Macromol Rapid Commun **38**(14).

Rout, P. C. ve 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.

Roy, P., P. Pal, S. Sensharma, N. Das ve A. Bandyopadhyay (2017). "Performance of zeolite powder and tubular membrane having different Si/Al ratio for removing As(III) in aqueous phase." International Journal of Applied Ceramic Technology **14**(3): 461-473.

Sacmaci, S., S. Kartal ve S. Kumsuz (2014). "Chromium Speciation in Environmental Samples by Solid-Phase Extraction Using Lewatit Ionac SR-7 Resin and Flame Atomic Absorption Spectrometry." Journal of Aoac International **97**(6): 1719-1724.

Sadyrbaeva, T. Z. (2016). "Removal of chromium(VI) from aqueous solutions using a novel hybrid liquid membrane—electrodialysis process." Chemical Engineering and Processing: Process Intensification **99**: 183–191.

Saf, A. Ö. (2010). Kromat iyonlarının transportunun tiyadiazin türevi içeren polimer içerikli membran ile incelenmesi. Konya, Selçuk Üniversitesi. **Doktora tezi:** 13 s.

Saf, A. Ö. (2010). "Kromat iyonlarının transportunun tiyadiazin türevi içeren polimer içerikli membran ile incelenmesi." Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Doktora tezi.

Saf, A. Ö., S. Alpaydin, A. Coskun ve 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.

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

Sepehr, M. N., A. Amrane, K. A. Karimaian, M. Zarrabi ve H. R. Ghaffari (2014). "Potential of waste pumice and surface modified pumice for hexavalent chromium removal: Characterization, equilibrium, thermodynamic and kinetic study." Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers **45**(2): 635-647.

Shafieian, A., M. Khiadani ve A. Nosrati (2019). "Performance analysis of a thermal-driven tubular direct contact membrane distillation system." Applied Thermal Engineering **159**.

Shokoohi, R., H. Zolghadrnasab, G. Azarian ve M. Mehdipour (2016). "Cadmium Removal by Using Pumice Modified with Iron Nanoparticles from Aqueous Solutions." Global Nest Journal **18**(2): 426-436.

St John, A. M., R. W. Cattrall ve 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.

Stolze, C., C. Schmerbauch, C. Friebe ve U. S. Schubert (2017). "A Tubular Polymer Redox Flow Battery with a Ceramic Membrane." Energy Technology **5**(2): 225-227.

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.

Sulaiman, R. N. R., N. Jusoh, N. Othman, N. F. M. Noah, M. B. Rosly ve H. A. Rahman (2019). "Supported liquid membrane extraction of nickel using stable composite SPEEK/PVDF support impregnated with a sustainable liquid membrane." J Hazard Mater **380**: 120895.

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

Tiwari, A., M. R. Alenezi ve S. C. Jun (2016). Advanced composite materials. Salem, Massachusetts
Hoboken, New Jersey, Scrivener Publishing ;
John Wiley & Sons Inc.

Turgut, H. I., V. Eyupoglu, R. A. Kumbasar ve I. Sisman (2017). "Alkyl chain length dependent Cr(VI) transport by polymer inclusion membrane using room temperature ionic liquids as carrier and PVDF-co-HFP as polymer matrix." Separation and Purification Technology **175**: 406-417.

Ugur, A., I. Sener ve H. K. Alpoguz (2015). "The Removal of Zn(II) Through Calix[4]Recorcinarene Derivative Based Polymer Inclusion Membrane From Aqueous Solution." Journal of Macromolecular Science Part a-Pure and Applied Chemistry **52**(10): 801-808.

Ulewicz, M., W. Walkowiak ve 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.

Venkateswaran, P. ve K. Palanivelu (2005). "Studies on recovery of hexavalent chromium from plating wastewater by supported liquid membrane using tri-n-butyl phosphate as carrier." Hydrometallurgy **78**(1-2): 107-115.

Vinodhini, P. A. ve P. Sudha (2016). "Removal of heavy metal chromium from tannery effluent using ultrafiltration membrane." Textiles and Clothing Sustainability **2**(1): 5.

Vinoth Kumar, R. ve G. Pugazhenthi (2017). "Removal of chromium from synthetic wastewater using MFI zeolite membrane supported on inexpensive tubular ceramic substrate." Journal of Water Reuse and Desalination **7**(3): 365-377.

Wang, N., L. Wang, R. Zhang, J. Li, C. Zhao, T. Wu ve S. Ji (2015). "Highly stable "pore-filling" tubular composite membrane by self-crosslinkable hyperbranched polymers for toluene/n-heptane separation." Journal of Membrane Science **474**: 263-272.

Wionczyk, B., W. aw Apostoluk ve K. Prochaska (2001). "Properties of 4-(1′-n-tridecyl) pyridine N-oxide in the extraction and polymer inclusion membrane transport of Cr (VI)." Analytica Chimica Acta **428**(1): 89-101.

Xing, D. Y., N. Peng ve T. S. Chung (2011). "Investigation of unique interactions between cellulose acetate and ionic liquid [EMIM]SCN, and their influences on hollow fiber ultrafiltration membranes." Journal of Membrane Science **380**(1-2): 87-97.

Yang, X., H. Duan, D. Shi, R. Yang, S. Wang ve H. Guo (2015). "Facilitated transport of phenol through supported liquid membrane containing bis(2-ethylhexyl) sulfoxide (BESO) as the carrier." Chemical Engineering and Processing: Process Intensification **93**: 79-86.

Yaşar, Ü. (2009). "Cercis Siliquastrum L. Subsp. Siliquastrum (Fabaceae)'un Ağır Metal Kirliliğinde Biomonitor Olarak Kullanımı." Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Bölümü, Doktora tezi.

Yıldız, Y. (2014). POLİMER İÇERİKLİ MEMBRANLAR İLE KOBALT VE NİKELİN AYRILMASI, SAKARYA ÜNİVERSİTESİ.

Zare, M., A. Haghtalab, A. N. Ahmadi, K. Nazari ve 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., C. Kozlowski ve G. Malina (2013). "Removal of toxic metal ions from landfill leachate by complementary sorption and transport across polymer inclusion membranes." Waste Manag **33**(10): 2129-2136.

Zeytuni, E. (2014). Şarj edilebilir pillerde kullanılan PVDF-HFP esaslı jel polimer elektrolitlerin hazırlanması ve karakterizasyonu. İstanbul, Marmara Üniversitesi. **Yüksek lisans tezi:** 2 s.

Zhang, Z., D. Liba, L. Alvarado ve A. Chen (2014). "Separation and recovery of Cr(III) and Cr(VI) using electrodeionization as an efficient approach." Separation and Purification Technology **137**: 86-93.

Zhao, Y., D. Zhao, C. Kong, F. Zhou, T. Jiang ve L. Chen (2019). "Design of thin and tubular MOFs-polymer mixed matrix membranes for highly selective separation of H2 and CO2." Separation and Purification Technology **220**: 197-205.

Zolfigol, M. A., A. Khazaei, A. R. Moosavi-Zare, A. Zare, Z. Asgari, V. Khakyzadeh ve 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.

Zouboulis, A. I., E. N. Peleka ve P. Samaras (2015). "Removal of Toxic Materials from Aqueous Streams." Elsevier : 443-473.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı	: İsa DÖNGEL
Doğum Yeri	: Yapraklı
Doğum Tarihi	: 18.03.1975
Medeni Hali	: Evli
Yabancı Dili	: İngilizce
Adres	: B.pazarı Mah. Eşikli aralık Sok. Ata apt. No:23/7 Merkez/ÇANKIRI
Tel	: +90 532 7083166
E-posta	: isadongel@gmail.com

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise	: Kastamonu Göl Anadolu Öğretmen Lisesi 1989-1993
Lisans	: Konya Selçuk Üniversitesi, Eğtim Fak. Kimya Öğretmenliği 1993 - 1997