ÇANKIRI KARATEKİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

POLİMER İÇERİKLİ KOMPOZİT MEMBRANLAR İLE Cr(VI) GİDERİMİ

MUHARREM EKREM KOÇ

KİMYA ANABİLİM DALI

ÇANKIRI
2019

Her Hakkı Saklıdır

TEZ ONAYI

Muharrem Ekrem KOÇ tarafından hazırlanan **"**Polimer içerikli kompozit membranlar ile Cr(VI) giderimi**"** adlı tez çalışması 28/03/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç.Dr. Volkan EYÜPOĞLU

Jüri Üyeleri

Başkan : Doç. Dr. Şevki ADEM

Üye : Doç.Dr. Volkan EYÜPOĞLU

Üye : Dr. Öğr. Üyesi. Beytullah EREN

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Tamer KEÇELİ
Enstitü Müdürü

.../.../2019
Kontrol edilmiştir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

POLİMER İÇERİKLİ KOMPOZİT MEMBRANLAR İLE Cr(VI) GİDERİMİ

MUHARREM EKREM KOÇ

Çankırı Karatekin Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Volkan EYÜPOĞLU

Gerçekleştirilen yüksek lisans tez çalışmasında; polimer içerikli asimetrik kompozit membran (PİAKM)'lerin kararlılığını ve dayanıklılığını artırmak için pomza kullanılarak, üretilen membranların Cr(VI) giderimi ve seçici ayırımında kullanımı deneysel olarak optimize edilmiştir. Ülkemizde fazlaca bulunan pomza mineraline yaptığımız deneysel çalışmalar neticesinde yeni bir kullanım alanı kazandırılmış ve pomzanın ülke ekonomisine olan katkısı artırılmaya çalışılmıştır. Üretilen PİAKM'lerin metal taşınım etkinlikleri ve kapasiteleri, asidik sulu çözelti ortamından Cr(VI) taşınım deneyleri kapsamında incelenmiştir. Bileşen oranları değiştirilerek fizikokimyasal olarak farklı özelliklerde PİAKM'ler üretilmiş ve Cr(VI) taşınımına etki eden PİAKM parametrelerinin; taşıyıcı oranı, membran kalınlığı, pomza oran ve boyutu, plastikleştirici türü ve miktarı optimizasyonu sağlanmıştır. Optimum bileşim oranlarına sahip PİAKM ile yapılan deneyler sonucunda taşınım süreci boyunca stabilitesi, membranın taşıma kapasitesi ve çözelti ortamına eklenen diğer ağır metal iyonlarına karşı seçiciliği tespit edilmiştir. Bunlara ek olarak, PİAKM'lerin yüzey özellikleri ve metal taşınımının arasındaki ilişki SEM-EDX, AFM, ve temas açısı ölçümü temelli yüzey karakterizasyon teknikleri kullanılarak incelenmiştir.

2019, 117 Sayfa

ANAHTAR KELİMELER: Polimerik asimetrik kompozit membran, iyonik sıvılar, seçici metal ekstraksiyonu, Cr(VI) giderimi.

ABSTRACT

Master of Science Thesis

Cr (VI) REMOVAL BY POLYMER INCLUSION COMPOSITE MEMBRANES

MUHARREM EKREM KOÇ

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

Supervisors: Doç. Dr. Volkan EYÜPOĞLU

In the performed master thesis, the pumice has been used to increase the stability and the durability of polymer inclusion asymmmetric composite membranes (PIACMs) and they have been optimized on the Cr(VI) removal nad selective separation. At the end of performed experimental studies, we get the pumice mine a newapplication field and the economical value of pumice to our country has been increased. The metal transport activity and capacity of produced PIACMs have been investigated in the scope of Cr(VI) transport from acidic aqueous media. PIACMs in the different physicochemical properties have been produced by changing the component rates and the some executive PIACM parameters on Cr(VI) transport like carrier rate, membrane thickness, pumice rate and size, plasticizer rate and type have been optimized. At the end of performed experiments with PIACM having optimum component rates throughout transport experiments, membrane transport capacity, membrane stability and the selectivity of membrane against some interferred metal ions which are added to aqueous media have been determined. In addition to all, the relationship between the surface properties of PIACMs and metal transport has been investigated by using some surface characterization techniques like SEM-EDX, AFM and contact angle measurement.

2019, 117 pages

Keywords: Polimeric asymmetric composite membrane, ionic liquids, selective metal extraction, Cr(VI) removal.

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Hayatımda bilimsel düşünebilmeyi ve araştırmayı bizlere aşılayan ve lisans-yüksek lisans eğitimimde bizlere her türlü bilgisini ve desteğini sunan değerli ve saygıdeğer danışman hocam sayın Doç. Dr. Volkan EYÜPOĞLU'na,

Lisans-Yüksek lisans ve çalışma kapsamında beraber çalıştığım çalışma arkadaşım Zübeyde ŞENER'e göstermiş olduğu desteklerinden ötürü,

Hayatım boyunca bana hep güvenen, ellerinden gelen her türlü desteğin hep daha fazlasını vermeye çalışan değerli aile ferdlerime teker teker teşekkür ve şükranlarımı sunuyorum.

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

Muharrem Ekrem KOÇ
Çankırı, Mart 2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET i
ABSTRACT ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR iii
SİMGELER DİZİNİ vii
ŞEKİLLER DİZİ x
ÇİZELGELER (TABLOLAR) DİZİNİ xiv
1. GİRİŞ 1
2. LİTERATÜR ÖZETİ 4
2.1 Krom Hakkında Temel Bilgiler 4
2.1.1 Kromun genel özellikleri 4
2.1.2 Krom Reaksiyonları 6
2.1.3 Kromun kullanım alanları 7
2.2 İyonik Sıvılar 8
2.2.1 İmidazolyum tipi iyonik sıvıların sentez mekanizmaları 10
2.2.2 İyonik sıvıların yaygın kullanım alanları 12
2.3 Membran Prosesleri 14
2.3.1 Sıvı membranlar 20
2.4 Polimer içerikli asimetrik kompozit membranlar (PIAKM) Bileşenleri ve Özellikleri 22
2.4.1 Pomza Hakkında Genel Bilgi 24
2.4.2 Baz polimerler 25
2.4.3 PVDF ve PVDF-CO-HFP polimerinin kimyasal yapıları ve özellikleri 27
2.4.4 Taşıyıcılar 28
2.4.5. Plastikleştiriciler 29
2.5 Membran Proseslerinde Kütle Taşınım Mekanizmaları 31

2.5.1 Membranda Taşınımın Fick'in Difüzyon Yasaları ile Açıklanması 33
2.5.2 Membran proseslerinde taşınım kinetiği 35
2.5.3 Cr(VI)'nın asidik çözelti ortamında taşınım dengesi 41
2.6 Literatür Taraması 44
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 49
3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler 49
3.1.1 1,3-didodesil imidazolyum bromür tuzu sentezinde kullanılan kimyasallar 49
3.1.2 PİAKM yapımında ve taşınım deneylerinde kullanılan kimyasallar 49
3.2 1,3-didodesil İmidazolyum Bromür Tuzu Sentezi 49
3.3 Kullanılan Sulu Çözeltiler 51
3.3.1 Asidik Cr(VI) içeren besleme fazı çözeltisi 51
3.3.2 Birden çok metal iyonu içeren model çözelti 51
3.3.3 Bazik sıyırma fazı çözeltisi 51
3.4 Pomza İçeren PİAKM'lerin Üretimi 52
3.5 PİAKM ile Cr(VI) Taşınım Prosesinin Uygulama Prensipleri 53
3.6 Kullanılan Enstrümental Yöntemler 54
3.6.1 Eser elementlerin kantitatif analizi 54
3.6.2 Kalitatif analiz yöntemleri 55
4. BULGULAR 56
4.1 1,3-didodesil İmidazolyum Bromür Tuzunun Moleküler Karakterizasyonu 56
4.1.1 ^{1}H NMR, ^{13}C NMR ve ATR-FTIR ile karakterizasyon 56
4.2 PVDF-co-HFP Bazlı PİAKM'ler ile Cr(VI) Taşınım Deneyleri 59
4.2.1 Membran kalınlığının Cr(VI) taşınımına etkisi 59
4.2.2 Plastikleştirici türünün Cr(VI) taşınımına etkisi 62
4.2.3 Plastikleştirici oranının Cr(VI) taşınımına etkisi 64
4.2.4 1,3-didodesil imidazolyum tuzu oranının Cr(VI) taşınımına etkisi 67

4.2.5 Pomza oranının Cr(VI) taşınımına etkisi 69
4.2.6 Pomza tanecik boyutunun Cr(VI) taşınımına etkisi 72
4.2.7 Optimum taşınım şartlarında gerçekleştirilen deneyler 74
4.2.8 Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonunun taşınımına etkisi 75
4.2.9 Optimum şartlarda PİAKM'nın seçiciliğinin belirlenmesi 77
4.2.10 Optimum şartlarda membran taşınım stabilite deneyleri 79
4.3 PİAKM' lerin SEM-EDX, AFM ve Temas Açısı Ölçümü ile Yüzey ve Morfolojik Karakterizasyonu 81
5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER 88
KAYNAKLAR 92
ÖZGEÇMİŞ 100

SİMGELER DİZİNİ

Simge	Açıklama
M	Membran
SM	Sıvı Membranlar
DSM	Destekli Sıvı Membran
PİM	Polimer İçerikli Membran
PİAKM	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	Polivinilden Diflorit-Hekza Floro Propilen
ONPOE	2-Nitrofenil Oktil eter
NPPE	2-Nitrofrnil Pentil eter
TEHP	Tris (2etilhekzil) fospat
B2EHA	Bis (2-etilheksil) Adipat

İS	İyonik Sıvı
OSİS	Oda Sıcaklığındaki İyonik Sıvılar
PİM	Polimer İçerikli Membran
PİAKM	Polimer İçerikli Asimetrik Kompozit 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) 5

Şekil 2.2 Asimetrik imidazolyum tuzunun sentez mekanizması 11

Şekil 2.3 Simetrik imidazolyum tuzunun sentez mekanizması 11

Şekil 2.4 OSİS'lerin anyon ve katyon bileşenleri (Kulkarni, Branco et al. 2007) 12

Şekil 2.5 OSİS'lerin uygulama alanları (Kohno and Ohno 2012). 13

Şekil 2.6 OSİS'lerin kullanım alanlarına göre sınıflandırılması (Destegül 2011) 14

Şekil 2.7 Şematik olarak bir membran prosesinde taşınım olayının gösterimi 15

Şekil 2.8 Membran prosesleri yürütücü kuvvetleri 16

Şekil 2.9 Membran çeşitleri ve ayrıma yöntemleri (Polat 2014) 18

Şekil 2.10 Pomza taşı: A: Ham pomza taşı, B: İşlenmiş pomza (topuk taşı) (https://www.kozmetikcim.com/default.aspx?pageID=18&PID=1950,2017, http://www.pomzatasi.org/,2017) 25

Şekil 2.11 CTA, PVDF-CO-HFP ve PVC polimerlerinin moleküler yapısı (Nghiem, Mornane et al. 2006) 26

Şekil 2.12 PVDF-CO-HFP ve PVDF polimerlerinin yapısı (Zeytuni 2014) 28

Şekil 2.13 Çeşitli plastikleştiricilerin molekül yapıları (Nghiem, Mornane et al. 2006) 30

Şekil 2.14 Sıvı membran teknolojisindeki taşınım mekanizmaları (Gürel and Büyükgüngör 2006) 33

Şekil 2.15 M'nin PİM içerisinde taşınımını gösteren konsantrasyon kesitleri (Kislik 2009) 37

Şekil 2.16 Cr(VI)'nın fonsantrasyon ve pH'a bağımlı türlenme grafiği (Saf 2010) 43

Şekil 3.1 PİAKM hazırlama prosedürünün aşamalı gösterimi 53

Şekil 3.2 PİAKM ekstraksiyon hücresinin bileşenleri (a) ve Cr(VI) taşınım deneyleri süreci (b) 54

Şekil 4.1 1,3-didodesil imidazolyum bromüre ait ATR-FTIRspektrumu 57

Şekil 4.2 1,3-didodesil imidazolyum bromüre ait ^{1}H NMR spektrumu 58

Şekil 4.3 1,3-didodesil imidazolyum bromüre ait ^{13}C NMR spektrumu 58

Şekil 4.4 Membran kalınlığının Cr(VI) taşınımına etkisi parametrisinin incelenmesinde kullanılan PİAKM'lere ait görseller.....60

Şekil 4.5 Cr(VI) taşınımı optimizasyon çalışmalarında PİAKM kalınlığının etkisi: plastikleştirici: B2EHA, plastikleştirici oranı % (w/w) : 14,29, ekstraktant oranı % (w/w): 14,29, pomza mesh büyüklüğü, 150 mesh, pomza oranı % (w/w): 14,29, besleme fazı özellikleri: 100 mg/L Cr(VI) ve 0,5 mol/L HCl, sıyırma fazı özellikleri: 1,0 mol/L NaOH.....61

Şekil 4.6 Cr(VI) taşınımı optimizasyon çalışmalarında PİAKM kalınlığının etkisi: plastikleştirici: B2EHA, plastikleştirici oranı % (w/w) : 14,29, ekstraktant oranı % (w/w): 14,29, pomza mesh büyüklüğü, 150 mesh, pomza oranı % (w/w): 14,29, besleme fazı özellikleri: 100 mg/L Cr(VI) ve 0,5 mol/L HCl, sıyırma fazı özellikleri: 1,0 mol/L NaOH.....61

Şekil 4.7 Plastikleştirici türünün Cr(VI) taşınımına etkisi parametrisinin incelenmesinde kullanılan PİAKM'lere ait görseller.....63

Şekil 4.8 Cr(VI) taşınımı optimizasyon çalışmalarında PİAKM kalınlığının etkisi: plastikleştirici oranı % (w/w) : 14,29, ekstraktant oranı % (w/w): 14,29, pomza mesh büyüklüğü, 150 mesh, pomza oranı % (w/w): 14,29, ortalama kalınlık 92±3 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 4.9 Cr(VI) taşınımı optimizasyon çalışmalarında PİAKM kalınlığının etkisi: plastikleştirici oranı % (w/w) : 14,29, ekstraktant oranı % (w/w): 14,29, pomza mesh büyüklüğü, 150 mesh, pomza oranı % (w/w): 14,29, ortalama kalınlık 92±3 µm, besleme fazı özellikleri: 100 mg/L Cr(VI) ve 0,5 mol/L HCl, sıyırma fazı özellikleri: 1,0 mol/L NaOH.....64

Şekil 4.10 Plastikleştirici miktarının Cr(VI) taşınımına etkisi parametrisinin incelenmesinde kullanılan PİAKM'lere ait görseller.....65

Şekil 4.11 Cr(VI) taşınımı optimizasyon çalışmalarında plastikleştirici oranı etkisi: plastikleştirici türü: B2EHA, ekstraktant oranı % (w/w): 14,29, pomza mesh büyüklüğü, 150 mesh, pomza oranı % (w/w): 14,29, ortalama kalınlık 92±3 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 4.12 Cr(VI) taşınımı optimizasyon çalışmalarında plastikleştirici oranı etkisi: plastikleştirici türü: B2EHA, ekstraktant oranı % (w/w): 14,29, pomza mesh büyüklüğü, 150 mesh, pomza oranı % (w/w): 14,29, ortalama kalınlık 92±3 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 4.13 1,3-didodesil imidazolyum tuzu oranının Cr(VI) taşınımına etkisi parametrisinin incelenmesinde kullanılan PİAKM'lere ait görseller.....68

Şekil 4.14 Cr(VI) taşınımı optimizasyon çalışmalarında 1,3-didodesil imidazolyum tuzu oranının etkisi: plastikleştirici türü: B2EHA, plastikleştirici oranı %(w/w): 14,29, pomza mesh büyüklüğü, 150 mesh, pomza oranı % (w/w): 14,29, ortalama kalınlık

92±3 μm, besleme fazı özellikleri: 100 mg/L Cr(VI) ve 0,5 mol/L HCl, sıyırma fazı özellikleri: 1,0 mol/L NaOH. 68

Şekil 4.15 Cr(VI) taşınımı optimizasyon çalışmalarında 1,3-didodesil imidazolyum tuzu oranının etkisi: plastikleştirici türü: B2EHA, plastikleştirici oranı %(w/w): 14,29, pomza mesh büyüklüğü, 150 mesh, pomza oranı % (w/w): 14,29, ortalama kalınlık 92±3 μm, besleme fazı özellikleri: 100 mg/L Cr(VI) ve 0,5 mol/L HCl, sıyırma fazı özellikleri: 1,0 mol/L NaOH. 69

Şekil 4.16 Pomza oranının Cr(VI) taşınımına etkisi parametrisinin incelenmesinde kullanılan PİAKM'lere ait görseller..... 70

Şekil 4.17 Cr(VI) taşınımı optimizasyon çalışmalarında pomza oranının etkisi: plastikleştirici türü: B2EHA, plastikleştirici oranı %(w/w): 14,29, pomza mesh büyüklüğü, 150 mesh, ekstraktant oranı % (w/w): 14,29, ortalama kalınlık 92±3 μm, besleme fazı özellikleri: 100 mg/L Cr(VI) ve 0,5 mol/L HCl, sıyırma fazı özellikleri: 1,0 mol/L NaOH..... 71

Şekil. 4.18 Cr(VI) taşınımı optimizasyon çalışmalarında pomza oranının etkisi: plastikleştirici türü: B2EHA, plastikleştirici oranı %(w/w): 14,29, pomza mesh büyüklüğü, 150 mesh, ekstraktant oranı % (w/w): 14,29, ortalama kalınlık 92±3 μm, besleme fazı özellikleri: 100 mg/L Cr(VI) ve 0,5 mol/L HCl, sıyırma fazı özellikleri: 1,0 mol/L NaOH..... 71

Şekil 4.19 Pomza tanecik boyutunun Cr(VI) taşınımına etkisi parametrisinin incelenmesinde kullanılan PİAKM'lere ait görseller..... 73

Şekil 4.20 Cr(VI) taşınımı optimizasyon çalışmalarında pomza tanecik boyutunun etkisi: plastikleştirici türü: B2EHA, plastikleştirici oranı %(w/w): 14,29, pomza oranı% (w/w): 14,29, ekstraktant oranı % (w/w): 14,29, ortalama kalınlık 92±3 μm, besleme fazı özellikleri: 100 mg/L Cr(VI) ve 0,5 mol/L HCl, sıyırma fazı özellikleri: 1,0 mol/L NaOH. 73

Şekil. 4.21 Cr(VI) taşınımı optimizasyon çalışmalarında pomza tanecik boyutunun etkisi: plastikleştirici türü: B2EHA, plastikleştirici oranı %(w/w): 14,29, pomza oranı% (w/w): 14,29, ekstraktant oranı % (w/w): 14,29, ortalama kalınlık 92±3 μm, besleme fazı özellikleri: 100 mg/L Cr(VI) ve 0,5 mol/L HCl, sıyırma fazı özellikleri: 1,0 mol/L NaOH. 74

Şekil 4.22. Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonunun optimum bileşimdeki PİAKM üzerine etkisi incelenilen PİAKM'lere ait görseller 75

Şekil 4.23 Cr(VI) konsantrasyonunun optimum bileşimdeki PİAKM üzerine etkisi..... 76

Şekil 4.24 Cr(VI) konsantrasyonunun optimum bileşimdeki PİAKM üzerine etkisi..... 76

Şekil 4.25 Optimum taşınım şartlarında besleme fazındaki metal türlerinin geçirgenlik katsayısına etkisi. 78

Şekil 4.26 Optimum taşınım şartlarında besleme fazındaki metal türlerinin akı değerine etkisi. 78

Şekil 4.27 Optimum şartlarda PİAKM taşınım stabilitesinin belirlenmesi 80

Şekil 4.28 Optimum şartlarda PVDF-co-HFP bazlı PİM taşınım stabilitesinin belirlenmesi 81

ÇİZELGELER (TABLOLAR) DİZİNİ

Tablo 2.1 Kromun fiziksel ve kimyasal özellikleri (Ay 2014).....4

Tablo 2.2 Ayırma potansiyeli bakımından membran prosesleri (Polat 2014).....17

Tablo 2.3 Membran tipi ile membran prosesinin rol ilişkisi (Polat 2014) 18

Tablo 2.4 Sentetik membran türlerinin teknik özellikleri (Nath 2008). 19

Tablo2.5 Sıvı membranları oluşturan kimyasal maddeler (EYİCE 2013) 21

Tablo 2.6 PIM' de kullanılan bazı polimerlerin fiziksel özellikleri (Onaç 2013).....27

Tablo 3.1 Membran üretiminde kullanılan iyonik sıvı ve özellikleri.....50

Tablo 4.1 Cr(VI) taşınımı optimizasyon çalışmalarında PİAKM kalınlığının etkisi: plastikleştirici: B2EHA, plastikleştirici oranı % (w/w) : 14,29, ekstraktant oranı % (w/w): 14,29, pomza mesh büyüklüğü, 150 mesh, pomza oranı % (w/w): 14,29, besleme fazı özellikleri: 100 mg/L Cr(VI) ve 0,5 mol/L HCl, sıyırma fazı özellikleri: 1,0 mol/L NaOH.....60

Tablo 4.2 Cr(VI) taşınımı optimizasyon çalışmalarında plastikleştirici türünün etkisi: plastikleştirici oranı % (w/w) : 14,29, ekstraktant oranı % (w/w): 14,29, pomza mesh büyüklüğü, 150 mesh, pomza oranı % (w/w): 14,29, ortalama kalınlık 92±3 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 4.3 Cr(VI) taşınımı optimizasyon çalışmalarında plastikleştirici oranı etkisi: plastikleştirici türü: B2EHA, ekstraktant oranı % (w/w): 14,29, pomza mesh büyüklüğü, 150 mesh, pomza oranı % (w/w): 14,29, ortalama kalınlık 92±3 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 4.4 Cr(VI) taşınımı optimizasyon çalışmalarında 1,3-didodesil imidazolyum tuzu oranının etkisi: plastikleştirici türü: B2EHA, plastikleştirici oranı %(w/w): 14,29, pomza mesh büyüklüğü, 150 mesh, pomza oranı % (w/w): 14,29, ortalama kalınlık 92±3 µm, besleme fazı özellikleri: 100 mg/L Cr(VI) ve 0,5 mol/L HCl, sıyırma fazı özellikleri: 1,0 mol/L NaOH. 67

Tablo 4.5 Cr(VI) taşınımı optimizasyon çalışmalarında pomza oranının etkisi: plastikleştirici türü: B2EHA, plastikleştirici oranı %(w/w): 14,29, pomza mesh büyüklüğü, 150 mesh, ekstraktant oranı % (w/w): 14,29, ortalama kalınlık 92±3 µm, besleme fazı özellikleri: 100 mg/L Cr(VI) ve 0,5 mol/L HCl, sıyırma fazı özellikleri: 1,0 mol/L NaOH.....70

Tablo 4.6 Cr(VI) taşınımı optimizasyon çalışmalarında pomza tanecik boyutunun etkisi: plastikleştirici türü: B2EHA, plastikleştirici oranı %(w/w): 14,29, pomza oranı% (w/w): 14,29, ekstraktant oranı % (w/w): 14,29, ortalama kalınlık 92±3 µm, besleme

fazı özellikleri: 100 mg/L Cr(VI) ve 0,5 mol/L HCl, sıyırma fazı özellikleri: 1,0 mol/L NaOH. 72

Tablo 4.7 Optimum PİAKM bileşimi özellikleri ve değerleri 74

Tablo 4.8 Cr(VI) konsantrasyonunun optimum bileşimdeki PİAKM üzerine etkisi 75

Tablo 4.9 Optimum taşınım şartlarında besleme fazındaki metal türlerinin Cr(VI) taşınımına etkisi. 77

Tablo 4.10 Optimum şartlarda PİAKM taşınım stabilitesinin belirlenmesi 79

Tablo 4.11 Optimum şartlarda PVDF-co-HFP bazlı PİM taşınım stabilitesinin belirlenmesi 81

Tablo 4.12 Optimum şartlarda Cr(VI) taşınımında kullanılan PİAKM ve PİM'lerin SEM mikro fotografları 83

Tablo 4.13 Optimum şartlarda Cr(VI) taşınımında kullanılan PİAKM ve PİM'lerin AFM mikro fotografları 84

Tablo 4.14 Optimum şartlarda Cr(VI) taşınımında kullanılan PİAKM ve PİM'lerin AFM mikro fotografları pürüzlülük paternleri 85

Tablo 4.15 Optimum şartlarda Cr(VI) taşınımında kullanılan PİAKM ve PİM'lerin temas açısı ölçümlerine ait fotoğraflar. 86

Tablo 4.16 Optimum şartlarda hazırlanan membralara ait EDX paternleri 87

Tablo 5.1 Pomza tanecik boyutu ile PİAKM yüzeyindeki değişimler 90

Tablo 5.2 Optimum şartlarda ayırma faktörleri. 91

1. GİRİŞ

Günümüzde ekosistem döngüsü bulunmayan atıkların oluşturduğu yük çevreye ciddi zararlar vermektedir (İnoğlu 2014). Hızla gelişen sanayi ve teknoloji ile birlikte insanlık için son derece önemli üretimler yapılırken ciddi anlamda farklı ve zararlı atıklar da proses çıktıları olarak ortaya çıkmaktadır (Gherasim and Bourceanu 2013). İşletmeler bu çıktıların bilincinde olarak atık arıtımındaki gerekleri yerine getirmelidir. Bu gelişmelerle birlikte ekonomik ve uygulanabilirlik sağlayacak arıtma sistemlerine yönelik bilimsel araştırmalar yapılmaktadır (Bülbül 2015). Çevre kirliliğine neden olan kirleticiler arasında tehlike ve zehirlilik sıralamasında üst sıralarda ağır metaller kendinden söz ettirmektedir.

Ağır metallerin ana kaynakları, elektrokaplama, fotoğraf stüdyoları, deri tabaklama, tekstil, boya, çelik üretimi, madencilik ve kimyasal üretim gibi işlemlerden kaynaklanan endüstriyel atıklardır. Ayrıca evsel atık sular, depo alanların sızıntı suları, tarım arazilerinin yağmurla yıkanması ve asit yağmurları da su kaynaklarında ağır metal yoğunluğunu arttıran nedenlerdir (Bülbül 2015).

Ağır metaller kullanıldığı alanlarda oldukça önemli bileşenlerdir. Fakat dikkat edilmesi gereken dezavantajları da vardır. Canlı dokularında uzun vadede birikme ve doğada biyolojik olarak bozunmama gibi özelliklere sahiptir. Bu nedenle sularda ve endüstriyel atıklarda bulunan ağır metallerin (Cr, Pb, As, Co, Ni, Hg vb.) tehdit edici seviyelere ulaşması ekosistemdeki canlılar üzerinde çeşitli zararlı etkilere sebep olur. Ekosistemi tehdit eden ağır metallerin göl, nehir vb. doğal ortamlardaki konsantrasyonlarının zarar verecek değerlere ulaşmadan endüstriyel atık çözeltilerden veya endüstriyel katı atıklardan giderilmesi şarttır (Meshitsuka, Ishizawa et al. 1987). Krom bileşikleri doğal yollarla ve insan faaliyetleri yoluyla su, hava ve toprağa geçer. Özellikle mobilitesi oldukça fazla ve kullanım alanı da o oranda fazla olan biyobirikimli Cr(VI) türleri canlı organizmalar için yüksek derecede toksisiteye sahiptir. Bu nedenle endüstriyel kurumların atık sularını çevreye salmadan önce Cr(VI) konsantrasyonunu 1 mg/L'nin altına düşürmeleri yasal bir zorunluluktur (Gherasim and Bourceanu 2013).

Yukarıda açıkladığımız zararlı etkilerin yanı sıra cevherlerde azalan ağır metal tenörleri nedeniyle, bu metallerin geri kazanımı da büyük önem kazanmıştır (Gundert-Remy, Sonich-Mullin et al. 2002). Bu bağlamda ağır metallerin geri kazanımı ve giderimi için yapılan araştırmalar artmakta ve sürekli olarak yeni ve daha verimli yöntemler geliştirilmektedir. Bu alanın önemini kavrayarak yapılan çalışmalarda krom ve diğer metallerce zengin endüstriyel atıklardan, ağır metalleri giderme ve geri kazanma amaçlı proseslerin geliştirilmesi, proses verimlerinin artırılması ve daha esnek uygulama alanlarına sahip proseslerin üretilmesi oldukça önemli bir konu haline gelmiştir.

Tabii kaynaklarımızın ikamesi bulunmayan ve en önemlisi olan su, canlıların yaşamını sürdürebilmesi için hayatın her alanında gereklidir. Bu gereklilik canlıların sıvı tüketiminden temizliğe, tarımdan sanayiye birçok alanda doğrudan veya dolaylı olarak canlı hayatını etkileyen temel bileşen olduğu savını da doğrulamaktadır. Kullanılan su çeşitli kirlenmelere maruz kalarak atık su halini alır. Kirlenen su canlılar için zararlı biyolojik, kimyasal ve fiziksel maddeler içerir. Dünyadaki suyun %95'i tuzlu sudur ve tatlı suyun da büyük bir kısmı buzullarda ve yeraltında (yaklaşık %4,9'u) bulunmaktadır. Bu rakamlar baz alındığında dünya üzerinde kullanılabilir su oranı yalnızca %0,1'dir (Sonmez 2006). İklimsel değişiklik ve kirlenmelere bağlı olarak gün geçtikçe temiz su kaynakları azalmış ve kirlenmiştir. Buna bağlı olarak zaten kıt olan kullanılabilir suların tekrar kullanılabilir yani geri kazanılabilir duruma gelmesi için ileri arıtma teknolojilerinin kullanımı gerekli hale gelmiştir. Yüksek arıtma kapasitesine sahip membran teknolojilerinin ise ileri su arıtma teknolojilerinin arasında önemli bir yer aldığı bilinmektedir (Türkay-Yılmaz 2016).

Membran proseslerinin her alanda uygulanabilirlilik ve gelişime açık bir teknoloji olması, modüler olarak kullanılabilmesi, taşınabilir olması, farklı sıcaklıklarda ve yüksek konsantrasyonlarda çalışılabilmesi, kaliteli çıkış suyu standartlarını sağlaması, ilk yatırım ve işletme maliyetinin düşük olması, amacına ters çevresel etkilerinin olmaması nedeniyle su arıtımı ve geri kazanımı temelli her alanda kullanılmaktadır (Türkay-Yılmaz 2016). Endüstride ve kimyada farklı türlerden oluşan bir kompleks karışımdan bir türün ayrılması oldukça önemlidir. Membran prosesi ekstraksiyon ve ekstrakte edilen metal iyonlarının tek bir proses üzerinde birleştirildiği bir prosestir.

Aynı zamanda membran temelli proseslerinin organik çözücü ihtiyacını azaltması dolayısıyla daha ekonomik ve daha çevreci bir proses olduğu bilinmektedir (Kutlu 2012). 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.

Yüksek toksik özellik gösteren krom metalinin atıklardan giderilmesi ve yarı değerli olması nedeniyle geri kazanılması, birçok metalin bulunduğu atık sulardan seçici geçirgen bir membranla sağlanabilir. Yapılan çalışmada polimer içerikli asimetrik kompozit membran (PİAKM) kullanılarak Cr(VI) iyonlarının asidik sulu çözelti ortamlarından ekstraktant olarak imidazolyum bromür tuzu kullanılarak taşınım parametrelerinin optimizasyonu amaçlanmış ve incelenmiştir. Ayrıca membran proseslerinin uygulanabilirlilik alanını genişletmek, kullanım süresini arttırmak ve hazırlanan membrana mukavemet kazandırması adına pomza minerali eklenmiş ve pomzanın metal geçişine etkisi ve membranın performansı ve dayanımı üzerine etkileri incelenmiştir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1 Krom Hakkında Temel Bilgiler

2.1.1 Kromun genel özellikleri

Krom kelimesi dilimize yunan dilinde renk anlamına gelen chrome'den gelmiştir. Sert parlak ve gümüşümsü renkte metallere verilen isimdir (Ay 2014) . Yer kürenin doğal unsurlarından birtanesi olan krom; metalurji, kimya ve refrakter sanayinin temel elementlerinden biridir. Krom metali ekonomik olarak sadece kromit mineralinden üretilebilmektedir. Kromit, mineralojik olarak spinel grubuna ait bir mineral olmakla birlikte, küp sisteminde kristallenir. Teorik formülü $FeCr_2O_4$ olarak ve doğada bulunan kromit mineralinin formülü (Mg, Fe)(Cr, Al, Fe)$_2O_4$ olarak verilmektedir (Kılavuz 2004). Dünyada ilk olarak kromit yatakları 1798 yılında Ural Dağları'nda ortaya çıkmıştır. Ülkemizde ise 1848 yılında Bursa civarında tespit edilmiştir (Ay 2014).

Atom ağırlığı 63,5 ile 200,6 g/mol arasında değişen bakır ile başlayıp civa ile sona eren metaller serisine ağır metaller denir. Yoğunluğu: 7.19 g/cm^3 olan krom elementi de ağır metal sınıfına girmektedir ve birçok endüstriyel faaliyette ya doğrudan ya da dolaylı olarak kullanılmaktadır (Srivastava and Majumder 2008). Krom doğa da Cr(VI) ve Cr(III) olarak bulunmaktadır. Krom elementinin kimyasal ve fiziksel genel özellikleri Tablo 2.1 de verilmiştir.

Tablo 2.1 Kromun fiziksel ve kimyasal özellikleri (Ay 2014)

Atom Ağırlığı	51.9961 g/mol
Yoğunluğu	7.140 g/ml
Erime noktası	1907°C (2180K)
Kaynama noktası	2671°C (2944K)
Molar hacmi	7.23 ml mol^{-1}
Isı iletkenliği (300K)	0.94 W cm^{-1} K $^{-1}$
Özgül ısı	0.45 J g^{-1} K $^{-1}$
Buharlaşma Entalpisi	339 kJ mol^{-1}
Elektronik konfigürasyonu	[Ar].3d^5 .4s^1
Elektron ilgisi	64.3 kJmol^{-1}
Elektronegatiflik	1.66 D

Atomik Yarıçapı	140 pm
Oksidasyon sayısı	6, 3, 2

Sert ancak yüksek basınç altında kırılgan bir yapıya sahip olan krom hava oksijeni karşısında oldukça mukavemetlidir (Yaşar 2009). Krom hava ile etkileşimi sonucu oksitlenmeye uğramaz (Kaya, Onac et al. 2016). Bu nedenle oksitlenme olasılığı yüksek olan maddelerin yüzeyini paslanmaya karşı korumak amacıyla ince bir krom tabakası ile kaplanır (Yaşar 2009). Krom metalik formda yüksek sıcaklıklara karşı oldukça dirençlidir. Aşınmaya karşı dayanıklı bir metal olmasının yanında çok serttir ve parlaklığını korur (Kaya, Onac et al. 2016). Krom metalinin doğadaki ve işlenmiş haline ait görseller Şekil 2.1'de verilmiştir.



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)

Çoğu elementin toksikolojik ve biyolojik özellikleri kimyasal formlarına bağlı olarak farklılık göstermektedir. Elementel türlenme konusu ile elementlerin zararlı formlarının belirlenmesi oldukça önemli bir konu olmuştur (Zeng, Lin et al. 2012). Krom türlerinde ise durum; Cr(VI)'nın Cr(III)'den daha toksik etkilere sahip olduğu ve Cr(VI)'nın aşırı toksik ve mutajenik özelliklerinden dolayı metabolizma üzerinde kanserejonik etkiler yarattığı bilinmektedir (Bag, Vora et al. 1999). Bu özelliklerinden dolayı da Dünya sağlık örgütüne (World Health Organization, WHO) göre doğadaki en toksik metallerden biri olarak tanımlanmaktadır (Kaya, Onac et al. 2016). Bu açıdan

bakıldığında Cr(VI)'nın endüstriyel atıklardan giderilmesinin önemi açıkça görülmektedir.

Deniz ve akarsularda krom konsantrasyonu doğal kaynağın jeomorfolojik veya minerolojik yapısına göre 1-10 µg/L arasında değişkenlik göstermektedir. Bu miktarlar toprakta ng/L konsantrasyon değerlerinden 250 mg/kg değerlerine kadar değişen oranlarda farklılık gösterebilir ve bu konsantrasyonlar bazı farklı jeomorfolojik şartlarda daha da yüksek olabilir. Dünyamızda tespit edilen ortalama krom konsantrasyonu 125 mg/kg olarak hesaplanmıştır. Kentsel bölgelerde havadaki krom konsantrasyonu yaklaşık olarak 10-50 ng/m^3 aralığında, kırsalda veya sanayi bölgelerinin uzağındaki yerlerde yıllık ortalama değerlerinin nadiren 10 ng/m^3'e ulaştığı tespit edilmiştir. Endüstriyel bölgelerde havada bulunan krom konsantrasyonları sadece sınırlı bir dereceye kadar rapor edilmekle beraber, çoğunlukla 0,26-0,51 mg/m^3 aralığında, yaklaşık olarak 20 mg/m^3'e kadar rapor edildiği görülmektedir (Langård and Costa 2015).

2.1.2 Krom Reaksiyonları

Krom metali oda sıcaklığında hava veya oksijen ile reaksiyona giremez. Bu açıdan bakıldığında kromun oksidasyon direnci oldukça yüksektir. Bu nedenle oksidasyon özelliği gösteren birçok metalin üzeri doğrudan krom veya krom alaşımları ile kaplanarak oksidasyona karşı dayanıklı hale getirilir.

Krom metali oda sıcaklığında hava veya oksijen ile reaksiyona girmez. Ancak krom 400°C de ve 200-300 atm basınçta flor ile reaksiyona girerek CrF_6' yı oluşturur.

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

Normal koşullar altında kromun halojenlerle yaptığı aşağıdaki reaksiyonları ve reaksiyonlar sonunda oluşacak bileşiklerin renklerini gözlemlememiz mümkündür.

$2Cr\ (k) + 5F_2\ (g) \rightarrow 2CrF_5\ (k)$ (kırmızı)

$2Cr\ (k) + 3F_2\ (g) \rightarrow 2CrF_3\ (k)$ (yeşil)

$2Cr\ (k) + 3CI_2\ (g) \rightarrow 2CrCI_3\ (k)$ (kırmızı-viyole)

$2Cr\ (k) + 3Br_2\ (g) \rightarrow 2CrBr_3\ (k)$ (çok koyu yeşil)

$2Cr\ (k) + 3I_2\ (g) \rightarrow 2CrI_3\ (k)$ (çok koyu yeşil)

Krom metalinin seyreltik hidroklorik asit ile reaksiyonu sonucunda Cr(II) sulu çözeltisi ve hidrojen gazı oluştuğu bilinmektedir. Pratikte Cr(II) iyonu $[Cr(OH_2)_6]^{2+}$ kompleksi halinde bulunur. Sülfürik asit ile benzer bir reaksiyon verir. Nitrik asit 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

Krom metali endüstriyel anlamda çok geniş alanlarda kullanılmaktadır. Bu alanlardan başlıcaları metalürji, refrakter ve kimya endüstrileridir. Endüsrtiyel anlamda kullanılan krom miktarı en fazla metalürji alanındadır. Ferrokrom ve krom temellinde üretim yapan alaşım endüstrileri kromun en önemli tüketim alanlarıdır (Langård and Costa 2015). Dünyada krom kaynaklarının toplam miktarı 7,6 milyar ton olarak hesaplanmıştır ve bu kaynakların 3,6 milyar tonunun hala reaervde olduğu bilinmektedir. Dünyada yıllık yaklaşık ortalama krom üretiminin 24 milyon ton civarında olduğu tespit edilmiştir (Kaya, Onac et al. 2016).

Metallerin sertliğini ve korozyon direncini artırdığından dolayı krom, bilhassa çelik endüstrisinde önemli bir alaşım bileşeni olarak kullanılmaktadır (Zouboulis, Peleka et al. 2015, Kaya, Onac et al. 2016, Sadyrbaeva 2016). Krom bileşikleri birçok üretim prosesinde kullanılan popüler bir metaldir. Kullanım alanları; refrakter malzemelerde, ahşap korunumunda, endüstriyel katalizör olarak, sentetik mücevher üretiminde (Sadyrbaeva 2016), boyalarda, film ve fotoğrafta, (Zouboulis, Peleka et al. 2015), çimento, deterjan ve ağartıcıların, gitarların, cep telefonlarının, ortopedik metal implantların üretim proseslerinde (Hultman and Michael Pollard 2015), deri

tabaklamada (Zhang, Liba et al. 2014), tekstil endüstrisinde, metal temizlemede ve kaplama endüstrisinde (Saf, Alpaydin et al. 2011) gibi geniş kullanım ağına sahiptir.

Metalik krom kromun en kullanışlı şeklidir. Krom elementinin elektrokaplama prosesi yoluyla metallerin dayanıklılık, aşınma ve korozyon direncini arttırmak amaçlı geniş kullanım alanları vardır. Metalik krom (yüzey üzerinde kimyasal olarak inert Cr_2O_3 formları) oluşturur, çevre ve insan sağlığı için güvenli olarak kabul edilmektedir. Elektrokaplama prosesinden sonra çözeltide geriye kalan kararlı krom formları; Cr(III) ve Cr(VI)'dır. IARC (Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı) raporlarına göre Cr(VI) son derece zehirli olup insanlar için yüksek derecede kanserojen madde olarak sınıflandırılmıştır (Zhang, Liba et al. 2014). Ülke sınırları içerisinde tespit edilen en zengin krom yataklarımızın Eskişehir, Bursa, Muğla, Elazığ, Erzincan ve Antakya'da bulunduğu tespit edilmiştir (Yaşar 2009).

2.2 İyonik Sıvılar

İyonik ilk defa 19. yüzyılın ortalarında etil amonyum nitratın laboratuvar ölçeğinde hazırlanmasıyla literatür de yer almış ve erimiş tuz anlamına gelen Molten tuzları olarak adlandırılmıştır (Düğdü 2013). Araştırma laboratuvarlarında ve büyük ölçekli endüstrilerde her yıl 20 milyon ton uçucu organik bileşik kimyasal ve fiziksel prosesler sonunda atmosfere karışmaktadır. Böylece hava kirliliği ve buna bağlı sağlık problemleri ortaya çıkmaktadır. Son yıllarda bu problemleri ortadan kaldırmak amacıyla organik çözücülere alternatif yeni bir çözücü sınıfı olan iyonik sıvılar (İS) oldukça fazla ilgi görmektedir. Bilim dünyası tarafından çevre dostu olmasıyla tanınan İS'ler özellikle yeşil kimya konseptinin de ana öğesi ve temel araştırma konusu olmuştur (Ozdemir 2014). Birçok alanda İS'lerin popülerliğinin artmasının sebepleri; ihmal edilebilir buhar basıncı, mükemmel termal kararlılığı, hidrofilik-hidrofobik geçiş dengesi, polimerler veya selüloz dahil olmak üzere birçok organik ve inorganik bileşikleri çözebilme yeteneği, tutuşmaya karşı gösterdiği direnç karakteri gibi üstün özellikleriyle geleneksel organik çözücülere alternatif ve hatta üstün denilebilecek özelliklere sahiptirler (Aslanov 2011).

İyonik sıvılar erime noktaları 100°C'nin altında olan tuzlar olarak sınıflandırılmaktadırlar. İS'lerin bileşenleri organik katyon ve organik ya da inorganik anyondur. Oda sıcaklığındaki iyonik sıvıların (OSİS) atmosfer basıncında erime noktaları 25 °C'e civarında veya altında olarak kabul edilmektedir. İS'ler yapısal olarak inorganik tuzlar gibi anyon ve katyon olmak üzere iki iyondan oluşmaktadır. Fakat İS'lerde inorganik ve/veya organik katyon ve/veya anyon kombinasyonu sonucu örgü enerjisi düşer ve bileşiğin erime noktası da buna paralel olarak azalır (Ozdemir 2014).

OSİS'lerin metal taşınımında kullanılabilmesi onların hidrofobik özelliğine dayanmaktadır. Sulu çözeltilerden ağır metallerin seçici olarak geri kazanımı ve ortamdan giderimi için ekstraktif ajan (ekstraktant) olarak kullanımları literatürde görülmektedir (Destegül 2011). OSİS'lerin hidrofobikliği üzerinde istenilen katyon ve anyon değişimi veya kombinasyonu ile fiziksel ve kimyasal özellikleri sınırsız bir şekilde değiştirilebilir. Böylece bu tuzların metalleri ekstrakte etme temelli laboratuar ölçekli çalışmalardan endüstriyel ölçekli çalışmalara kadar birçok alanda kullanılmasının mümkün olacağı düşünülmektedir ve gün geçtikçe bu kanı artmaktadır (Martinis, Berton et al. 2010).

İyonik sıvılar çok düşük buhar basıncına sahip olmaları nedeni ile uçucu özellik göstermezler. Bu sebeple yüksek sıcaklıklarda kullanıldıklarında dahi standart çözücüler gibi buharlaşıp atmosfere karışmazlar. Yeşil kimya alanında kullanılabilecek uygun tepkime ortamları hazırlanmasında kullanılabilmektedirler. Tepkime ürünleri basitçe destile edilerek ayrılabilir ve madde kaybı olmadan saflaştırılarak geri kazanılabilirler (Koldaş 2010). Bu özelliklerinden dolayı İS'ler özellikle organik sentez amaçlı kullanıma oldukça uygundurlar.

İS'lerin en temel kimyasal özelliği yapılarında organik ve inorganik türlerin beraber bulunabilmeleridir. Bu yapılarından dolayı çözgen olarak kullanılabilme yetenekleri diğer çözücülere ve suya kıyasla daha yüksektir. Reaktif ve katalizörlerin iyonik sıvılardaki yüksek çözünürlükleri sayesinde derişik çözeltiler ve küçük reaktörler kullanılabilir (Mikami 2005). Viskozitenin yüksek olmasından ötürü OSİS bulunan reaksiyon ortamlarında kinetik kontrolün yüksek olması organik maddeler ile

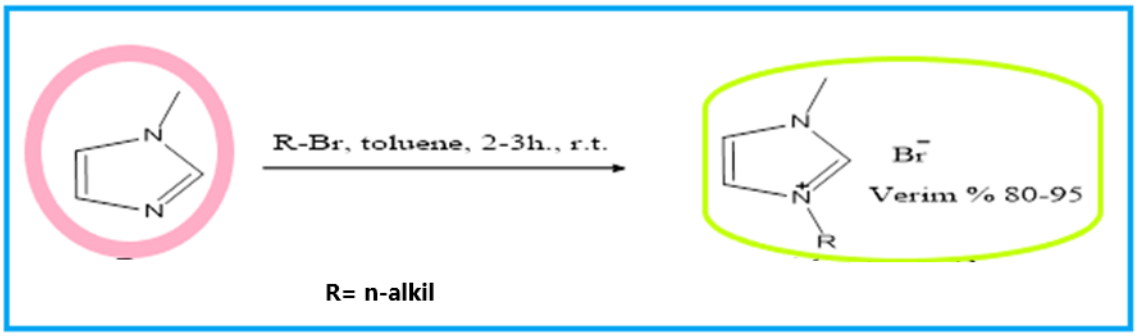
karışmasını engeller. Bu karışmazlık OSİS'lerin faz oluşması temeline dayanan sistemlerde ve proseslerde kullanılmasına olanak sağlar. Bu durum katalitik tepkimeler açısından da oldukça önemlidir. Ekstrakte edilmek istenen bileşik organik çözücü ile iyonik sıvıdan alınır böylece katalizör burada kalır ve geri dönüştürülerek tekrar kullanılabilir. OSİS'lerin sentezlenmeleri kolay ve ucuz yollarla gerçekleştirilebilir (Zare, Haghtalab et al. 2015). Saydığımız bu avantajların yanında önemsiz kalacak bazı dezavantajlara da OSİS'lerin sahip olduklarını belirtmek gerekebilir. İyonik sıvıların viskozitesi diğer çözücülere göre daha yüksektir. Bu durum kütle transferini zorlaştıracağından dolayı taşıma verimini düşürecek ve birim taşınım veya gere kazanım maliyetini yükseltecektir. Ayrıca sulu ortamlarda nem tutucu özelliğe de sahip olan OSİS'lerin kimyasal olarak farklı türleri bu özelliği farklı oranlarda göstermektedir (Türkmenoglu 2016). OSİS'lere olan ilgi hem akademik hem de endüstriyel araştırmacılarca her geçen gün daha da artmaktadır.

2.2.1 İmidazolyum tipi iyonik sıvıların sentez mekanizmaları

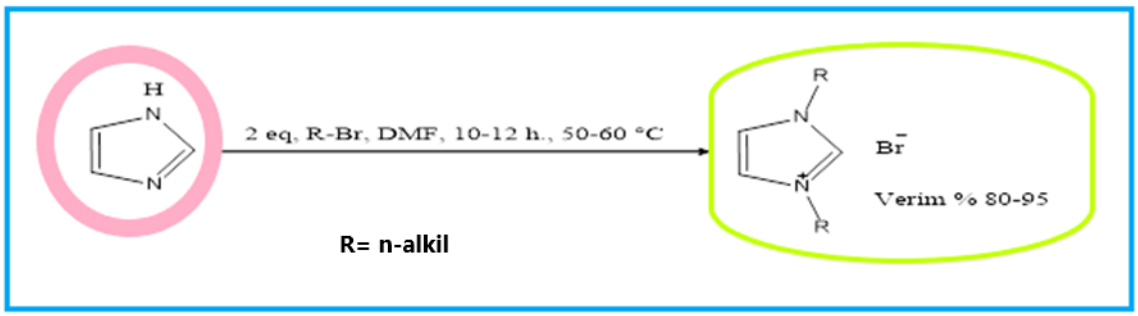
İmidazolyum türevi iyonik sıvılar çok yaygın kullanılan iyonik sıvı ailesidir. Bahsedilen İS'ler çoğu zaman alkil halojenürler ile N-Alkil imidazol bileşiklerinin uygun reaksiyon ortamında reakte edilmeleriyle sentezlenir. İyonik sıvıların çoğu asidik protonu olmayan katyonlardan oluşmaktadır. İyonik sıvıların katyonlarının genel yapı itibariyle düşük simetrili özelliğe sahip organik bir yapı olan ve katyonu pozitif yüklü olan amonyum, sülfonyum, fosfonyum, imidazolyum, piridinyum, pirolidinyum, tiyazolyum, oksazolyum ve pirazolyum gibi azot, fosfor ve kükürt temelli organik katyonlardan meydana geldiği bilinmektedir. İyonik sıvıların anyon grupları ise inorganik veya organik bileşiklerin negatif yüklü formlarından oluşur (Düğdü 2013).

İmidazolyum tuzları İS veya OSİS formunda bulunabilir. Sentezleme sürecinde uygulanacak yöntemlere göre simetrik veya asimetrik tuzlar elde edilebilir. İmidazolyum tuzu, N-metil imidazol ve alkil bromür kullanılarak sentezlenir. Ancak simetrik ve asimetrik imidazolyum tuzlarının sentezinde deneysel yöntem değişiklikleri vardır. Asimetrik imidazolyum tuzlarının sentezi tek basamakta gerçekleşirken, simetrik imidazolyum türevi KOH veya NaOH gibi kuvvetli 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, Khazaei et al. 2013).

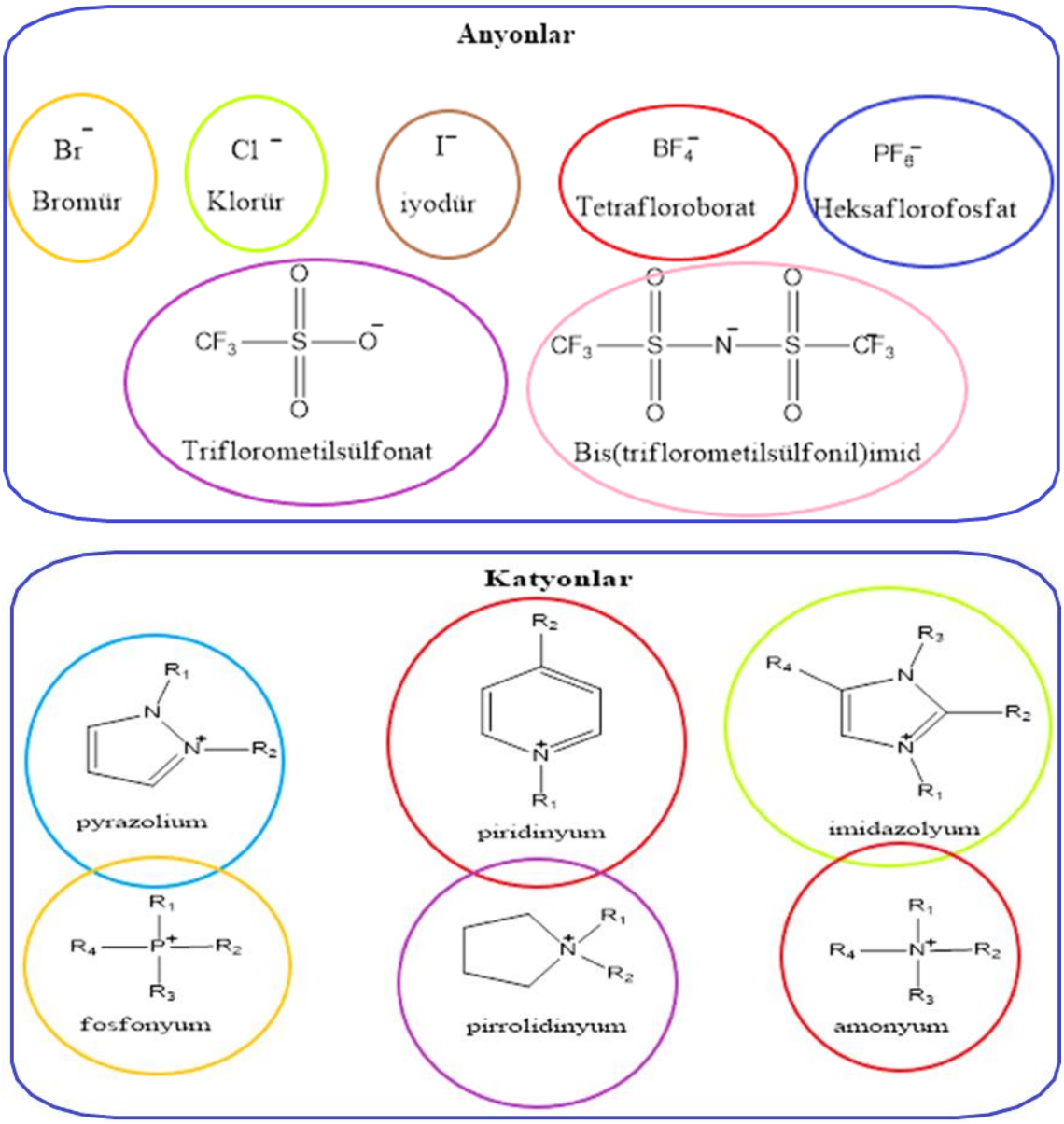


Şekil 2.2 Asimetrik imidazolyum tuzunun sentez mekanizması



Şekil 2.3 Simetrik imidazolyum tuzunun sentez mekanizması

Şekil 2.4'de gösterilen anyon ve katyon bileşikleri genellikle iyonik sıvıların sentezlenmesinde kullanılan bileşiklerdir. Verilen bileşikler sentezleme de kullanılsa da daha birçok organik ve inorganik bileşik de iyonik sıvı sentezinde kullanıma dahil edilerek alan genişletilebilir (Kulkarni, Branco et al. 2007).



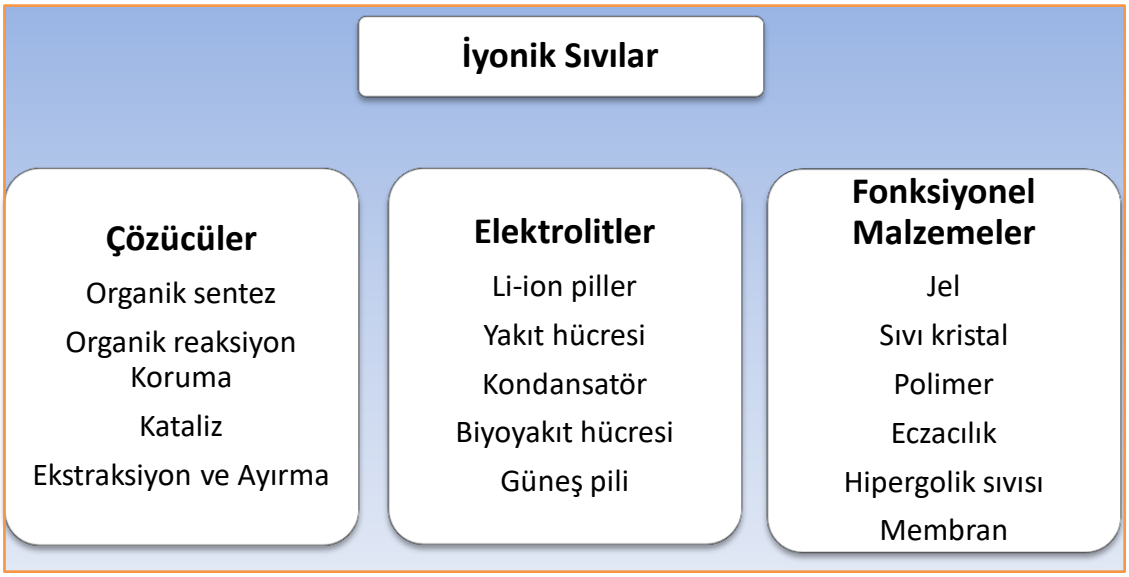
Şekil 2.4 OSİS'lerin anyon ve katyon bileşenleri (Kulkarni, Branco et al. 2007)

2.2.2 İyonik sıvıların yaygın kullanım alanları

İS'lerin sahip oldukları benzersiz fizikokimyasal özellikler sayesinde gün geçtikçe kullanım alanı genişlemektedir. Bu özellikler; düşük buhar basıncı, yüksek termal kararlılığı, tepkime hızı ve verimi, seçimliliğini arttırabilmeleri ve geri kazanılarak tekrar kullanıma uygun olmalarıdır. İS'lerin bu avantajları sayesinde sentez, kataliz, nanokimya, çok fazlı tepkimeler ve özütleme işlemlerinde katalizör, reaktif veya çözücü rolünde lityum-iyon pilleri, boya-duyarlı güneş pilleri, yakıt hücreleri ve metal kaplama

alanlarında elektrolit olarak kullanılabilmektedirler. Ayrıca mühendislik alanında yağlayıcı (lubricant) ve plastikleştirici olarak, kimya alanında HPLC cihazında durgun faz, gaz kromotografisinde kolon dolgu malzemesi ve kağıt kromatografisinde matriks, biyoloji alanında ise biyokütle işleme, ilaç salınımı, kişisel bakım ürünleri ve mumyalama işlemlerinde kullanımları yaygındır (Ozdemir 2014)

İS'lerin kullanım alanlarına göre sınıflandırılmalarını içeren şematik gösterimler Şekil 2.5'de ve Şekil 2.6'da verilmiştir.



Şekil 2.5 OSİS'lerin uygulama alanları (Kohno and Ohno 2012).



Şekil 2.6 OSİS'lerin kullanım alanlarına göre sınıflandırılması (Destegül 2011)

2.3 Membran Prosesleri

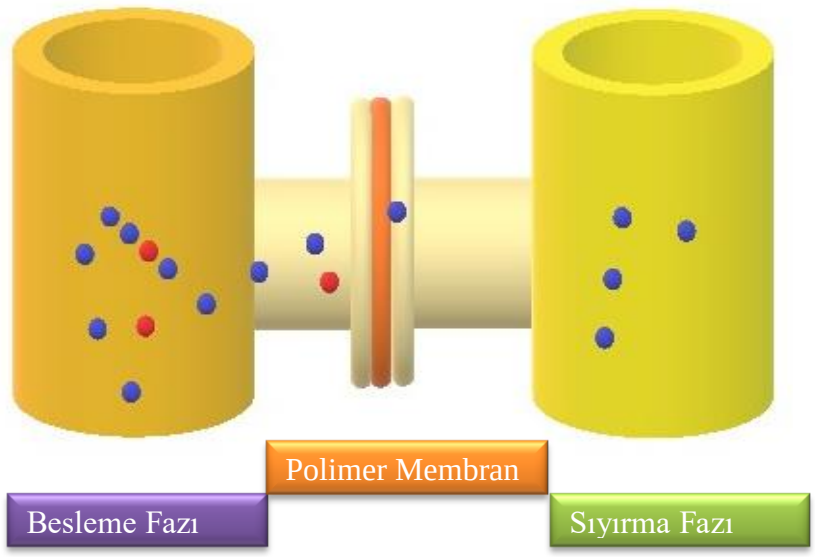
Membranlara yapıları ve fonksiyonları açısından ve kullanılma amacına yönelik olarak farklı özellikler kazandırılabilir. Bu nedenle membranlar üzerine yapılaması öngörülen herhangi bir tanım bir yönüyle eksik kalacaktır. Bu nedenle en genel şekliyle bir tanımlama yapılmak istenirse membran: istenilen fonksiyon kazandırılarak belli türlerin ayrılmasına izin veren seçici ve iki faz arasında konumlandırılan bir bariyer olarak tanımlanabilir. Membranın yapısını yarı geçirgen ve seçici bir engel mantığıyla düşünebiliriz. Membran prosesleri ekstraksiyon, adsorpsiyon, destilasyon, iyon değiştirme ve çöktürme gibi ayırma tekniklerine alternatif bir seçenek olan bir ayırma teknolojisidir (Kaya 2014). Ayırma işlemi membranın her iki tarafındaki bileşenlerin ve bu bileşenin membran fazındaki kimyasal ya da fiziksel potansiyel farkı ile gerçekleşir.

Membran proseslerinin kullanım alanı çok geniş olduğu için kazandırılan özellikler de amaca bağlı değişiklik gösterebilir. Bu sebeple membran türleri üzerinde farklı sınıflandırmalar yapmak mümkündür. En genel sınıflandırma doğal ya da sentetik olabilmeleri temelinde yapılabilir. Doğal membranlar olarak bilinen membranlar canlı

hayatta bulunan hücresel membranlar gibi biyolojik membranlar olarak bildiğimiz membranlardır. Sentetik membranlar ise organik (polimerik veya sıvı halde) ve inorganik (seramik, cam, metal) membranlar şeklinde sınıflandırılabilirler (Mulder 1991).

Membranlar fiziksel özellikleri açısından bakıldığında kalın-ince, katı-sıvı veya homojen-heterojen gibi yapı bakımından değişiklik gösterebilir. Membranın gerçekleştirdiği transfer özelliği aktif-pasif niteliklerde olabilir. Aktif taşınımın gerçekleştiği membranlarda bir taşıyıcı ajan kullanılır. Pasif taşıma olayı ise basınç farkı, sıcaklık farkı ya da konsantrasyon farkı sürükleyici kuvvet olarak görev almaktadır (Mulder 1991).

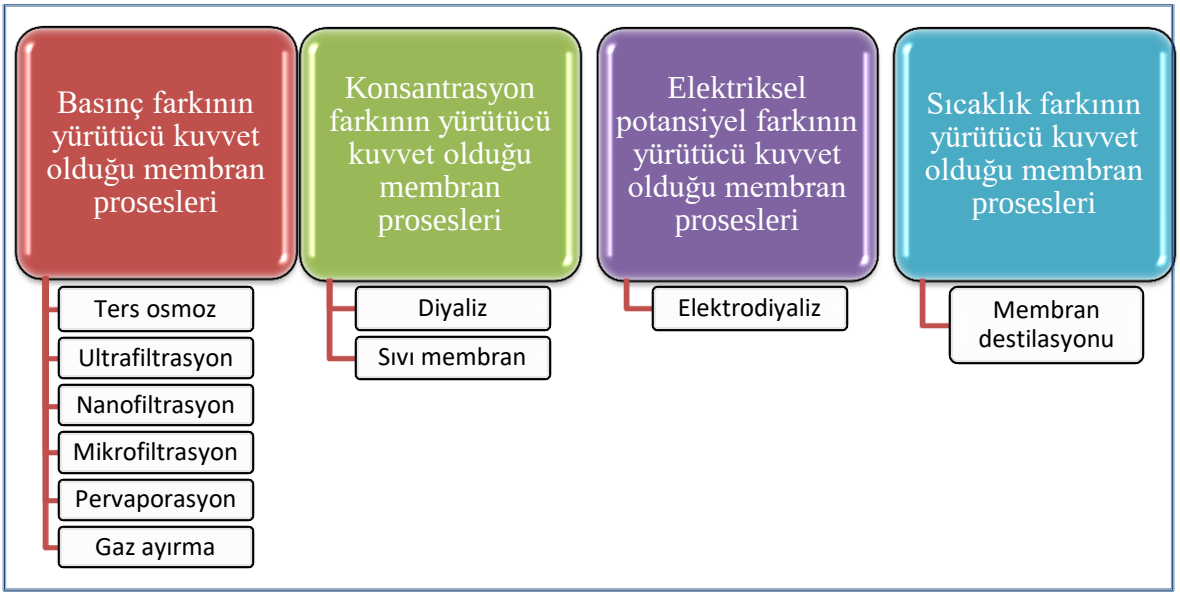
Membranlar süzme, ters osmoz, Donnan diyaliz ve elektrodiyaliz gibi proseslerle su saflaştırılma işlemlerinde oldukça yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Chaudhury, Bhattacharyya et al. 2016).Membran ayırma proseslerinin genelinde başrolü ayırımın gerçekleşeceği membranın kendisi oynamaktadır. Membran kalınlığı kullanıldığı maksada göre mikron ile milimetre ölçeği arasında farklı boyutlarda olabilir. Membran proseslerinde taşınım olayı temsili olarak Şekil 2.7'de gösterilmiştir. Şekilde de görüldüğü üzere membran prosesleri seçici geçirgen özellikleri sayesinde istenilen türlerin geçişini sağlayan proseslerdir (Mulder 1991, Sonmez, Sonmez et al. 2012).



Şekil 2.7 Şematik olarak bir membran prosesinde taşınım olayının gösterimi

Membranlar yapıları bakımından katı ve sıvı membranlar, morfolojik özelliklerine göre gözenekli veya gözeneksiz, uygulama sahalarına göre gaz-sıvı, sıvı-sıvı ayırma, vb., transport mekanizmalarına göre adsorpsiyon veya difüzyon ve polimer türüne göre doğal veya sentetik gibi farklı sınıflara ayrılabilir (Cheryan 1998).

Prosesde membran boyunca gerçekleşecek olan kütle akışını sağlayan yürütücü kuvvetler basınç, konsantrasyon, sıcaklık ve elektriksel potansiyel farkıdır. Kullanılan prosesler bu kuvvetlere göre şekil 2.8'de görüldüğü üzere sınıflandırılabilir (Mishra, Kim et al. 2014, Polat 2014, Rout and Sarangi 2014).



Şekil 2.8 Membran prosesleri yürütücü kuvvetleri

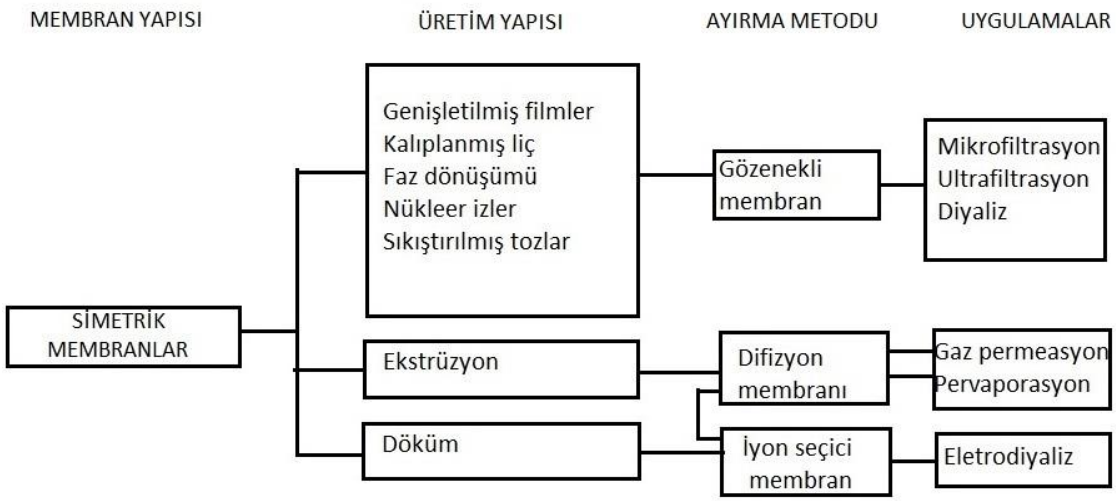
Basınç farkının yürütücü kuvvet olduğu proseslerde; membran por büyüklüğünün altındaki büyüklükte olan moleküllerin geçişine izin verilir büyük olanlar ise membranda tutulurlar. Basınç yardımıyla bu geçiş hızlandırılmış olur. Bu durum termo-osmoz olarak bilinmektedir. Sıcaklık farkı ile, fazlar arası sıcaklığın farklı değerlere getirilmesiyle birlikte yüksek sıcaklıktan düşük sıcaklığa bir ısı akısı oluşur ve beraberinde kütle akısını da oluşturur. Doğada bütün oluşumlar yüksek kimyasal potansiyelden düşük potansiyele bir akı oluşturacak biçimde yönlenim gösterir (Köker 2016).

Membranlar kullanılma amaçlarına kullanıldıkları prosesin doğasına göre katı veya sıvı formda olabilir. Membran uygulamaları sıvı-sıvı, gaz-sıvı ve katı- sıvı gibi karışımların arıtılması işlemlerinde kullanılır. Ayrıca kimyasal reaksiyonlarda katalizör görevinde de olabilirler. Membran prosesleri klasik ayırma proseslerinin büyük tesis alanı, fazlaca insan gücü, uzun süre ve yüksek ekonomik girdiler gibi dezavantajlarına alternatif çözümler sunmaktadır. Membran proseslerinin geliştirilmesi ve yeni membranların üretilmesi ekonomik yönden tasarruf sağlanmaktadır. Tablo 2.2'de önemli membran prosesleri, bunların ana kullanım alanları ve tercihen geçen bileşen için itici kuvvetin ne olduğu gösterilmektedir (Polat 2014).

Tablo 2.2 Ayırma potansiyeli bakımından membran prosesleri (Polat 2014)

Membran Prosesi	Ayırma Potansiyeli	İtici Kuvvet	Tercihen geçen bileşen
Ters Osmoz	Sulu düşük MW çözelti, sulu organik çözelti	Basınç farkı ≤ 100 bar	Çözücü
Mikrofiltrasyon	Süspansiyonlar, emülsiyonlar	Basınç farkı≤5 bar	Sürekli faz
Ultrafiltrasyon	Makromoleküler çözeltiler, emülsiyonlar	Basınç farkı ≤ 10 bar	Çözücü
Gaz Geçirgenliği	Gaz karışımları, gaz-buhar karışımları	Basınç farkı 80 bar	Tercihen geçen bileşen
Pervaporasyon	Organik karışımlar, su-organik karışımları	Kısmi basınç farkı	Tercihen geçen bileşen
Elektrodiyaliz	Sulu çözeltiler	Elektrik alanı	Çözünen iyonlar
Osmoz	Sulu çözeltiler	Konsantrasyon farkı	Çözünen madde veya iyonlar
Diyaliz	Sulu çözeltiler	Konsantrasyon farkı	Çözünen iyonlar
Sıvı Membranlar	Sulu veya sulu organık çöz., düşük MW sulu çöz., sulu çözeltilerde metal iyonları	Konsantrasyon farkı	Çözünen madde veya iyonlar

Şekil 2.9'da membran yapısı, membranların üretim ve ayırma metodu ile uygulamaları hakkında bilgiler verilmiştir. Buna göre simetrik, asimetrik ve sıvı membranların hangi yöntemlerle imal edildiği ve hangi ayırma metodunda kullanılan membranın cinsi ve hangi membran prosesine uygulanabilir olduğu görülmektedir (Baker 1999).



Şekil 2.9 Membran çeşitleri ve ayrıma yöntemleri (Polat 2014)

Tablo 2.3'de membran proseslerinde kullanılan membran tipleri ve ayırmadaki rolü görülmektedir.

Tablo 2.3 Membran tipi ile membran prosesinin rol ilişkisi (Polat 2014)

Membran Prosesi	Membran Tipi	Membranın Rolü
Ultrafiltrasyon	Mikrogözenekli membran	Makromoleküler çözeltilerin deriştirilmesi, fraksiyonlarına ayrılması ve saflaştırılması, meyve sularının arıtılması
Mikrofiltrasyon	Gözenekli membran	Süspansiyonların ayrılması, antibiyotiklerin saflaştırılması
Nanofilrasyon	Mikrogözenekli membran	Orta Mw sahip çözeltilerin deriştirilmesi, fraksiyonlarına ayrılması ve saflaştırılması, atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılması, suyun demineralizasyonu
Membran destilasyonu	Mikrogözenekli membran	Çözeltilerin deriştirilmesi ve tuz giderilmesi, endüstriye atıklardan HCI nin eldesi
Gaz ayırma	Gözenekli veya gözeneksiz membran	Gazların ayrılması, Biyogazdan metanın toplanması, havadan azotun eldesi, metandan karbondioksitin ayrılması
Elektrodiyaliz	Gözeneksiz iyon değiştirici membran	Çözeltilerden iyonların veya organiklerin ayrışması, deniz suyundan saf su eldesi, peynir altı sularının demineralizasyonu, ultra saf su üretimi
Ters osmoz	Gözeneksiz membran	Düşük mol ağırlığına sahip kolloidal maddelerin deriştirilmesi, atık suların temizlenmesi,
Diyaliz	Mikrogözenekli ve gözenekli membran	Mikromoleküler çözelti ve süspansiyonun düşük mol ağırlıklı maddelerden ayrılması, Sülfürik asitten nikel sülfatın ayrılması
Pervaporasyon	Gözeneksiz membranlar	Sıvı karışımların ayrılması, Alkol-su karışımının dehidratasyonu

Sıvı membran prosesi	Gözeneksiz membranlar	Sıvı karışımlardan iyonların ayrılması, gaz karışımlarının ayrılması, sıvı karışımların ayrılması, atık sulardan fenol, krezol, alkali metal ve ağır metal iyonlarının giderilmesi
Membran elektrolizi	Mikrogözenekli ve gözeneksiz membran	Klor-alkali prosesi

Tablo 2.4'de ise çeşitli membranların üretilme yöntemleri, kullanılan temel maddeler, oluşan morfolojik yapılar ve uygulama alanları görülmektedir.

Tablo 2.4 Sentetik membran türlerinin teknik özellikleri (Nath 2008).

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

2.3.1 Sıvı membranlar

Sıvı membranlar (SM)'ler seyreltik çözeltiler içerisinde bulunan farklı özellikteki maddeleri ayırmada kullanılabilen etkili yöntemlerdir (Kaya 2008). Nernst ve Riesefelt tarafından 1902 yılında SM'ler alanında başlanan çalışmalarda ilk adımlar atılmıştır. 1980'li yıllarda ise çalışmalar gelişerek N.N.Li et al. (Ho and Li 1981, Li, Cahn et al. 1983) tarafından SM proseslerini bakır metalini ekstrakte etmede ve hidrokarbonların ayrılmasından kullanılmıştır.

SM proseslerini çok açık ve net bir şekilde şöyle açıklayabiliriz; iki homojen ve birbiri içerisinde yüzde yüz karışabilen sıvı fazların besleme (verici) (B) ve sıyırma (alıcı) (S) fazları arasına bu fazlarla karışmayan ve bu sıvılarda pratik olarak çözünmeye üçüncü bir sıvı membran (M) faz ile ayrılarak istenilen maddenin taşınması prensibine dayanır (Gefvert 1989).

Birkaç istisnai durum dışında besleme ve sıyırma fazları sulu çözeltilerden oluşmaktadır. Termodinamik şartlar uygun hale geldiğinde besleme faz ile membran ara yüzey arasında hedef bileşenler besleme fazından ekstrakte edilerek membran sıvısı içine geçmeye başlar. Aynı zamanda ise membran sıvısı ile sıyırma fazı arasında uygun şartlar sağlandığında ters taşınım başlayarak hedef bileşen bu sefer sıyırma fazına alınmış olunur ve burada toplanır (Puvvada 1999).

Sıvı membran sisteminde gerekli şartların sağlanması halinde madde taşınımı ve seçiciliği de aynı oranda artacaktır. Bahsedilen bu şartlar: besleme ve sıyırma fazı çeşidi ve konsantrasyonları, sıcaklık, karıştırma hızları, taşıyıcı türü ve konsantrasyonu, pH'dır. Sıvı membranlar adındanda anlaşılacağı üzere sıvı haldedir sıvı membranlar, çözünmez, bozunmaz ve zararsız olmalıdır. Bu yüzden taşıma işleminde kullanılacak özel taşıyıcıların sentezlenmesine ihtiyaç duyulmaktadır (Bal 2006). Genel olarak sıvı membranları meydana getirmek için Tablo 2.5 daki temel bileşenler kullanılır.

Tablo 2.5 Sıvı membranları oluşturan kimyasal maddeler (EYİCE 2013)

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

Endüstriyel ve bilimsel çalışmalarda çeşitli türlerden oluşan bir karışımdan hedeflenen bileşenin çekilmesi oldukça önemlidir. Sıvı membranlar kullanılarak atık sulardan metallerin geri kazanılması ve ayrılması oldukça yaygın larak kullanılan proseslerdir (EYİCE 2013).

SM proseslerinin avantajları şöyle sıralanabilir (Turan-Ayyıldız 2006):

- Yüksek ayırma faktörlerine sahip olmaları.
- Katı membranlara göre daha geniş yüzey alanlarına sahip olmaları.
- Değiştirilebilir ve kontrol edilebilir membran fazının proseslerde kullanılması.
- Farklı konsantrasyonlarda ayırma ve zenginleştirme yeteneğini barındırmaları.
- Pahalı ekstraktantların kullanım gerekliliğinin olmaması.
- Sürekli ayırma işlemmlerine uygun olması.
- Yüksek besleme hacim oranı ile çalışabilme olasılığı.
- Kapasite artırımı veya azaltımına dönük ölçeklendirme kolaylığı.
- Düşük sermaye ve işletme maliyetine sahip olması.

SM'ler genellikle gözeneksiz ve çözünebilir sıvı özelliğindedir. Gözeneksiz membran içerisinden geçecek olan bir madde bu membran içerisinde çözünür, çözünen madde difüzlenerek diğer ara yüzeyde ekstraksiyon işleminin tersi bir proses ile ayırma işlemi

tamamlanır. Hazırlanış ve işleyiş şekillerine göre sıvı membranlar dört bölüme ayrılabilirler (Polat 2014).

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

Membran proseslerinin popüler metodlarından olan sıvı membran teknolojileri derişik olmayan sularda ayırma teknolojisi ve saflaştırma işlemlerinde oldukça kullanışlıdırlar. Sıvı membranlar belirli bir konsantrasyon değerinden fazla olduklarında toksik etkileri olan ağır metallerin gideriminde, değerli olanların ise geri kazanılmasında ve organik bileşiklerin uzaklaştırılmasında kullanılır. Biyoloji alanında enzim reaktörlerinin geliştirilmesinde ve fermantasyon ürünlerinin (etaol, propanol, bütanol vb.) geri kazanılmasında kullanılır. Fakat genellikle membran sıvı olduğu için büyük endüstriyel uygulamalarda aplikasyonların geliştirilmesi ve optimum çalışma şartlarının tespiti ve bunların sürdürülebilir olması gerekir (Kaya 2014)

2.4 Polimer içerikli asimetrik kompozit membranlar (PIAKM) Bileşenleri ve Özellikleri

Metal ekstraksiyon prosesleri sıvı membran uygulamalarının kullanımını sağlamak ve büyük ölçekli endüstri sahalarına yüksek performans ve stabilitenin sağlanması için önemli çalışmalar yapılmaktadır. Kullanılan polimer içerikli membranlar yeni tip sıvı membranlara verilen yeni addır. PİM'ler fiziksel olarak ince esnek ve kararlı yapıda olur. Hazırlanış açısından bileşenleri uygun bir çözücüde çözülüp düz bir yüzeye dökülerek çözücünün buharlaştırılması sonucu elde edilir. Bileşen olarak da; baz polimer, plastikleştirici ve ekstrakte edilecek maddenin taşınımını gerçekleştirecek taşıyıcı (ekstraktant) içeren çözelti kullanılarak ince film haline getirilirler (Kaya 2014). PİM içeriğinde bahsedilen maddelere ek olarak kompozit bir yapı oluşturma amacıyla inorganik yapıda olan (pomza, zeolit, aktif karbon vs.) bileşenlerin PİM içeriğine

eklenmesiyle oluşacak olan membran polimer içerikli asimetrik kompozit membranlar (PIAKM) olarak nitelendirilecektir.

Prosesin amacı olan hedeflenen metalin membrandan geçişi, membran morfolojisinin gözenek yapısının artmasıyla doğrudan bağlantılıdır. Gözenekliliğin artması yüzey alanı hacim oranını aynı oranda artıracağından ekstraktantın besleme fazı ile daha çok etkileşmesi sağlanır ve böylece membran stabilitesi de artmış olur. Pomza taşının yapısında volkanik oluşumlar sırasında meydana gelen çok sayıda mikro ve makro gözenekler bulunmaktadır. Aynı zamanda pomzanın gözenekli yapısı beraberinde absorblama özelliğinide sağlayacaktır. Membranların ince bir film tabaka oluşu beraberinde sıyırma fazının kuvvetli bazı ile etkileşimi sonucu deformasyon olayınıda getirecektir. Bu durum proseslerde performans açısından membranın tekrar kullanılabilirliğine imkân vermeyecektir. Pomza ihtiva edilen membran, fiziksel olarak daha stabil bir bariyer olarak kullanılarak mukavemeti arttırmaktadır. Çalışmamızın aynı zamanda kurulacak endüstri prosesinin maliyetini düşürmek ve kullanım stabilitesi ve ömrünü de arttırmak birinci hedefidir. Ülkemiz de rezervi oldukça fazla olan pomza minerali bu hedefler doğrultusunda kullanılan bir materyal olmuştur.

Kompozit, anlam olarak bakıldığında iki veya daha fazla maddenin veya malzemenin birleştirilmesi ya da belirli bir düzende karıştırılması işlemleri sonucu oluşturulmuş karışımlardır. Kompozit malzemelerin oluşturulmasında ki temel neden istenilen özelliklerde bir malzeme elde etmek amacıyla, maddelerin güçlü özelliklerini bir karışımda toplayarak hepsinin belirgin özelliklerini aynı anda bir bileşende toplamaktır (Tiwari, Alenezi et al. 2016). Kompozit yapıyı oluştururken ise farklı kimyasal ve fiziksel malzemelerin birbiri ile makro olarak çözünmesi gerçekleşmemelidir. Örnek olarak inşaat yapımının ana bileşeni olan beton; çimento, çakıl, su ve kumdan hazırlanmış bir kompozit malzemedir. Kompozit maddeyi oluşturan malzemeler arasında birincil kimyasal etkileşimler gerçekleşmez. Polimer-metal, polimer-seramik gibi çeşitli kompozit sistemleri yanında polimer-polimer kompozitleri de hazırlanabilir. Polimerik kompozitler kendi içlerinde lif katkılı kompozitler, nanokompozitler, karışımlar ve iç içe geçmiş ağ yapılı kompozitler olarak gruplara ayrılırlar (Kabaş 2007). Membran bileşenlerine, pomzanın kazanmak istediğimiz özelliklerini de eklemek

amacıyla pomza ihtiva etmemiz membranımızın kompozit yapıda olmasını sağlamaktadır. Bu yapıyı aydınlatmak için kompozit membran tanımlamasını kullanabiliriz.

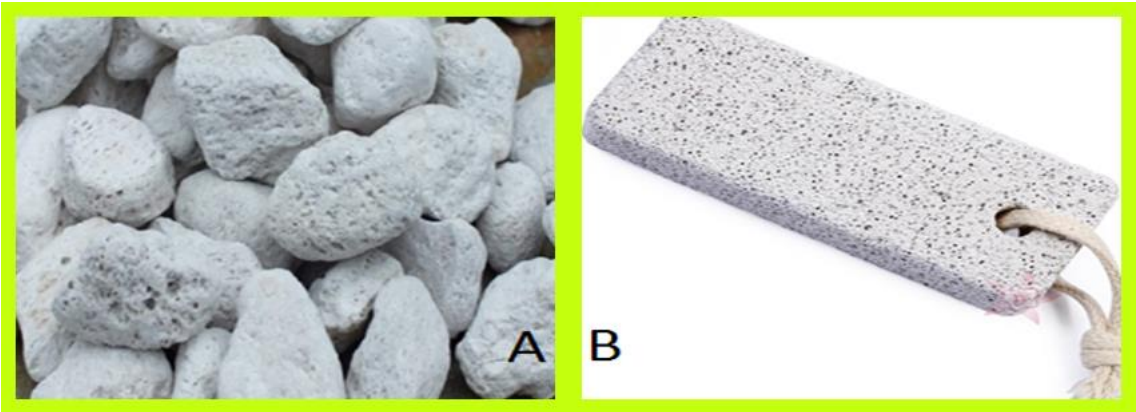
2.4.1 Pomza Hakkında Genel Bilgi

İtalyanca dilinden ilk olarak türeyen pomza diğer dillerde farklı anlamlar ve adlandırmalar almıştır. Bazı dillerde örnekler verecek olursak; İngilizce dilinde "Pumice", Fransızca dilinde "ponce", Almancada ise taneleri büyük olanlara "Bimstein" ve taneleri küçük olanalara da "Bims" adı verilir. Türkçe'de ise pomza ile birlikte köpük taşı, topuk taşı, ve sünger taşı gibi isimlerle de tanınmaktadır (Oztürk 2013).

Pomza kimyasal ve fiziksel yapı açısından oldukça güçlü özelliklere sahiptir. Süngerimsi bir yapıya sahip olan pomza yapı itibari ile çok miktarda boşlukları olan, bu özelliği sayesinde de yüzey alanı/hacim oranı oldukça yüksek olan volkanik olaylar neticesinde oluşmuş kayaçtır (Koçal 2015). Pomzanın yapısı incelendiğinde makro-mikro boyutları aralığında ölçülen sayılması zor birçok gözenek barındırır. Volkanik dağların patlaması sonucu yüksek sıcaklıklarda püsküren ergimiş lavların yeryüzünde aniden soğuk hava ile temas etmesiyle soğuyarak, yüksek sıcaklıkta olan lav içerisinde ki çözünmüş gazların (flor, klor ve su buharı) aniden çökelmesiyle gaz hacminin bulunduğu alanlar katılaşma ile kalıcı boşluklar halini almaktadır (Sahin 2013). Bu nedenle gözenekler birbiri ile bağlantısız ve bağımsızdır ve her bir gözenek diğeri ile camsı bir zarla yalıtılmıştır. Bu gözenekli fiziksel yapı özelliğinden dolayı pomza oldukça başarılı absorbant özelliğine sahiptir (Benek 2015). Son yıllarda inşaat sektöründe de popülerlik kazanan pomza gözenekli yapısal özelliği sayesinde binalarda ses ve ısı yalıtım malzemesi olarak kullanılmaktadır (Oztürk 2013). Yapısının gözenekli olması aynı zamanda kullanılan diğer beton malzemelerine göre %20 daha hafif olduğu çalışmalarla tespit edilmiştir. Bu sebeple inşaat yükündeki azalma büyük avantaj sağlayacaktır. Pomza inşaat sektöründe yapı malzemesi olarak taşıyıcı olmayan yarı taşıyıcı ya da ses ve sıvı yaılıtımı sağlamak amacıyla blok duvar olarak panolar üretilebilir (Taşkın 2016). İnşaat sektöründe bir diğer kullanım alanı ise pomza taşının

kimyasal madde içeriğinde bulunan silis bileşenleri öğütülerek çimento hammaddesi olarak kullanılabilmektedir. Diğer sektörlerde ise kot kıyafet kumaşlarının beyazlatılması ve taşlanması, kibrit yapımında, tarım ilaçları, gübre yapısında topaklanmayı engelleyici koruyucu olarak, diş macunlarında, temizlik ürünleri içeriğinde ve özel tip boya sanayinde kullanım alanlarına sahiptir (Oztürk 2013). Pomza taşının işlenmemiş doğal ve işlenmiş kozmetik sektöründe topuk taşı olarak görselleri Şekil 2.10'da verilmiştir.

Pomza içeriğindeki kimyasalların bulunma oranları; % 60–75 SiO_2, 1–3 Fe_2O_3 , % 13–17 Al_2O_3, % 7–8 Na_2O - K_2O, % 1–2 CaO, ve az miktarda TiO_2 ve SO_3'den oluşmaktadır. Kimyasal madde içeriğine göre ortalama % 75'i silis'den oluşmaktadır (Taşkın 2016).

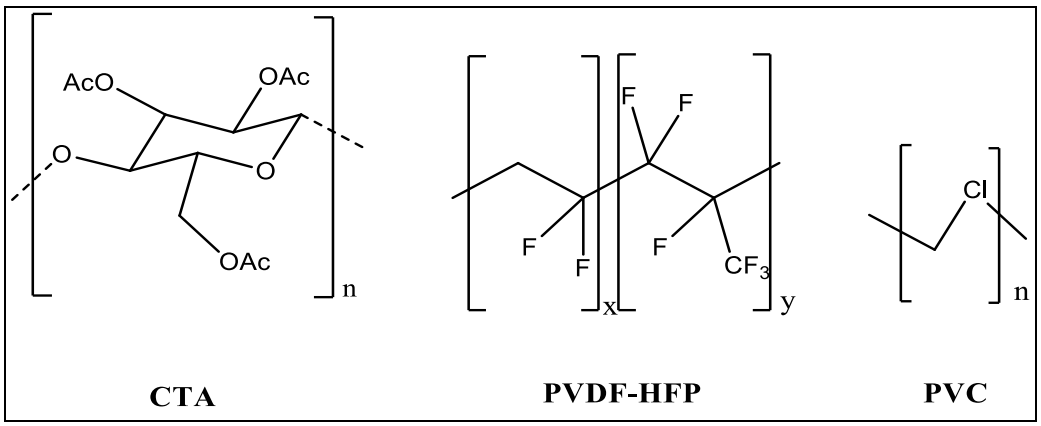


Şekil 2.10 Pomza taşı: A: Ham pomza taşı, B: İşlenmiş pomza (topuk taşı) (https://www.kozmetikcim.com/default.aspx?pageID=18&PID=1950,2017, http://www.pomzatasi.org/,2017)

2.4.2 Baz polimerler

Polimerler, kullanım alanı gün geçtikçe artan hayatın her alanında kullanılan materyallerdir. Aynı zamanda membran hazırlanmasında da materyal olarak kullanılır. Membranların bileşen bütünlüğünü sağlamak ve mekanik direncini arttırmak polimerlerin membran kullanımında önemli rolüdür. Endüstride katı polimer çeşitleri yaygın olarak kullanılırken PİM'lerde kullanılan prosese göre değişebilen polivinil klorür (PVC), Polivinilden diflorit-hekza floro propilen (PVDF-CO-HFP) ve selüloz

triasetat (CTA) gibi polimerler kullanılır. Membran esnekliğini, yüksek moleküller arası kuvvetler ve solün çözücü içerisinde buharlaşması gibi esnek polimer liflerinin rastgele difüzyon üzerinde etkili olan faktörlerdir (Kaya 2014). Belirtilen bu polimerler uygun çözücülerde çözülüp, çözücünün buharlaştırılmasıyla membran yapımında kullanılmaktadır. PVC, CTA ve PVDF-CO-HFP polimerlerinin moleküler yapısı Şekil 2.11'da verilmiştir (Nghiem, Mornane et al. 2006).



Şekil 2.11 CTA, PVDF-CO-HFP ve PVC polimerlerinin moleküler yapısı (Nghiem, Mornane et al. 2006)

PİM'lerde destek maddesi olarak kullanılan polimerler doğrusal zincirlerden meydana gelir ve bu zincirlerin birbirleri arasında çapraz bağlanmalar görülmemektedir. Polimer maddeler uygun bir çözücü ile çözünebilirler. Çözündürdüklerinde belirtilen doğrusal polimer zincirler ayrılmaktadır. Termoplastik yapıda olan bir membranın moleküller arası kuvvetinin kombinasyonu bize membranın mekanik direnç ölçüsünü verir (Xing, Peng et al. 2011, Kaya 2014). Kullanılan polimerin molekül ağırlığının (MW) ve bu polimerin kritik bağlanma molekül ağırlığı (MWc) değerlerinin membran üzerindeki mekanik direnç ve performans etkisine ihmal edilebilir düzeyde olduğu deneysel olarak tespit edilmiştir (Emre 2000).

Membranlara yapısal olarak mekanik destekte bulunan polimerler kütlesel özelliklerinden dolayı metal geçişini etkileyen etkenlerdendir. Kütlesel özellikleri belirli fiziksel parametrelere fayanır ve tahmini zordur. Fakat amorf yapıdaki polimerler için camsı geçiş sıcaklıgı (Tg) veya kristal polimerler için erime sıcaklıgı (Te) saf polimerin

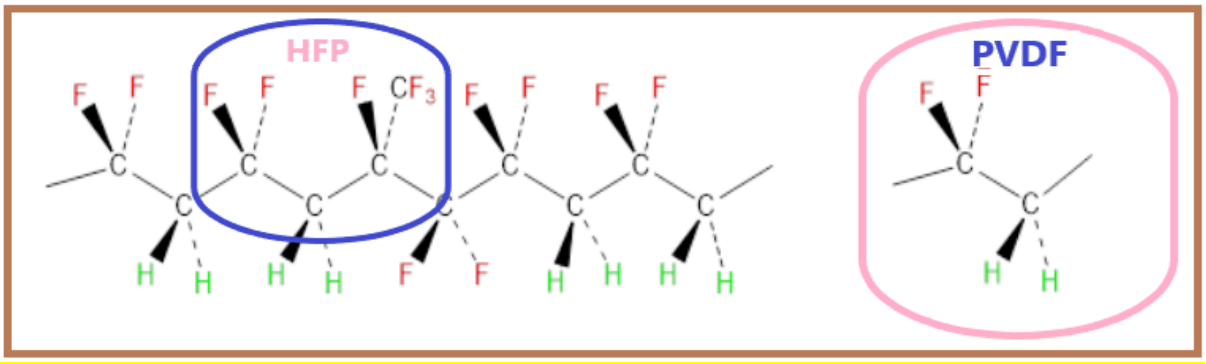
mikrokimyasal karakteri ve esnekliği hakkında bize karakterize işlemlerinde ışık tutar. Bahsedilen amorf ve kristal etkilerin bir termoplastik polimerde birlikte var olduğunu belirtmek gereklidir (Onaç 2013). Tg'nin altındaki şartlarda; membran normalden sert ve camsı bir yapıda olur. Yapısındaki polimer zincirinin konformasyonunu değiştirmek zorlaşır (de San Miguel, Monroy-Barreto et al. 2011). Bahsedilen şartlarla üretilen membranın prosesdeki metal taşınım yeteneği de zorlaşır. Bahsedilen problemi ortadan kaldırmak amacıyla membrana Tg değerini düşürmek ve daha esnek membran üretmek için plastikleştirici ihtiva edilir. Aslında, plastikleştirici olmadan saf bir polimerin T_g ve T_e değerleri genellikle çok yüksektir (Polat 2014). Mevcut durum şartlarını değerlendirmek ve fikir edinmek için PIM' de kullanılan bazı polimerlerin camsı geçiş sıcaklıgı (Tg), erime sıcaklıgı (Te) ve molekül ağırlığı değerleri Tablo 2.6' da verilmiştir.

Tablo 2.6 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 (polivinildendiflorit-hexafloropropilen)'dir. PVDF, vinileden diflorid"in polimerizasyonu sonucu elde edilir (Ameduri 2012). PVDF ve PVDF-CO-HFP polimerlerinin moleküler yapıları şekil 2.12 de verilmiştir.



Şekil 2.12 PVDF-CO-HFP ve PVDF polimerlerinin yapısı (Zeytuni 2014)

Geniş erime noktası aralığına (115°C-175°C) sahip PVDF ve PVDF-CO-HFP polimerleri ayrıca düşük camsı geçiş sıcaklığına (Tg) (-35 °C) sahiptir. PVDF-CO-HFP ve PVDF polimerinin genel özellikleri aşağıda sıralanmıştır (Zeytuni 2014).

1. Çoğu çözücü ve sert kimyasal maddelere karşı mükemmel kimsayasal direnç
2. Mükemmel yaşlanma direnci
3. Yüksek sıcaklık kapasiteleri: 150°C' ye kadar sürekli kullanım
4. Mükemmel mekanik mukavemet ve sağlamlık
5. Çoğu gaz ve sıvılara düşük geçirgenlik
6. UV ve nükleer radyasyonlara karşı direnç
7. Ekstrüzyon ve kalıplama gibi standart metodlar ile eriyik halde kolay işleme
8. Mükemmel özgün yangın dayanımı
9. Sert ve esnek çeşitleri mevcuttur.
10. Yüksek aşınma direnci
11. Yüksek saflık

2.4.4 Taşıyıcılar

PİM proseslerinde gerçekleşen metal taşınımı, taşınması hedeflenen metal iyonuna bağlanabilme özelliğine sahip bir taşıyıcı (ekstraktant) ile yapılır. 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, Coll et al. 2014). PİM'lerde kullanılılan ekstraktantlar asidik, bazik, nötral, makrosiklik ve makromoleküler özellikleri ile sınıflandırılabilir (He, Gu et al. 2007).

PİM kullanılarak metal taşınımı proseslerde kullanılan besleme ve sıyırma çözeltilerinde oluşan reaksiyonlar ekstraktantın membrana ihtiva edilmesiyle gerçekleşirken, benzer özelliklerin yanı sıra solvent ekstraksiyon yönteminde ise ekstraktantın sıyırma fazında ihtiva edilmesiyle gerçekleşir (Yıldız 2014). PİM 'in iki faz arasında kullandığı bariyer olan membran, ekstraksiyon verimi ve akının optimum değerlere ulaştırmak hedeflenen ana konudur.

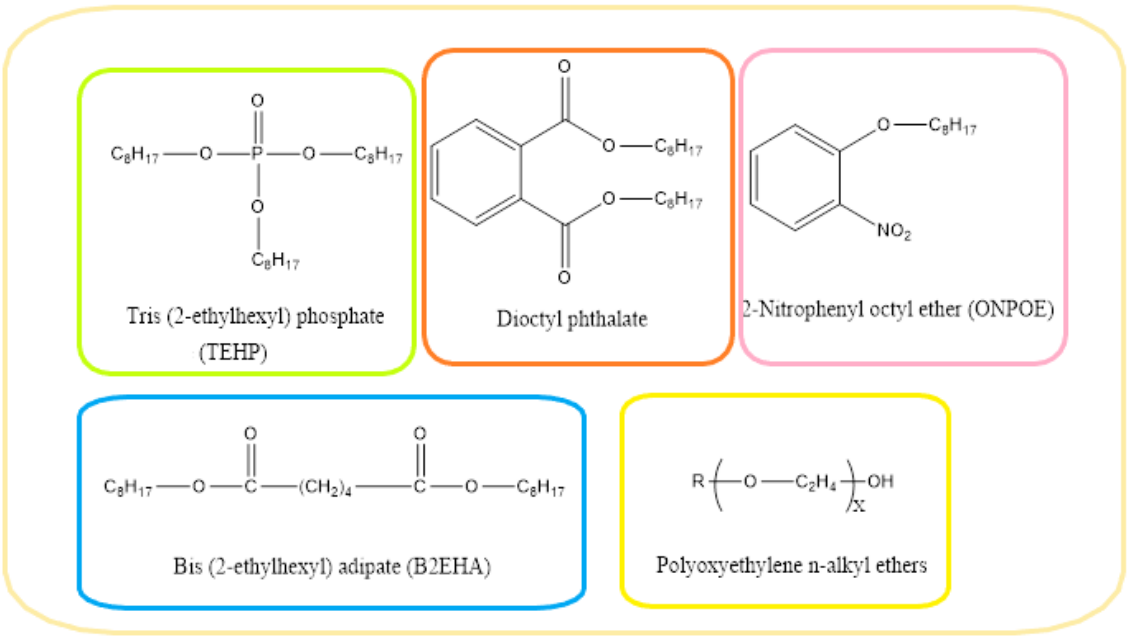
Proseslerde kullanılan ekstraktant maddenin yapısı ve hedef metalle yapacağı kompleksleşmesi taşınım prosesleri için membran hedef metali seçiciliğini etkileyen önemli faktördür (Yang, Duan et al. 2015). Farklı taşıyıcıların farklı molekül yapıları hedef bileşiğin yapısına göre modernize edilebilir (Kozlowski and Walkowiak 2004). Bazik ve nötr ekstraktantlar genellikle metallere karşı düşük seçicilik sergilerler fakat pH kontrolü ile arttıtılabilir (Aguilar, Sanchez-Castellanos et al. 2001, Ulewicz, Walkowiak et al. 2003). Şelatlaştırıcı taşıyıcı kullanılan PİM'ler ile taşıyıcılar metal iyonları ile spesifik ve konformasyonel etkileşmeleri sayesinde çok daha iyi seçicilik özellik göstermektedir (de Gyves, Hernández-Andaluz et al. 2006). Aynı zamanda diğer metal iyonlarının membran içerisindeki geçişi neredeyse sıfır alınabilir (Aguilar, Sanchez-Castellanos et al. 2001).

2.4.5. Plastikleştiriciler

PİM'lerdeki polimer molekül zincirleri birbirleri arasında oluşturduğu çekim kuvvetleri birbirinden farklılık gösterebilir. Çekim kuvvetlerinden Van der Waals kuvveti diğerlerine nazaran çok daha fazla bulunur fakat zayıf ve belirsizdir. Aynı zamanda polar etkileşimler daha kuvvetlidir ve molekülün polar merkezlerinde oluşur (Flory 1953, Sears and Darby 1982). Plastikleştirici kullanılmasının PİM'lere sağladığı katkı polimer molekülleri asasındaki bu güçlü çekim kuvvetini azaltmasıdır. Bunu da membran yapısında bulunan polimer moleküllerinin arasına yerleşerek polar grupları

birbirinden uzaklaştırarak nötralize etmesiyle gerçekleştirir. PİM'ler üretilirken içeriğine plastikleştirici ihtiva edilmeyen membranlarda, bahsedilen bu nötralize gerçekleşmeyeceğinden membranın fiziki yapısal özelliği sert bir yapıda olacaktır. Membranın yapısın sert olması membranın kırılgan olmasını ve dayanıklılığını olumsuz etkileyecektir. Aynı zamanda metal transportu ve akısı için verimi oldukça düşürecektir (Sears and Darby 1982, Kaya 2014)

Plastikleştiriciler özellikleri bakımından oldukça çeşitliliğe sahiptir. Buna karşın PİM proseslerinde kullanımı çok azı için gerçekleştirilmiştir. Deneysel olarak uygulananlar arasında 2-nitrofenil oktil eter (ONPOE) ve 2-nitrofenil pentil eter (NPPE) PİM çalışmalarında büyük oranda başarılı sonuçlar vermiştir. Genellikle PIM çalışmalarında kullanılan birkaç plastikleştirici türüne ait molekül yapıları Şekil 2.13'de gösterilmiştir (Nghiem, Mornane et al. 2006).



Şekil 2.13 Çeşitli plastikleştiricilerin molekül yapıları (Nghiem, Mornane et al. 2006)

Şekil 2.13'de molekül yapıları gösterilmiş plastikleştiriciler genellikle bir veya daha fazla polar gruba sahip hidrofobik alkil uçlara sahip organik bileşiklerdir. Alkil zincirlerinin uzunluğunun artması, artan uzunlukla beraber plastikleştiricinin de daha hidrofobik ve viskoz olması anlamına gelmektedir (Erythropel, Dodd et al. 2013).

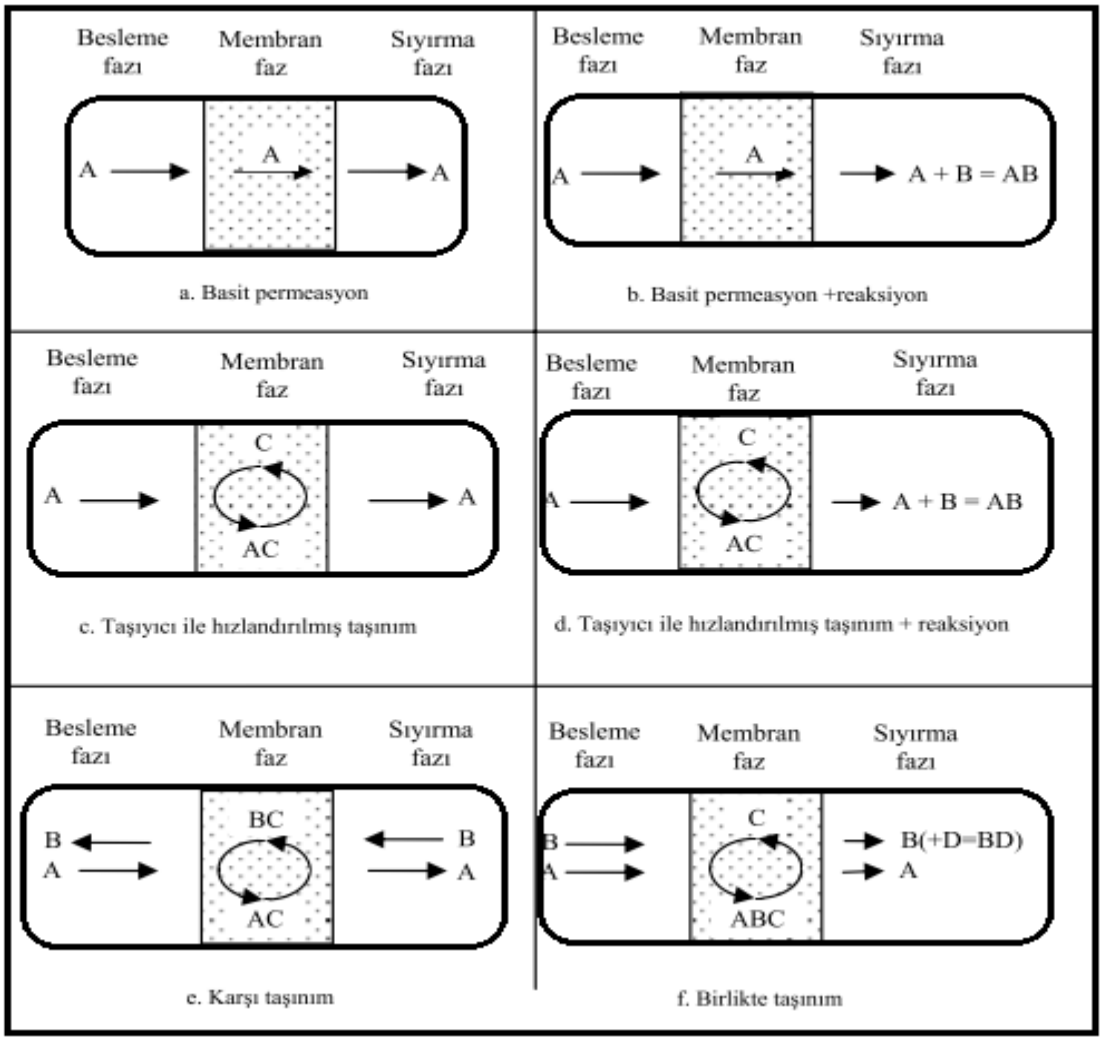
Bahsedilen artışa ters olarak, polar grup sayısındaki bir artış plastikleştiricinin viskozitesini düşürür ve hidrofilikliğini artırır (Sugiura 1992). Plaştikleştirici konsantrasyonunun ve fizikokimyasal karakteristiklerinin membran performansına etkisi aşağıda irdelenmiştir (Nghiem, Mornane et al. 2006)

Membran morfolojisini değiştiren sebepler arasında plastikleştirici konsantrasyonu önemli faktörlerdendir. Plastikleştirici kullanılmayan veya az miktarlarda kullanılan membranlar irdelendiğinde fiziksel mukavemetinin sert ve kırılgan yapılı olması nedeniyle proseslerde uygulanabilmesi zorlaşmaktadır. Plastikleştirici kullanım konsantrasyonunun optimum mukavemet sağlaması plastikleştirici türüne ve membran polimerine bağlı olarak farklılık gösterebilir. Membran üretiminde gereğinden fazla konsantrasyonda plastikleştirici kullanıldığında da az kullanımında karşılaşılan dezavantajları görülmektedir. En uygun konsantrasyon belirlenmesinde polimerlerin polar uçlarını nötürleyecek veya maskeleyecek bir katman oluşturacak kadar plastikleştirici kullanımı uygundur. Aksi durumda membran morfolojisinde ek bir bariyer oluşacaktır. Bu nedenlerle plastikleştirici türüne ve membran polimerine bağlı olarak deneysel çalışmalarla optimum bir miktar belirlenip kullanım sağlanmalıdır. Prosesin verimliliği de bu optimum şartlarla artacaktır (Yıldız 2014).

2.5 Membran Proseslerinde Kütle Taşınım Mekanizmaları

Taşınımı istenilen bileşenin, membran proseslerinde gerçekleşen kütle taşınım mekanizması taşıyıcı etkenin türüne göre çeşitlilik gösterebilir. Bu çeşitlilik bir taşıyıcı ajan yardımıyla, kimyasal reaksiyon sonucu mu taşınımı gerçekleşiyor ya da bileşenin yürütücü kuvvet olarak bir difüzyon kuvvetiyle mi birlikte geçişinin olup olmadığıdır. Şekil 2.14'de membran teknolojilerinde taşıma mekanizmalarının genel çeşitlerinin gösterimi verilmektedir. Şekil 2.14'da (a) ve (b) gösterilen mekanizma da difüzyon etkisiyle gerçekleşen taşınım gösterilmektedir. Besleme fazındaki taşınımı hedeflenen bileşen difüzyon etkisiyle sıyırma fazına geçer. Süreç başlangıcında sıyırma fazında sıfır konsantrasyon madde vardır, taşınım gerçekleştikçe besleme fazından sıyırma faına geçen maddeyle iki faz arası konsantrasyon farkı ortadan kalkarak eşitlenecektir. Konsantrasyonlar eşitlenince difüzyon etkisi de kaybolacak ve taşınım sonlanacaktır.

Bu difizyon etkenin nedeni fazlar arasındaki konsantrasyon farkıdır (Nghiem, Mornane et al. 2006). Bu sebeple şekil 2.14 (a)'da temsil edilen görseldeki taşınım mekanizması irdelendiğinde besleme fazında geri kazanımı hedeflenen maddelerin konsantre halde sıyırma fazına gelmesi verimli olmayacaktır. Şekil 2.14 (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 2.14 (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 2.14'de (e) gösterilen mekanizma ise karşı taşınım mekanizmasını belirtir. Genellikle sulu çözeltilerden metal iyonlarının karşı taşınım iyonlarıyla yer değiştirerek giderimi işlemlerinde kullanılmaktadır. Şekil 2.14 (f)'de gösterilen birlikte-taşınım mekanizmasında ise besleme fazının ihtiva ettiği iki bileşen eş zamanlı olarak taşınır ve membran içerisindeitici kuvvetin korunabilmesi için sıyırma fazında bulunan bileşenlerden biri bu fazdaki reaktifle reaksiyona girer (Gürel and Büyükgüngör 2006).



Şekil 2.14 Sıvı membran teknolojisindeki taşınım mekanizmaları (Gürel and 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 akı göçme (taşınım) hızı olarak nitelendirilir. (J) ile ölçülür. Elde edilen J değeri bir saniye de bir $m^{2'}$de ne kadar miktarda madde geçişi olduğunu temsil eder. SI'daki birimi ise (m^{-2} s^{-1}) taşınan madde miktarını temsil etmektedir. Membran proseslerinde gerçekleştirilen taşınım deneyleri sonucu elde edilen veriler irdelendiğinde akının diğer bazı özelliklerinin birinci türevi ile doğru orantılı olduğu tespit edilmiştir. Madde akısının konsantrasyon gradyanı ile doğru orantılı olması

durumunda bu orantı birinci Fick yasası olarak adlandırılır. Konsantrasyon değişiminin olmaması (dC/dx=0) net bir akının yokluğunu ifade eder (Atkins 1998).

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

Eşitlik 2.1'de verilen orantıyı –D ile çarparsak Eşitlik 2.2 elde edilir;

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

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

A kesit alanı olan hücreden bir maddenin x'ten x+l'ye geldiğini düşünelim. t zamanında x konumundaki konsantrasyon C olsun. Sonsuz küçük dt zamanında seçilen bir dilime (hacmi Al olan) giren taneciklerin miktarı JAdt'dir. Yüksek konsantrasyondan düşük konsantrasyona akıştan dolayı geçen zaman içerisindeki molar artış hızı eşitlik 2.3' de (Atkins 1998);

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

Konsantrasyonun yüksekten aza akışından dolayı dilim içerisindeki molar artış hızı; şekil 2.4 de verilmektedir.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{J'Adt}{Aldt} = -\frac{J'}{l} \tag{2.4}$$

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

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{J - J\prime}{l} \tag{2.5}$$

olacaktır. Fick'in birinci yasası kullanılarak eşitlik 2.6 yazılabilir.

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

Eşitlik (2.5) ile (2.6) birleştirilirse Fick'in ikinci yasası elde edilmiş olur ve eşitlik 2.7'de verilmiştir.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \tag{2.7}$$

2.5.2 Membran proseslerinde taşınım kinetiği

Membran taşınım olaylarından olan kolaylaştırılmış taşınım işlemi sabitlenmiş yan atlamalı difüzyon ve taşıyıcı/kompleks olmak üzere iki çeşit difüzyon olayı ile olmaktadır. 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).

Kullanılan bir diğer taşıyıcı/kompleks difüzyon mekanizmasında ise ekstraktant maddenin 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 kaynaklı olarak 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).

Sıvı membran proseslerinde bulunan ana kısımlar; besleme, sıyırma fazları ve bu fazlar arasında bulunan bir bariyer halinde ve besleme-sıyırma fazlarıyla karışmayan membran çözeltisidir. Taşınım özelliğine bağlı olarak membran çözeltisi taşıyıcı içeren veya içermeyen türde olabilir. 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).

Sıvı membran proseslerinde taşınım işlemleri basit bir sistem gibi gözükmesi taşınım kinetiğini tanımlamak için genel bir modelin bulunacağı anlamına gelmez. Tam manasıyla membran prosesinin tanımının yapılabilmesi için özel arayüzey proseslerinin göz önünde bulundurulması 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 karmaşıktır (Kislik 2009).
Sıvı membran oluşan taşınım kinetiği, sistemde gerçekleşen çeşitli kimyasal reaksiyonların kinetiği ve çeşitli türlerin difüzyon hızının fonksiyonu ile birlikte oluşur. DSM ve PİM'de taşınım genel olarak Şekil 2.15'e göre aşağıda belirtilen sıralama ile gerçekleştiği bilinmektedir (Tandlich 2010).

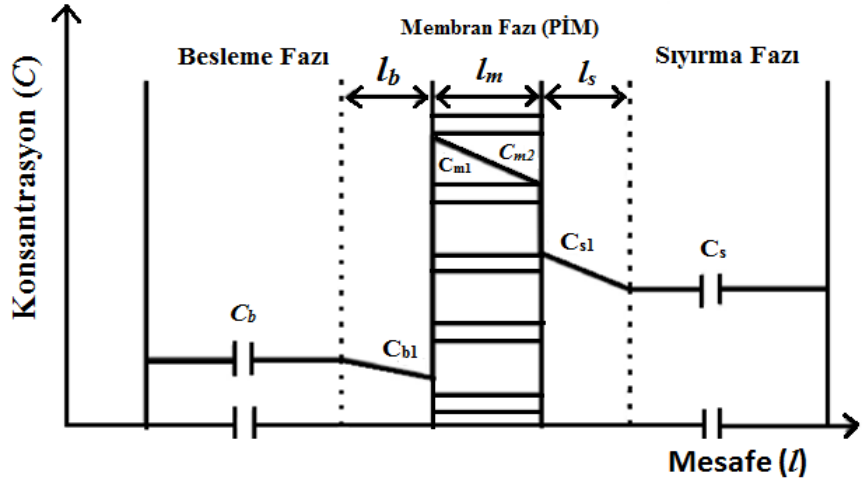
1- M'nin besleme fazındaki durgun sınır tabakadan (lb) geçerek difüzyonu

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 içerisinde dağılması

5- M'nin durgun sınır tabakadan (ls) difüzlenerek sıyırma faza geçmesi



Şekil 2.15 M'nin PİM içerisinde taşınımını gösteren konsantrasyon kesitleri (Kislik 2009)

PİM 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, Mornane et al. 2006).

i) Taşınım işleminin başlamasıyla kimyasal reaksiyon dengesi aynı anda sağlanmış olunur. Bu olay da arayüzey ve sıvı faz reaksiyonlarının çok hızlı olması nedeniyle gerçekleşir.

ii) Organik membran fazında bulunan T'nin konsantrasyonu M türünün konsantrasyonundan çok fazla ([M]≪[T]) ise M'nin membran fazındaki konsantrasyonu

taşıyıcı konsantrasyonu yanında ihmal edilecek kadar küçüktür ve ihmal edilir. Böylece membran içinde bulunan serbest taşıyıcı konsantrasyonu sabit olarak kabul edilebilir.

iii) Sıyırma fazında bulunan M konsantrasyonu sıfıra çok yakın bir değerde ise MT'nin m/s arayüzeyindeki konsantrasyonu b/m arayüzeyindeki konsantrasyonuyanında ihmal edilebilir.

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

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 beslemefaz 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.

$$J_a = -D_a \frac{dC_M}{dx} \tag{2.8}$$

İkincisi: Arayüzeylerde gerçekleşen reaksiyonlara göre arayüzeysel akı eşitliğidir.

$$J_b = k_1 C_M - k_{-1} C_{MT} \tag{2.9}$$

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, Aen et al. 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 2.15'deki sistem için, kararlı halde membran içerisindeki MT konsantrasyonu 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);

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

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 heasaplanabilir. 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).

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. Sülfürik, nitrik, hidroklorik vb. güçlü asitlerin Cr(VI)'nın oksitleyici gücünü arttırdığı bilinmektedir (El-Hefny 2009). Cr(VI) sulu çözeltilerde pH ve kromat konsantrasyonuna bağlı olarak hidrojen kromat ($HCrO_4^-$), kromat (CrO_4^{2-}), hidrojen dikromat ($HCr_2O_7^-$), dikromat ($Cr_2O_7^{2-}$) ve kromik asit (H_2CrO_4) formunda bulunur (Alpaydin, Saf et al. 2011, Zhang, Liba et al. 2014). Sulu çözeltilerde diğer kimyasal türler yok ise Cr(VI)'nın denge reaksiyonları aşağıda verilen dört farklı dengede ifade edilebilir (Galan, Castaneda et al. 2008)

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

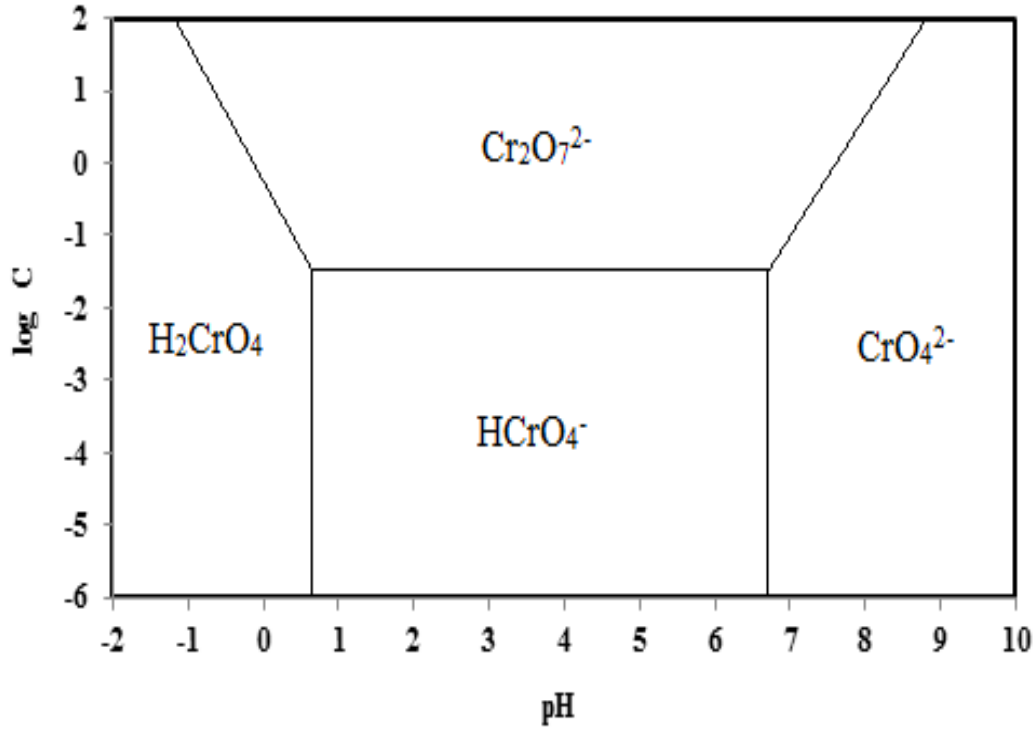
$$HCrO_4^- \longleftrightarrow CrO_4^{2-} + H^+ \qquad \log K(25°C) = -6{,}5 \tag{2.27}$$

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

$HCr_2O_7^- \longleftrightarrow Cr_2O_7^{2-} + H^+$ $\log K(25°C) = 0,07$ (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 $Cr_2O_7^{2-}$ baskın tür olarak belirir (Arslan, Tor et al. 2009). Ayrıca asidik sulu çözeltilerde 1,26-1,74x10^{-2} mol/L'den daha az toplam Cr(VI) konsantrasyonunda $Cr_2O_7^{2-}$ formu $HCrO_4^-$ formuna dönüşür (Kumbasar 2009). Baskın türler pH 2'de 10^{-3} mol/L'den 10^{-2} mol/L'ye kadar değişen toplam Cr(VI) konsantrasyonunda $HCrO_4^-$ formundan $Cr_2O_7^{2-}$ formuna değişir (J Harrington and Stevens 2000). $Cr_2O_7^{2-}$ anyonları asidik sulu çözeltilerde baskınken CrO_4^{2-} anyonu bazik veya az asidik çözeltilerde baskındır (Kumbasar 2009).

1g/L'den daha düşük Cr(VI) konsantrasyonları için bazik pH'dan daha çok asidik pH'da çalışmak cazip görünmektedir.. Çünkü düşük pH'da çoğunlukta bulunan tür $HCrO_4^-$ 'dir (Galan, Castaneda et al. 2008). Düşük pH'larda ve toplam Cr(VI) konsantrasyonlarında $Cr_2O_7^{2-}$ iyonu yine baskın türdür. Asidik sulu çözeltilerde pH değişimi ortamdaki krom türlenmelerini değiştireceğinden dolayı kompleks oluşumunu ve taşınımı etkiler (Venkateswaran and Palanivelu 2005). Kromat konsantrasyonuna ve sulu çözelti pH'sına bağlı olarak elde edilen diyagram Şekil 2.16'de gösterilmektedir (Saf 2010). Yukarıda elde edilen literatür verilerinin yaklaşık olarak bu diyagramı yansıttığı açık bir şekilde görülebilir.



Şekil 2.16 Cr(VI)'nın fonsantrasyon ve pH'a bağımlı türlenme grafiği (Saf 2010)

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

Yavuz ve arkadaşları pomza ve poliakrilonitril/pomza kompoziti ile Cu^{2+} ve Cr^{3+} metallerini oda sıcaklığında yığın yöntemi ile adsorpsiyonunu araştırmışlar ve adsorpsiyon özelliklerini incelemişlerdir. Adsorbentlerin özelliklerini belirlemek için pH, başlangıç metal konsantrasyonu ve adsorpsiyon kapasitesi değişkenleri kullanılmıştır. Pomza ve poliakrilonitril/pomzanın adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla Cu^{2+} için 0.055 ve 0.065 mmol / g ve Cr^{3+} için 0.031 ve 0.268 mmol / g olarak bulunmuştur. İncelenen katyonların pomza ile %80'i ve poliakrilonitril/pomza ile %87'si sulu çözeltilerden uzaklaştırılmıştır. Optimum pH ise 8 olarak belirlendi (Yavuz, Gode et al. 2008)

Shokohı ve arkadaşları sentetik atık sulardan demir nanopartikülleri ile kaplanmış pomza kullanılarak kadmiyumun uzaklaştırılması araştırılmıştır. Adsorpsiyonu etkileyen parametreler: temas süresi (10-20 dakika), pH(3-9), başlangıç kadmiyum konsantrasyonu (25-125 mg l^{-1}), adsorban konsantrasyonu (2-10 mg l^{-1}) olarak çalışıldı. Kullanılan pomza taşı önce çöktü daha sonra 20 mesh (0.85 mm) elekten geçirildi. Sonuçlar: 80 dakikalık temas, pH 7-8'de adsorpsiyon verimi yüksektir. En yüksek uzaklaştırma verimi ve adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla % 83 ve 17.27 mg g^{-1} olduğu görülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre, demir nanopartikülleri ile kaplanmış pomza etkili bir adsorbenttir ve pratik uygulamalarda uygun bir seçenek olarak kullanılabilir (SHOKOHI, Zolghadrnasab et al. 2016).

Sepehr ve arkadaşkarı Cr (VI) iyonunun giderilmesinde bol miktarda bulunan ve düşük maliyetli bir jeo-materyal malzeme olan doğal pomza (NP) ve $MgCl_2$ ile modifiye edilmiş pomza (MGMP) ile sorpsiyon özelliği araştırıldı. Temas süresi, çözelti pH, başlangıç metal konsantrasyonu, emici madde miktarı ve çözelti sıcaklığının etkisi gibi parametreler araştırılmıştır. Doğal ve modifiye adsorbanlar XRD, XRF, SEM ve FTIR teknolojileri ile karakterize edildi. PH 1 ve 100 mg / L metal konsantrasyonlarında maksimum emilim gözlendi. Langmuir izotermine göre maksimum emme kapasitesi NP ve MGMP için sırasıyla 87.72 mg/g ve 105.43 mg/g idi ve Cr (VI) uzaklaştırılması için kullanılan adsorbentlere kıyasla yüksek bir sorpsiyon potansiyeline sahipti. Pomzanın

yüksek rejenerasyon verimi elde edildiğinden doğrulandı. Kullanılan doğal pomza ile asidik koşullarda (1 M HC1)% 94.3, harçlı modifiyeli pomza için alkali koşullarda (4 M NaOH)% 91.3 olarak verim elde edildiği görülmektedir (Sepehr, Amrane et al. 2014).

Baytak ve arkadaşları bu çalışmada, pomza taşı üzerinde immobilize edilmiş Penicillium digitatum kullanılarak sudan ve biyolojik örneklerden Cr (III), Cd (II) ve Mn (II) 'nin ön konsantrasyonu için bir prosedür sunmaktadır. PH, akış hızı gibi optimum koşullar değerlendirildi. Optimum koşullar altında Cr (III), Cd (II) ve Mn (II) geri kazanımı sırasıyla% 95 güven seviyesinde sırasıyla% 98 ±% 2,% 100 ±% 2 ve% 97 ±% 2 olarak bulundu. Tespit sınırları sırasıyla Cr (III), Cd (II) ve Mn (II) için 2.0, 1.6 ve 1.5 ng / mL idi. Önerilen prosedür, baraj suyunda, kaynak suyu ve balık (Sazan) örneklerinde krom, kadmiyum ve manganez tayini için başarıyla uygulanmıştır (Baytak and Türker 2009).

Kagaya ve arkadaşları asit solüsyonlarından, baz polimer olarak poli (vinil klorid) ve taşıyıcı olarak Aliquat 336'dan oluşan polimer içerikli membranlarla (PIM) Cr (VI)'nın verimsiz bir şekilde ekstraksiyonu için önemli bir nedenin iyileştirilmesi incelenmişlerdir. Aliquat 336'nın PIM'lerden çözelti içine yıkanarak anyonik Cr (VI) türünü katyonik Cr (III) türlerine indirgemesi ile Cr (VI) için PIM ekstraksiyon verimliliği, Aliquat 336'nın sızıntısını ve Cr (VI) 'nın Cr (III)' e indirgenmesini bastıran $NaNO_3$ solüsyonları eklenmesiyle önemli ölçüde iyileştirildiği görülmüştür (KAGAYA, MAENO et al. 2017).

SARDOHAN KÖSEOĞLU ve arkadaşkarı, farklı yapılara sahip katyon değiştirici özellikleri olan kompozit membranlar (Poli N-etil anilin, Poli N-metilanilin, Polipirol ve Poli 2-flor anilin membran) kullanılarak kırmızı çamur çözeltisinden Ti(IV), Fe(III) ve Al(III) iyonlarının geri kazanılması araştırılmıştır. Kırmızı çamur, asit çözeltisi ile muamele edilerek metallerin çözeltiye geçmesi sağlanmış ve çözeltideki metallerin farklı katyon değiştirici kompozit membranlar kullanılarak Donnan diyaliz metodu (DD) ile geri kazanım deneyleri yapılmıştır. Bütün membranlar için elde edilen sonuçlar incelendiğinde, kırmızı çamur bileşiminde Al(III) iyonunun, Ti(IV) iyonundan daha fazla bulunmasına rağmen, Ti(IV) (% 26-29) iyonunun, Al(III) (% 21-25) iyonundan

daha fazla oranda geri kazanılabildiği görülmüştür. Kırmızı çamur bünyesindeki metallerin ayrılmasında, metallerin değerliğinin, hidratlaşma çapının, iyonların mobilite hızının ve membran yapısının etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Farklı membranlarda farklı akış değerlerinin olması da membran yapılarının farklılığı ile açıklanmıştır (Koseoglu and Esengül 2012).

KABAŞ polihidroksietil metakrilat (pHEMA) ve modifiye pomzalar: %5 pHEMA-pomza, %15 pHEMA-pomza, %50 pHEMA-pomza, Na-pomza ve Ca-pomza adsorban olarak kullanılmını araştırmıştır. Belirli konsantrasyonlarda hazırlanan Cr(VI) çözeltileri, hazırlanan bu kolonlardan ayrı ayrı geçirilmiştir. Cr(VI)'nın katı-faz kolonlarda adsorpsiyonu üzerine pH'nın, krom konsantrasyonunun, örnek hacminin, örnek çözeltinin akış hızı gibi çeşitli parametrelerin etkisi incelenmiştir. Ekstraksiyon için asetonda 1 M HNO3 eluent madde olarak belirlenmiş ve hacim olarak 10 mL eluent çözeltisi tercih edilmiştir. pH deneylerinin sonucunda, pHEMA adsorbanı hariç tüm adsorbanlarda Cr(VI) sorpsiyonu için en uygun pH değeri 7'de görülmektedir. pHEMA adsorbanında ise en uygun pH (asidik bölge) 2'dir. Genel anlamda çalıştığımız adsorbanların 1.10-3M 25 mL dikromat çözeltisinde sorpsiyon kapasiteleri sırasıyla, Ca-pomza > Na-pomza > saf pomza > %5 pHEMA- pomza > %15 pHEMA- pomza > %50 pHEMA- pomza > pHEMA şeklindedir. Katı faz ekstraksiyonunda ise 10 mL asetonda 1M HNO3 ile yapılan çalışmalarında en uygun geri kazanım pHEMA ve pHEMA- pomza kompozitlerinde % 100 ve üzerinde olarak görülmektedir. Ca-pomza ve Na-pomza kompozitlerinde ise geri kazanım yüzdeleri sırasıyla 5; 57 olarak hesaplanmıştır (Kabaş 2007).

Nawaz ve arkadaşları toluen içinde çözülmüş trioctilfosfin oksit (TOPO) ile Celgard 2400 emdirilerek, destekli sıvı membran aracılığıyla krom (VI) ekstraksiyonunu incelemişlerdir. Sıyırma fazı sülfürik asitte (H_2SO_4) difenilkarbazit (DPC), besleme fazı ise potasyum dikromat ($K_2Cr_20_7$) ve hidrojen peroksitten (H_2O_2)'den oluşmaktadır. Krom (VI) iyonunun taşıma verimliliğini değerlendirmek için krom, TOPO, DPC ve H_2SO_4 konsantrasyonlarının etkileri incelenmiştir. Krom (VI) ekstraksiyonu için optimum deney koşulları şu şekilde belirlenmiştir: besleme fazında 19.2x10-4 mol L^{-1} krom iyonu, 1.5 mol L^{-1} H_2O_2 konsantrasyonu, zar içerisinde 0.1 mol L^{-1} TOPO

konsantrasyonu faz ve 0.001 mol L^{-1} DPC ve 1.5 mol L^{-1} H_2SO_4'dür. Ekstraksiyon zamanı 180 dakika ve % 80'lik ekstraksiyon etkinliği kaydedildi ve destekli sıvı membran sistemi 10 güne kadar sabit bulundu. Optimize edilmiş sistem daha sonra boya sanayi atık suyuna uygulanmıştır; Kromun (VI) yaklaşık% 80'i atık sudan başarıyla uzaklaştırılmıştır (Nawaz, Ali et al. 2016).

Arslan ve arkadaşları bir taşıyıcı olarak Cyanex 923 içeren yeni bir Aktifleştirilmiş Kompozit Membran (ACM) aracılığıyla Cr (VI) taşınımını anlatmaktadır. ACM, ara yüzey polimerizasyonu ile bir polisülfon destek üzerine Cyanex 923'ün immobilizasyonu ile hazırlanmıştır. Besleme fazı kompozisyonu, döküm çözeltisinin taşıyıcı konsantrasyonu ve sıyırma fazı kompozisyonunun Cr (VI) taşınımı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Besleme fazı, pH 1.0'da $1x10^{-3}$ M Cr (VI) içerdiğinde, Cr (VI) 'nın% 99'u bir sıyırma fazı olarak 1 M NaOH kullanılarak ACM (% 3 taşıyıcı çözelti ile hazırlanmıştır) ile taşınmıştır. Ayrıca, Cr (VI) tercihen çeşitli metal iyonları (Cr (III), Ni (II), Cu (II), Zn (II), Cd (II), Co (II) vb. varlığında taşınır.) ve sülfat ve nitrat iyonlarının Cr (VI) taşınımı üzerinde olumsuz bir etkisi olmamıştır. Sonuçlar ayrıca, ACM'nin nakliye verimliliğinin tekrarlanabilir olduğunu ve destekli sıvı zar (SLM) yerine uzun vadeli ayırma işlemlerinde verimli bir şekilde kullanılabileceğini gösterdi (Arslan, Tor et al. 2009).

Vinodhini ve Sudha selüloz asetat, nanochitosan ve polietilen glikolün faz dönüşüm yöntemi ile 1: 2: 2 oranı ile yeni bir ultrafiltrasyon membranının imal edilmesini araştırmışlardır. FTIR ve XRD sonuçları artmış amorf yapıya sahip harmanlanmış zar oluşumunu ortaya koymuştur. SEM sonuçlarında ise membran yüzeyinde çok sayıda gözenek olduğu görülmüştür. Hazırlanan zar, membran sıkıştırması, saf su akısı, su içeriği ve gözeneklilik ile ultrafiltrasyon performansı için de karakterize edildi. Sonuçlar zarın 25.32 l/m^2 saatlik saf bir su akışı elde ettiğini gösterdi. Su içeriğinin% 24 olduğu ve membranın yüksek hidrofillikliğini ve daha gözenekli niteliğini gösterdiği% 83'lük yüksek gözeneklilik elde edildiği bulunmuştur. Bu çalışmanın ana odağı, çeşitli yan etkilere neden olan, hazırlanan hidrofilik membran kullanılarak tabakhane atığından toksik altı değerlikli krom giderimi idi. Etkinliğin belirlenmesinde anahtar faktörler olan çözeltinin pH'sının (pH 5, 7 ve 9), membran kalınlığının (0.1 ve 0.2 mm) ve uygulanan

basıncın (50 ve 100 kPa) etkisi araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar: 100 kPa'da 0.2 mm kalınlık kullanarak pH 7'de kromun yüksek oranda uzaklaştırıldığını göstermiştir. Tabakhane atığının fiziko-kimyasal parametreleri de azalmıştır (Vinodhini and Sudha 2016).

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

3.1.1 1,3-didodesil imidazolyum bromür tuzu sentezinde kullanılan kimyasallar

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

3.1.2 PİAKM yapımında ve taşınım deneylerinde kullanılan kimyasallar

PİAKM'lerin hazırlanmasında, baz polimer olarak; polyvinilden diflorür hekzafloro propilen (PVDF-co-HFP) (Mw~400,000, Mn~130,000), ekstraktant olarak; sentezlenen 1,3-didodesil imidazolyum bromür, 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, Turkiye)'de bulunan bir madencilik şirketinden temin edilmiş olup, yoğunluğu 1.098 g/cm^3'tür. Üreticinin temin ettiği verilerine göre pomza içeriği 75.58% SiO_2, 10.01% Al_2O_3, 2.05% Na_2O, 1.1% Fe_2O_3, 0.24% CaO, 0.04% MgO ve 0.005% P_2O_5 olarak verilmiştir.

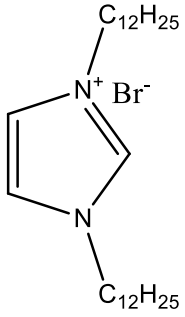
3.2 1,3-didodesil İmidazolyum Bromür Tuzu Sentezi

Yapılan çalışmalarda ektraktant olarak kullanılan imidazolyum bromür tuzunun sentezi, KOH veya NaOH gibi kuvvetli bir bazın 1-H-imidazol bileşiğindeki asidik H ile

etkileştirilmesi ile gerçekleşen 2 adımlı metottur. Bu metotta reaksiyon, Aseton veya THF gibi bir çözücü içerisinde geri soğutma altında gerçekleştiğinden sıcaklık 80°C civarında ve çalışma süresi de en az 24 saattir. Çalışmamızda zaman ve ısı bakımından daha ekonomik olan DMF yöntemini tercih edilmiştir. Bu yöntem ile 55-60°C sıcaklıkta ve 8-10 saat gibi kısa bir sürede hedeflenen bileşiğin sentezi gerçekleşebilmektedir.

Sentez süreci 100 mL'lik bir şelenk tüpünde 0,1 mol (6,8 gram) 1-H-imidazol çözülmesi ve bu çözeltinin 50 °C'ye kadar ısıtılması ile başlamıştır. Karışım sabit sıcaklıkta 30 dakika kadar karıştırılmıştır. Reaksiyon karışımı üzerine 0,2 mol (2 eşdeğer) alkil bromür bir damlatma hunisi vasıtasıyla yavaş yavaş eklenmiştir. Karıştırma sıcaklık 60 °C'ye yükseltilerek gece boyunca (10-12 saat) devam ettirilmiştir. Sürenin sonunda çözücünün fazlası vakum yardımıyla uzaklaştırılmış ve kalan reaksiyon karışımı diklorometan ile mümkün olan en az çözücü kullanarak ve hafifçe ısıtarak çözülmüştür. Sonrasında üzerine karışımın 2-3 katı kadar hekzan eklenerek karıştırılarak yıkanmıştır. Karışım dinlendirilerek çökelme sağlanmış ve bu işlem bir saflaştırma işlemi olarak 2-3 defa tekrarlanmıştır. 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 tuzuna ait temel bilgiler verilmiştir.

Tablo 3.1 Membran üretiminde kullanılan iyonik sıvı ve özellikleri

Molekül şekli	**Sistematik isim**	**Özellikler**
	1,3-didodesil imidazolyum bromür	Kimyasal formül: $C_{27}H_{53}N_2Br$ Molekül ağırlığı: 484,9 g/mol

3.3 Kullanılan Sulu Çözeltiler

3.3.1 Asidik Cr(VI) içeren besleme fazı çözeltisi

Taşınım deneylerinde besleme çözeltisi olarak kullanılmak üzere Cr(VI) metali içeren asidik ortamda sulu çözeltiler hazırlandı. 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 belirlenen asidik şartları sağlayacak hacimde derişik kompleksleştirici ve asidik bileşen olan HCl ilave edilerek çözelti ultra saf su ile 1000mL'ye tamamlandı.

3.3.2 Birden çok metal iyonu içeren model çözelti

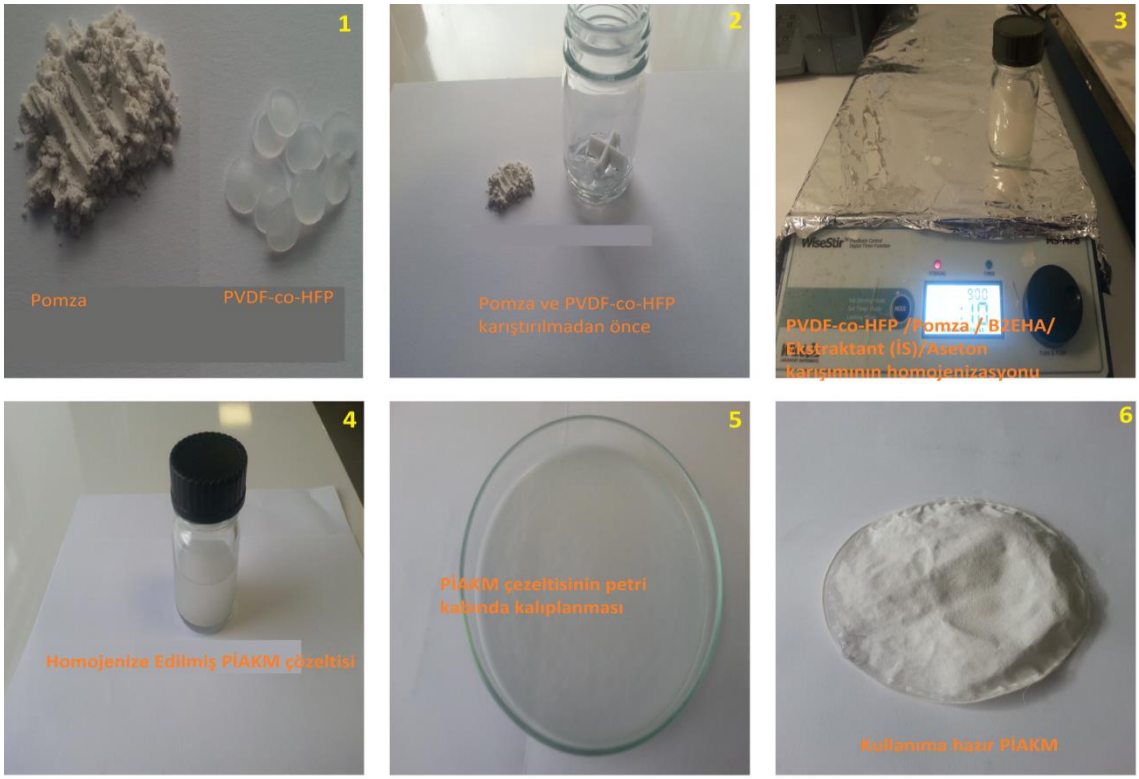
Cr(VI)' nin birden fazla karışık metal bulunan çözelti içerisinden sıyrılarak seçici ayırımını gerçekleştirmek için Cr(VI), Fe(III), Cr(VI), Ni(II), Cu(II), V(V), Ti, Zn(II) ve Cd(II) içeren çözeltiler kullanılmıştır. Çoklu metal bulunan çözeltinin hazırlanması için istenilen konsantrasyon değerini sağlayacak 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 ile alındı. Bu işlemden sonra üzerine istenilen miktarda kompleksleştirici ve asidik ortamı sağlamak için bileşen olan HCl ve ilave edilerek çözelti ultra saf su ile 1 litreye tamamlandı.

3.3.3 Bazik sıyırma fazı çözeltisi

HCl^-'li besleme fazından membran fazına ekstrakte olan Cr(VI)'yi bazik ortam sıyırma çözeltisine taşımak amacıyla katı NaOH'den 1,0 mol/L için hassas terazide tartılıp (40 g) çözülerek alındı. Ardından bu sıyırma çözeltisinin üzeri ultra saf su ile 1 litreye tamamlandı.

3.4 Pomza İçeren PİAKM'lerin Üretimi

30 ml hacme sahip ağzı kapaklı cam şişelerin içine polyvinilden diflorür hekzafloro propilen (PVDF-CO-HFP) polimerden istenilen miktarda tartılıp üzerine 20 ml çözücü ilave edildi. Manyetik karıştırıcı yardımı ile 1200 dev/dk karıştırma hızında polimer tamamen çözünene kadar yaklaşık 1 saat karıştırıldı. Daha sonra belirlenen miktarda plastikleştirici (ONPOE, ONPPE, TEHP, B2EHA) eklenerek yarım saat daha karıştırıldı. Polimer ve plastikleştiricinin tamamen karıştığından emin olunduktan sonra polimer matriksine belirlenen miktarlarda ekstraktant (imidazolyum bromür tuzları) ve belirlenen miktarda ve mesh boyutunda öğütülen pomza tartılıp ilave edilip karıştırma işlemi yarım saat daha sürdürüldü. Daha sonra elde edilen çözelti petri kabına dökülüp, üzeri süzgeç kâğıdıyla kapatıldı. Ardından petri kapları, çözücünün çözelti ortamından tamamen uzaklaşması için 30°C'ye ayarlanmış etüv içerisinde bir gece bekletildi. Bir gece bekletildikten sonra petri kapları buzlu su içerisinde kısa bir süre bekletilip çıkarılarak membranın zarar görmeden petri kabından sıyrılması sağlandı. Sıyırma işleminin ardından membranlar birkaç kez ultra saf su ile yıkanarak safsızlıklardan arındırıldı. Daha sonra membranlar 0,1 mol/L HCl çözeltisi içerisinde 24 saat bekletildi. Böylece membran yapısında bulunan İS'lerin protonlanması ve ekstraksiyon yapabilir hale getirilmesi sağlanmıştır. Şekil 3.1'de PİAKM hazırlama prosedürü aşamalı olarak ve sırasıyla verilmiştir.

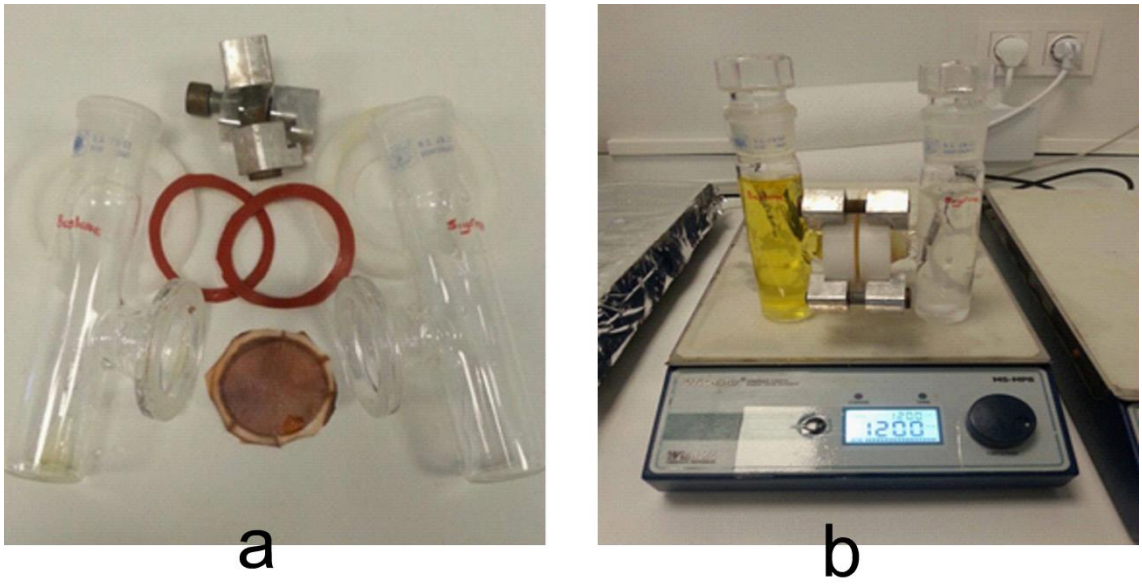


Şekil 3.1 PİAKM hazırlama prosedürünün aşamalı gösterimi

3.5 PİAKM ile Cr(VI) Taşınım Prosesinin Uygulama Prensipleri

Önceki bölümlerde belirtilen şekilde üretilen ve deney işleyişinin gerektirdiği özelikte bileşenlere sahip PİAKM'ler difüzyon tipi ekstraksiyon hücresinin besleme ve sıyırma fazları bileşenlerinin arasına özenle yerleştirilip montajı gerçekleştirilmiştir. Prosesi besleyecek özellikte hazırlanan besleme ve kromun biriktirileceği özellikteki sıyırma çözeltileri gerekli çözeltileri hazırlanarak ekstraksiyon hücresinin ilgili kısımlarına konulmuş ve bileşenlerin birleşim noktalarında bir sızıntı olup olmadığı kontrol edilerek Şekil 3.2'deki gibi manyetik karıştırıcı üzerine sabitlenmiştir. Taşınım süreci boyunca hem besleme hem de sıyırma fazlarından alınan numuneler gerekli seyreltme işlemleri yapıldıktan sonra Agilent 7700 marka model indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektroskopisi (ICP-MS) cihazı ile kantitatif olarak tayin edilmiştir. Numune alma işlemi 6 saat boyunca her saat başında tekrarlanmıştır. Taşınım süreci tamamlandıktan sonra çözeltiler atık toplama şişelerine alınarak çevreye verecekleri zarar engellenmiş ve geri kazanım için depolanmıştır. Ekstraksiyon hücreleri sökülüp temizlenerek saf sudan

geçirilen düzenek etüvde kurutulmuş ve bir sonraki çalışmada kullanılmak üzere hazır hale getirilmiştir.



Şekil 3.2 PİAKM ekstraksiyon hücresinin bileşenleri (a) ve Cr(VI) taşınım deneyleri süreci (b)

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, Pb) analizleri Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü envanterine kayıtlı Agilent 7700 marka model indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektroskopisi (ICP-MS) ile yapılmıştır. Kalibrasyon çözeltileri taşınım deneylerinde kullanılan AAS standart çözeltileri kullanılarak hazırlanmıştır.

3.6.2 Kalitatif analiz yöntemleri

- **ATR-FTIR ile kalitatif analiz**

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

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

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

4. BULGULAR

4.1 1,3-didodesil İmidazolyum Bromür Tuzunun Moleküler Karakterizasyonu

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

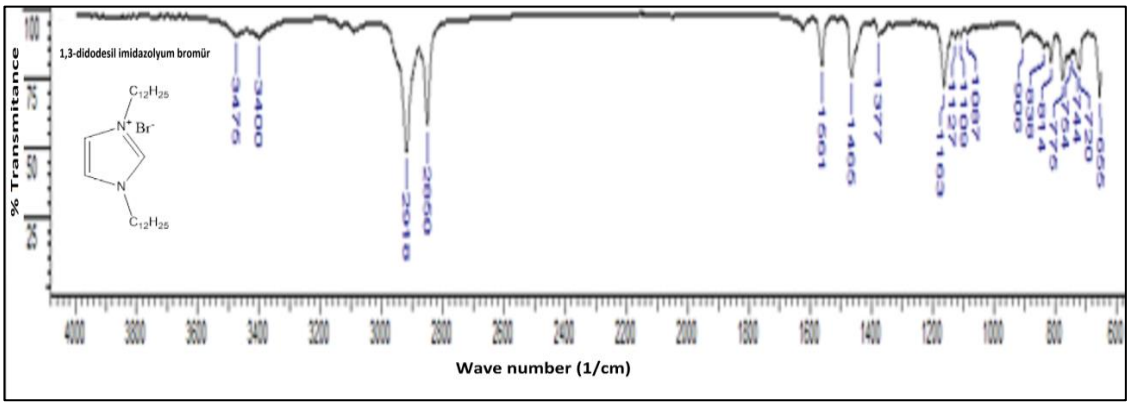
1,3-didodesil imidazolyum bromür tuzu çalışmalardaekstraktant olarak kullanılmak üzere sentezlenmiş ve moleküler karakterizasyonu ^{1}H, ^{13}C NMR ve ATR-FTIR teknikleri ile gerçekleştirilmiştir.

Sentezlenen imidazolyum bromür tuzunun ait saf haline ait ATR-FTIR spektrumu Şekil 4.1'de verilmiştir. Spektrumda C-N titreşimlerine ait pikler 1563 ve 1561 cm^{-1}'de gözlenmiştir. 1466 ve 1465 cm^{-1}'de gözlenen pikler ise –C-N-C- simetrik gerilmelerine aittir. 2850-2920 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 1,3-didodesil imidazolyum bromür tuzunun saf haline ait bütün fonksiyonel grupların spektral analizleri olması gereken cm^{-1} değerleri civarında tespit edilerek doğrulanmıştır.

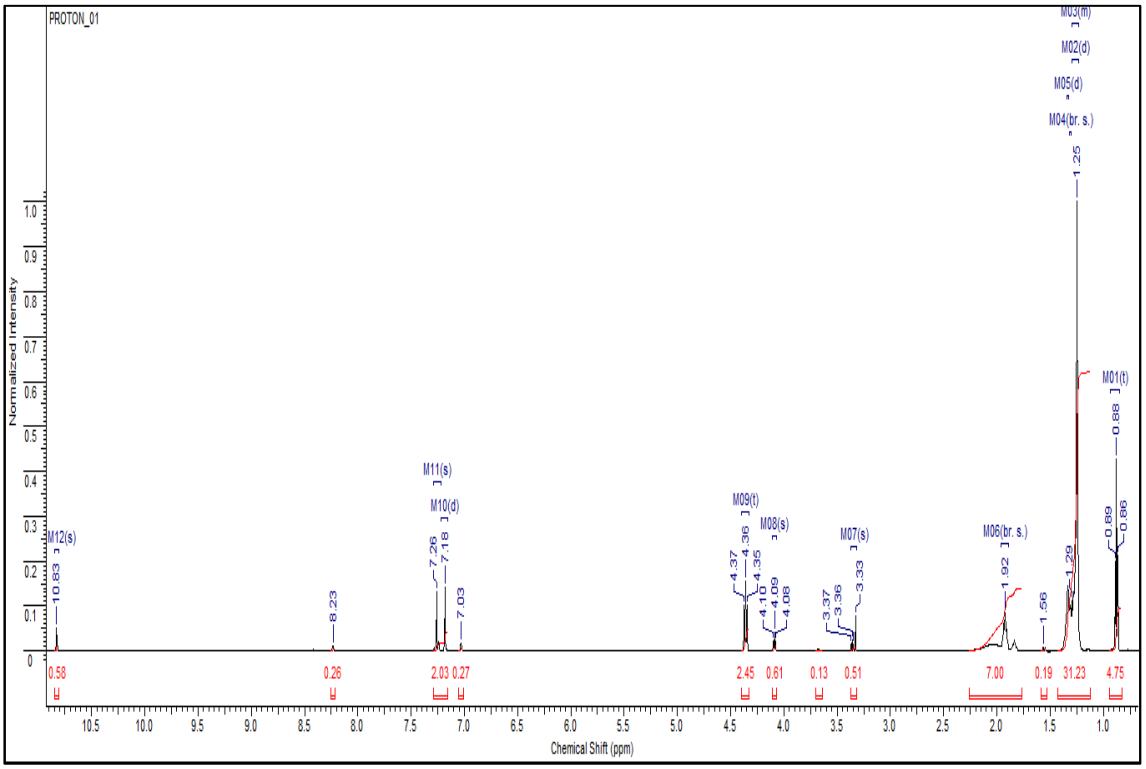
Sentezlenen simetrik imidazolyum bromür tuzuna ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'de verilmiştir. Sentezlenen tuzun ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde tuz piki 10,8 ppm değerinde gözlenmektedir ve bu pik yukarıda mekanizması açıklanan reaksiyon ile tuz oluşumu gerçekleştiğinin ispatı olarak değerlendirilmiştir. Buna paralel olarak 50 tane H atomuna ait pikler 0,5 ile 4,5 ppm arasında gözlenmiş ve bu piklerin tuzun alifatik bölgesindeki alkil gruplarına ait olduğu belirlenmiştir. Toplam pik alanının bu bölgedeki alanına oranı irdelenerek, işgal edilen pik alanının kaç H atomuna denk geldiği tespit edilmiştir.

^{13}C NMR spektrumları incelendiğinde sentezlenen moleküle ait karbon atomu pikleri de açıkça görülmektedir. Buna göre imidazolyum halkasına benzilik pozisyonda bağlanan C atomları ise 50,05-48,65 ppm, 24 tane alifatik karbona ait pikler 0-75 ppm aralığında, aromatik karbonlara ait karbon piklerinin ise 122,10-120,11 ppm aralığında bulunduğu

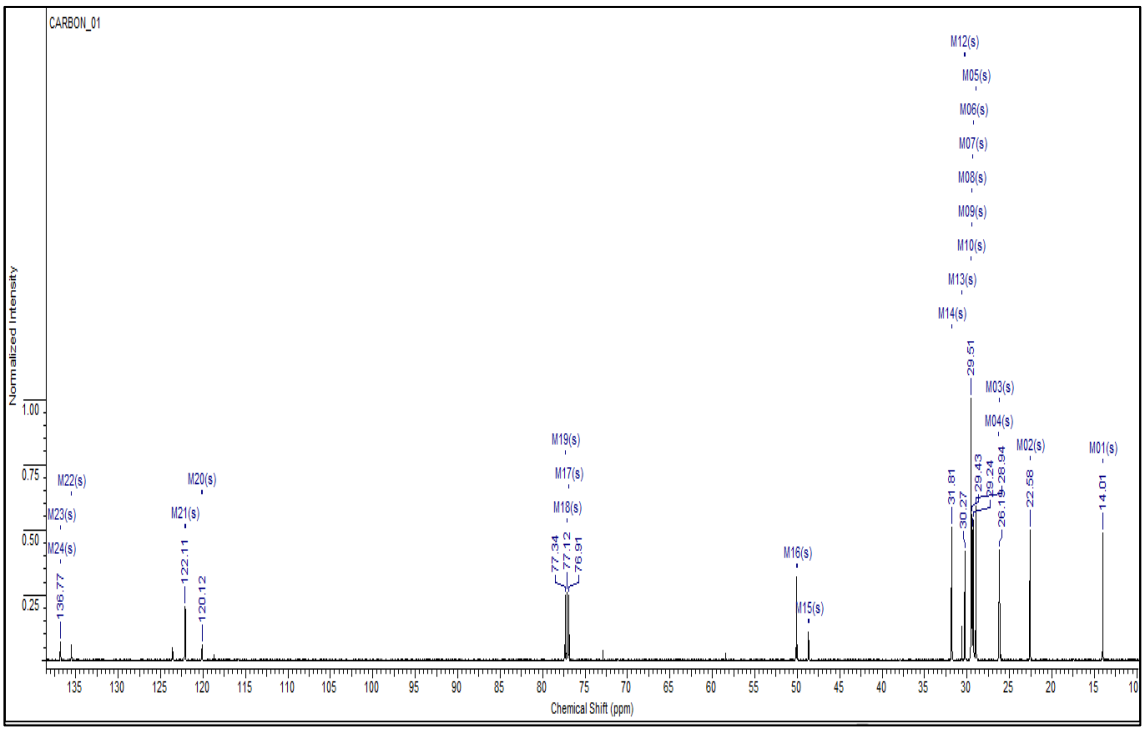
tespit edilmiştir. Maddenin tuza dönüştüğünün ispatı olarak asidik protona ait karbon piki izlenmiş ve bu pikin 136,81 ppm değerlerinde olduğu gözlenmiştir. Pik değerindeki yukarı yönlü kaymanın imidazolyum bileşiğinin bromğr tuzuna dönüştüğünün ispatı olarak değerlendirilmiştir. Bununla birlikte zemin çizgisine yakın gözlenen C piklerinin ise reaksiyona girmeden kalan 1-H-imidazol bileşiğine ait olduğu tespit edilmiştir. ^{1}H NMR spektrumuna bakıldığında tuzun saflığı %87 olarak tespit edilmiş olup Bu açıdan bakıldığında sentezlenen bileşiğin az da olsa safsızlık içerdiği söylenebilir. Ancak bu saflık oranı tuzun ekstraksiyon amaçlı kullanım için yeterli görülmektedir.



Şekil 4.1 1,3-didodesil imidazolyum bromüre ait ATR-FTIRspektrumu



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



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

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

4.2.1 Membran kalınlığının Cr(VI) taşınımına etkisi

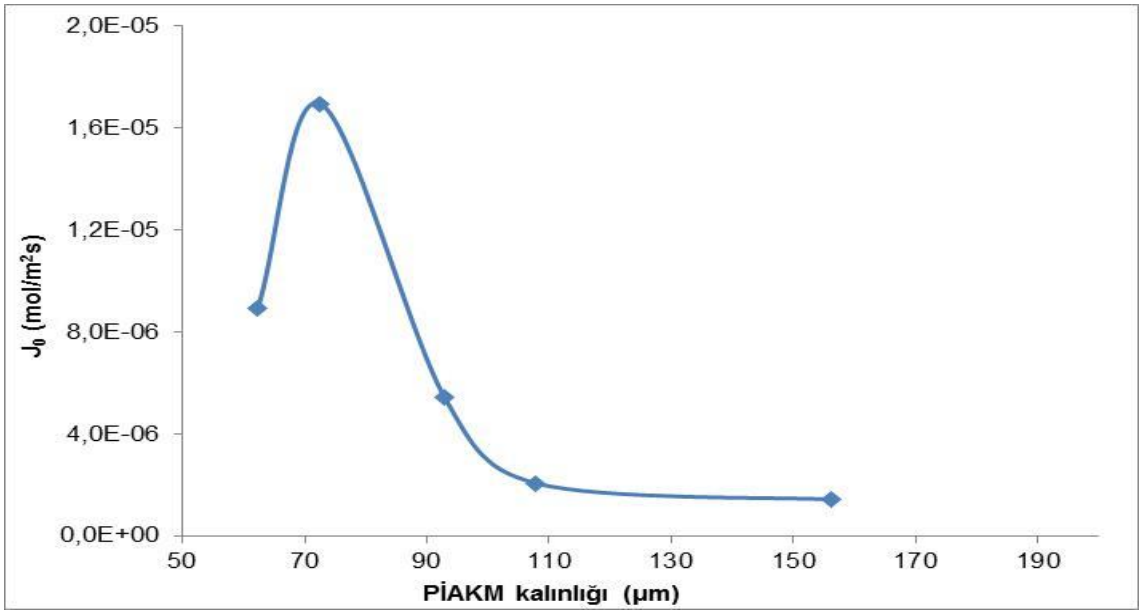
Yapılan çalışmada PİAKM kalınlığının Cr(VI) taşınımı üzerine etkisi deneysel olarak incelenmiş ve elde edilen başlangıç kütle akısı "J_0 (mol/m^{2}s)", geçirgenlik "P (m/s)" ve yüzde geri kazanım "%RF" değerleri tespit edilmiş ve Tablo 4.1'de verilmiştir. Cr(VI) taşınımında kullanılan PİAKM'lere ait görüntüler Şekil 4.4'de verilmiştir. Aynı zamanda elde edilen J_0 (mol/m^{2}s) ve P (m/s) sonuçları Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da grafiksel olarak gösterilmiştir. Hazırlanan deney programına göre PİAKM kalınlığına etki eden pomza miktarı sabit tutulup, PVDF-co-HFP miktarına bağlı olarak değiştirilmiştir. Membran kalınlıkları 62,33 µm-156,25 µm arasında değişen PİAKM'ler hazırlanmıştır. Mitutoyo High Precision dijital mikrometre ile membranların kalınlık ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Farklı kalınlıklarda hazırlanan PİAKM'lerin Cr(VI) taşınımındaki yetenekleri tespit edilmiştir. PİAKM bileşimindeki PVDF-co-HFP oranının membran kalınlığına ve buna bağlı Cr(VI) taşınım başarısı optimize edilmiştir. Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'de görüldüğü üzere; 72,58 µm kalınlığa kadar Cr(VI)'ya ait J_0 ve P değerlerinde artış olduğu, 72,58 µm'den kalın membranlarda ise Cr(VI) taşınımında azalma olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca %RF değerlerinin de buna paralel olarak eğilim gösterdiği belirlenmiştir. Yapılan deneylerde kalınlık değişkenine göre optimum PİAKM kalınlığı 72,58 µm olarak belirlenmiştir. Çalışmada incelenmek istediğimiz hazırlanan daha ince PİAKM'lerin makro gözenekli oldukları ve bu nedenle besleme ve sıyırma fazları arasında karışmaya engel olacak bir bariyer özelliği göstermediği, kaba filtre olarak kullanılabileceği de gözlemlerimiz arasında yer almaktadır. Bariyer özelliği sergileme yeteneğine sahip PİAKM kalınlığı 62,33 µm'den itibaren kalınlıkta olan membranlar olduğu tespit edilmiştir. Yine buna paralel olarak, kalınlık değerinin çok düşük olduğu membranlarda fiziksel dayanımın da çok düşük olduğu, membranın oldukça kırılgan olduğu da gözlenmiştir. Daha kalın PİAKM'ler de ise taşınım parametrelerinin Fick'in ikinci yasassına göre nominal olarak oldukça azaldığı tespiti literatür ile uyumlu sonuçlar elde edildiğini göstermektedir (Garcia-Rodríguez, Matamoros et al. 2015, Baba, Kubota et al. 2016, Mahanty, Mohapatra et al. 2016).

Tablo 4.1 Cr(VI) taşınımı optimizasyon çalışmalarında PİAKM kalınlığının etkisi: plastikleştirici: B2EHA, plastikleştirici oranı % (w/w) : 14,29, ekstraktant oranı % (w/w): 14,29, pomza mesh büyüklüğü, 150 mesh, pomza oranı % (w/w): 14,29, besleme fazı özellikleri: 100 mg/L Cr(VI) ve 0,5 mol/L HCl, sıyırma fazı özellikleri: 1,0 mol/L NaOH.

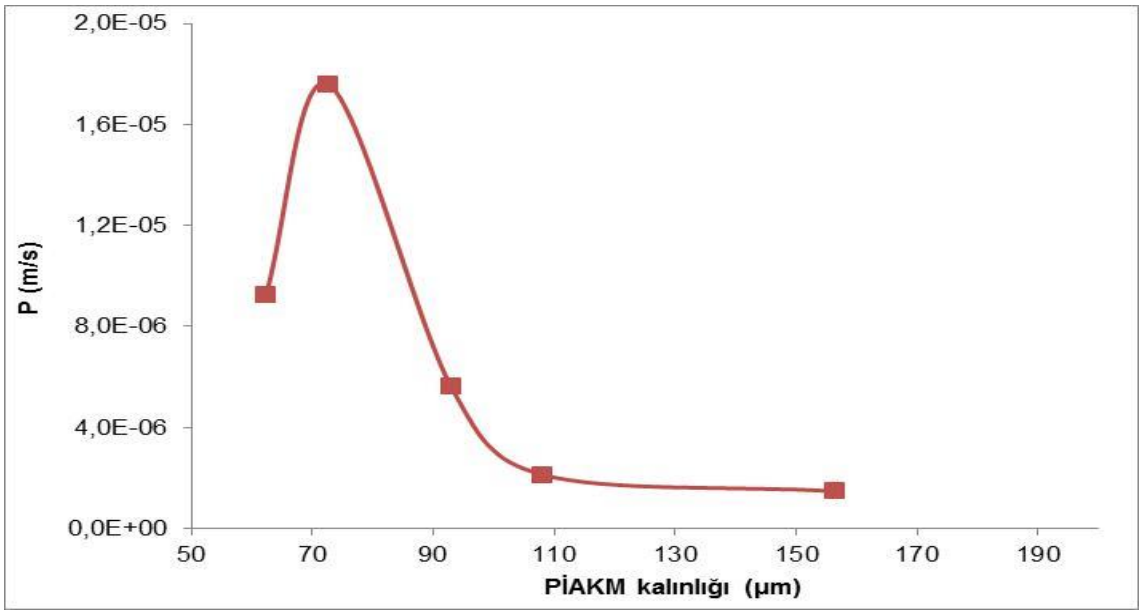
MEMBRAN KALINLIĞI (µm)	**62,33**	**72,58**	**92,91**	**107,91**	**156,25**
P (m/s)	$9{,}26\times10^{-6}$	$1{,}76\times10^{-5}$	$5{,}64\times10^{-6}$	$2{,}1\times10^{-6}$	$1{,}5\times10^{-6}$
J_0 (mol/sm^2)	$8{,}91\times10^{-6}$	$1{,}69\times10^{-5}$	$5{,}42\times10^{-6}$	$2{,}06\times10^{-6}$	$1{,}43\times10^{-6}$
%RF	93,66	98,78	91,78	33,39	14,08



Şekil 4.4 Membran kalınlığının Cr(VI) taşınımına etkisi parametrisinin incelenmesinde kullanılan PİAKM'lere ait görseller.



Şekil 4.5 Cr(VI) taşınımı optimizasyon çalışmalarında PİAKM kalınlığının etkisi: plastikleştirici: B2EHA, plastikleştirici oranı % (w/w) : 14,29, ekstraktant oranı % (w/w): 14,29, pomza mesh büyüklüğü, 150 mesh, pomza oranı % (w/w): 14,29, besleme fazı özellikleri: 100 mg/L Cr(VI) ve 0,5 mol/L HCl, sıyırma fazı özellikleri: 1,0 mol/L NaOH.



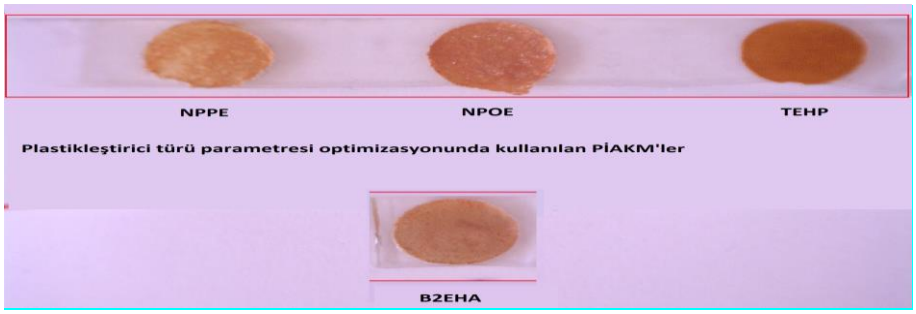
Şekil 4.6 Cr(VI) taşınımı optimizasyon çalışmalarında PİAKM kalınlığının etkisi: plastikleştirici: B2EHA, plastikleştirici oranı % (w/w) : 14,29, ekstraktant oranı % (w/w): 14,29, pomza mesh büyüklüğü, 150 mesh, pomza oranı % (w/w): 14,29, besleme fazı özellikleri: 100 mg/L Cr(VI) ve 0,5 mol/L HCl, sıyırma fazı özellikleri: 1,0 mol/L NaOH.

4.2.2 Plastikleştirici türünün Cr(VI) taşınımına etkisi

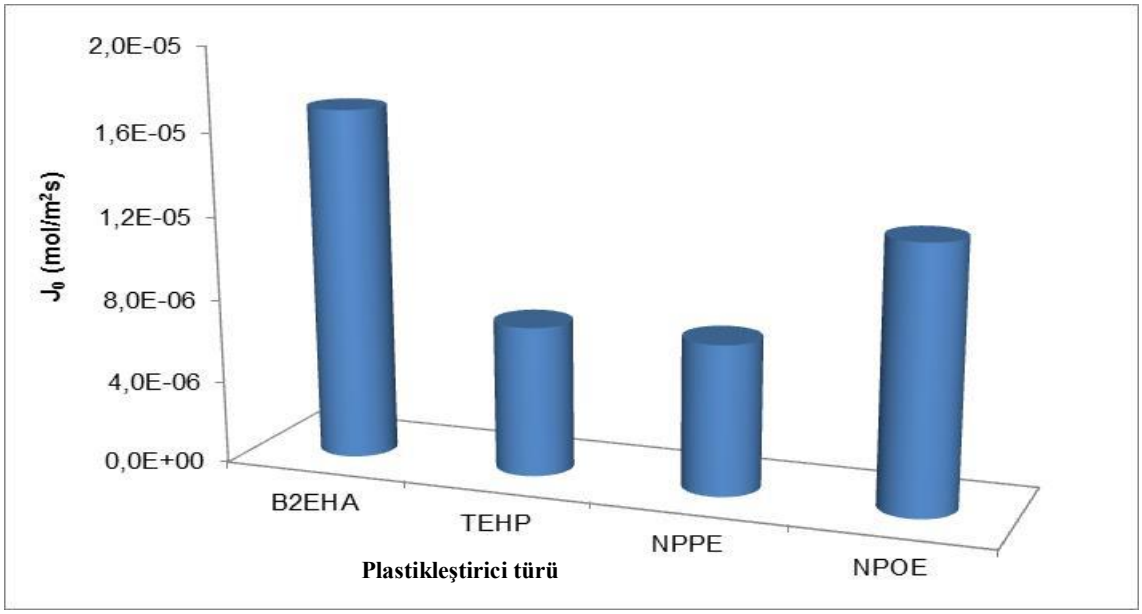
Yapılan çalışmada plastikleştirici türünün Cr(VI) taşınımı üzerine etkisi deneysel olarak incelenmiş ve elde edilen başlangıç kütle akısı "J_0 (mol/m^2s)", geçirgenlik "P (m/s)" ve yüzde geri kazanım "%RF" değerleri tespit edilmiş ve Tablo 4.2'de verilmiştir. Cr(VI) taşınımında kullanılan PİAKM'lere ait görüntüler Şekil 4.7'de verilmiştir. Aynı zamanda elde edilen J_0 (mol/m^2s) ve P (m/s) sonuçları Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'de grafiksel olarak gösterilmiştir. Hazırlanan deney programına göre TEHP, NPPE, B2EHA ve ONPOE olarak belirlenen plastikleştiriciler PİAKM içerisinde kullanılmış ve değişen plastikleştirici türüne karşı Cr(VI) taşınımına ait J_0 (mol/m^2s), P (m/s) ve %RF değerlerindeki değişimler izlenmiştir. Yapılan deneylerde en yüksek J_0 (mol/m^2s) ve P (m/s) değerlerinin elde edildiği plastikleştirici B2EHA olarak belirlenmiştir. %RF değeri incelendiğinde B2EHA'ya ait değerin NPPE ve NPOE'ye göre nispeten düşük olduğu görülmüştür. Ancak B2EHA'nın diğer türlere göre ucuzluğu ve ekstraksiyondaki yaklaşık 10 kat etkinliği göz önüne alındığında çalışma için daha makul bir plastikleştirici olduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak optimum plastikleştirici türü B2EHA olarak kabul edilmiştir.

Tablo 4.2 Cr(VI) taşınımı optimizasyon çalışmalarında plastikleştirici türünün etkisi: plastikleştirici oranı % (w/w) : 14,29, ekstraktant oranı % (w/w): 14,29, pomza mesh büyüklüğü, 150 mesh, pomza oranı % (w/w): 14,29, ortalama kalınlık 92±3 μm, besleme fazı özellikleri: 100 mg/L Cr(VI) ve 0,5 mol/L HCl, sıyırma fazı özellikleri: 1,0 mol/L NaOH.

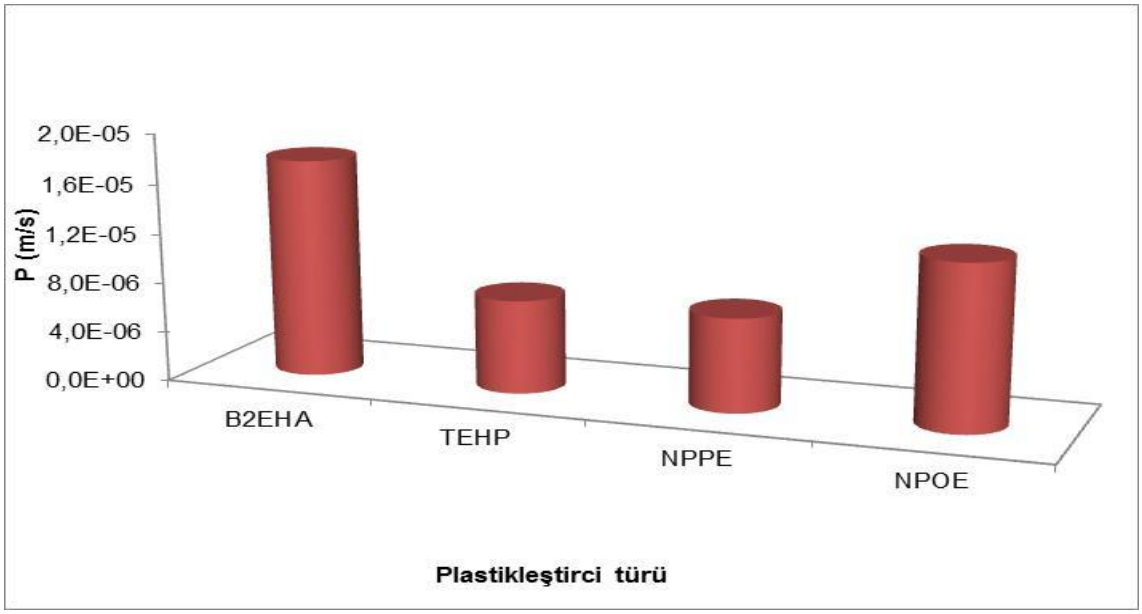
PLASTİKLEŞTİRİCİ TÜRÜ	B2EHA	TEHP	NPPE	NPOE
P (m/s)	$1{,}76\times10^{-5}$	$7{,}53\times10^{-6}$	$7{,}53\times10^{-6}$	$1{,}30\times10^{-5}$
J_0 (mol/sm^2)	$1{,}69\times10^{-5}$	$7{,}24\times10^{-6}$	$7{,}24\times10^{-6}$	$1{,}27\times10^{-5}$
%RF	98,78	95,80	99,21	99,74



Şekil 4.7 Plastikleştirici türünün Cr(VI) taşınımına etkisi parametrisinin incelenmesinde kullanılan PİAKM'lere ait görseller



Şekil 4.8 Cr(VI) taşınımı optimizasyon çalışmalarında PİAKM kalınlığının etkisi: plastikleştirici oranı % (w/w) : 14,29, ekstraktant oranı % (w/w): 14,29, pomza mesh büyüklüğü, 150 mesh, pomza oranı % (w/w): 14,29, ortalama kalınlık 92±3 µm, besleme fazı özellikleri: 100 mg/L Cr(VI) ve 0,5 mol/L HCl, sıyırma fazı özellikleri: 1,0 mol/L NaOH.



Şekil 4.9 Cr(VI) taşınımı optimizasyon çalışmalarında PİAKM kalınlığının etkisi: plastikleştirici oranı % (w/w) : 14,29, ekstraktant oranı % (w/w): 14,29, pomza mesh büyüklüğü, 150 mesh, pomza oranı % (w/w): 14,29, ortalama kalınlık 92±3 µm, besleme fazı özellikleri: 100 mg/L Cr(VI) ve 0,5 mol/L HCl, sıyırma fazı özellikleri: 1,0 mol/L NaOH.

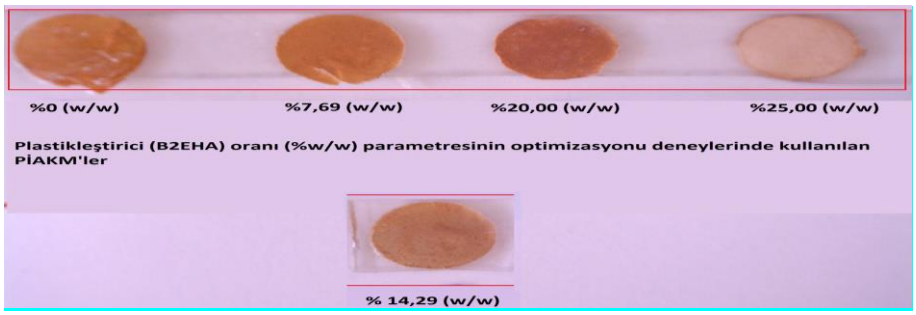
4.2.3 Plastikleştirici oranının Cr(VI) taşınımına etkisi

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. Cr(VI) taşınımında kullanılan PİAKM'lere ait görüntüler Şekil 4.10'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,% 7,69, %14,29, % 20,00 ve % 25,00 oranlarında B2EHA içeren PİAKM'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 taşınımını gerçekleştiren optimum plastikleştirici oranı 14,29 (% w/w) olarak belirlenmiştir. Plastikleştiricinin hiç kullanılmadığı PİAKM ile dahi taşınım gözlenmesi ve J_0 değerleri arasındaki oranın yaklaşık dört olması ise kullanılan ekstraktantın aynı zamanda plastikleştirici rolü de üstlendiğinin bir kanıtı olarak kabul edilebilir. Plastikleştirici oranı 14,29'dan (% w/w) daha yüksek oranlarda hazırlanan membran

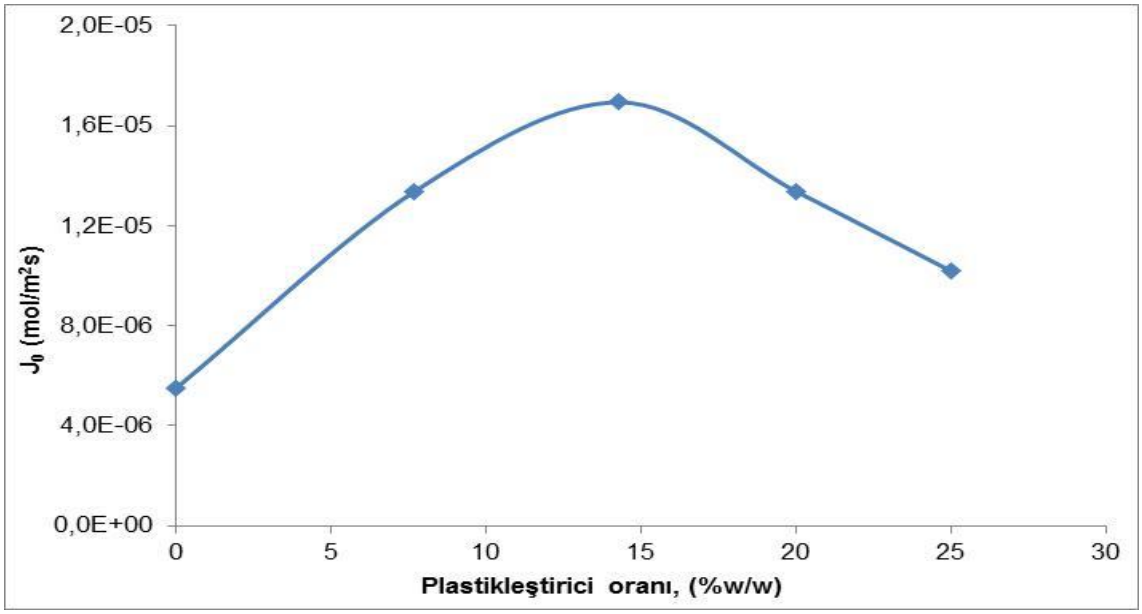
yüzeyinde oluşan plastikleştrici kaynaklı bir tabakanın oluşumu nedeniyle Cr(VI) taşınımında belirgin şekilde azalma olduğu görülerek literatürle de desteklenmektedir. Fakat PİAKM içeriğinde bulunan pomzanın adsortif özelliği ile bu azalmanın PİM'lere göre daha düşük olduğu görülmüştür (Zawierucha, Kozlowski et al. 2013, Baczyńska, Regel-Rosocka et al. 2015, Ugur, Sener et al. 2015).

Tablo 4.3 Cr(VI) taşınımı optimizasyon çalışmalarında plastikleştirici oranı etkisi: plastikleştirici türü: B2EHA, ekstraktant oranı % (w/w): 14,29, pomza mesh büyüklüğü, 150 mesh, pomza oranı % (w/w): 14,29, ortalama kalınlık 92±3 µm, besleme fazı özellikleri: 100 mg/L Cr(VI) ve 0,5 mol/L HCl, sıyırma fazı özellikleri: 1,0 mol/L NaOH.

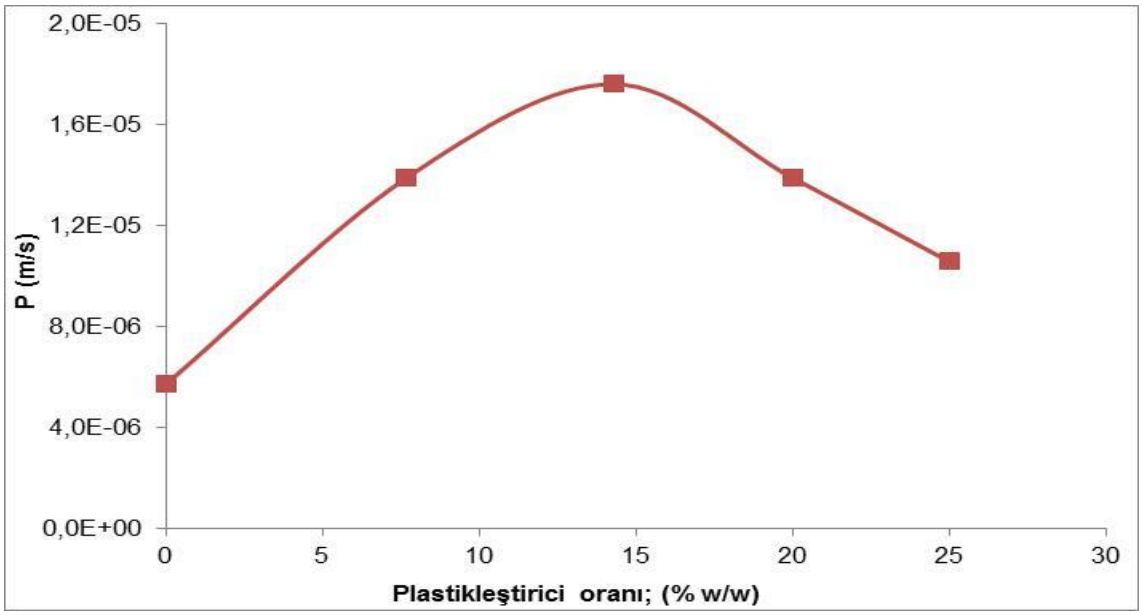
PLASTİKLEŞTİRİCİ ORANI % (w/w)	**0,00**	**7,69**	**14,29**	**20,00**	**25,00**
P (m/s)	$5{,}72\times10^{-6}$	$1{,}39\times10^{-5}$	$1{,}76\times10^{-5}$	$1{,}40\times10^{-5}$	$1{,}10\times10^{-5}$
J_0 (mol/sm^2)	$5{,}50\times10^{-6}$	$1{,}34\times10^{-5}$	$1{,}69\times10^{-5}$	$1{,}34\times10^{-5}$	$1{,}02\times10^{-5}$
%RF	93,66	97,33	98,78	99,56	98,09



Şekil 4.10 Plastikleştirici miktarının Cr(VI) taşınımına etkisi parametrisinin incelenmesinde kullanılan PİAKM'lere ait görseller



Şekil 4.11 Cr(VI) taşınımı optimizasyon çalışmalarında plastikleştirici oranı etkisi: plastikleştirici türü: B2EHA, ekstraktant oranı % (w/w): 14,29, pomza mesh büyüklüğü, 150 mesh, pomza oranı % (w/w): 14,29, ortalama kalınlık 92±3 µm, besleme fazı özellikleri: 100 mg/L Cr(VI) ve 0,5 mol/L HCl, sıyırma fazı özellikleri: 1,0 mol/L NaOH.



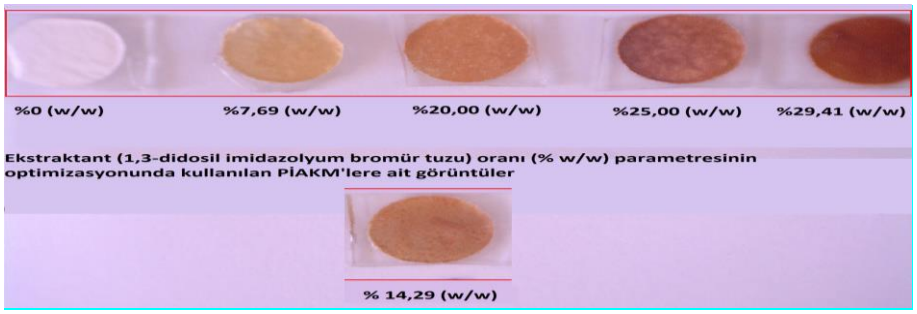
Şekil 4.12 Cr(VI) taşınımı optimizasyon çalışmalarında plastikleştirici oranı etkisi: plastikleştirici türü: B2EHA, ekstraktant oranı % (w/w): 14,29, pomza mesh büyüklüğü, 150 mesh, pomza oranı % (w/w): 14,29, ortalama kalınlık 92±3 µm, besleme fazı özellikleri: 100 mg/L Cr(VI) ve 0,5 mol/L HCl, sıyırma fazı özellikleri: 1,0 mol/L NaOH.

4.2.4 1,3-didodesil imidazolyum tuzu oranının Cr(VI) taşınımına etkisi

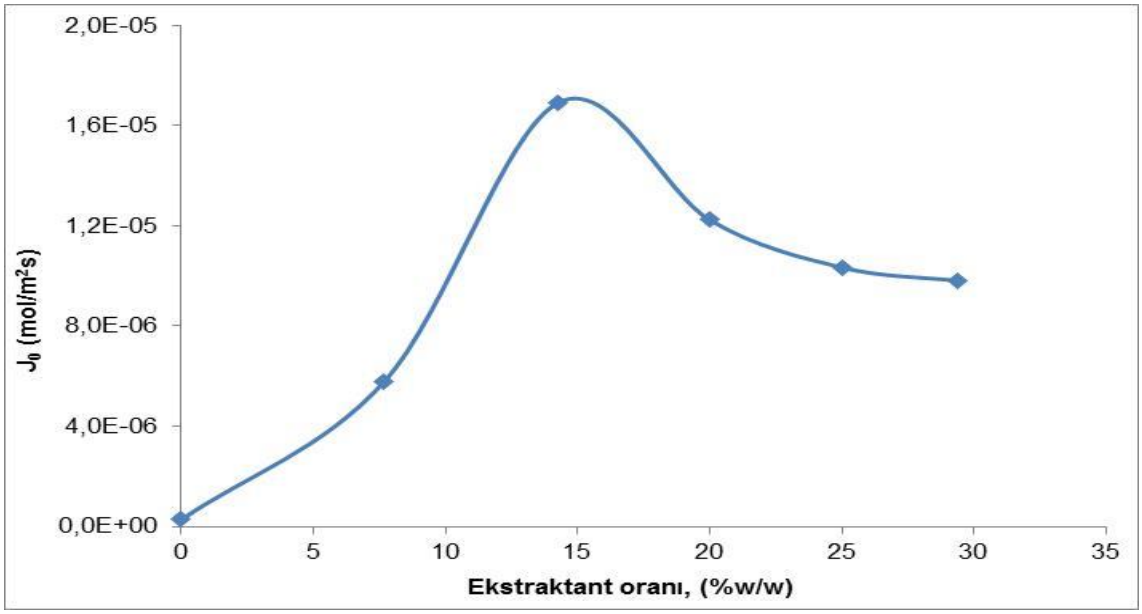
Yapılan çalışmada imidazolyum tuzu oranının Cr(VI) taşınımı üzerine etkisi deneysel olarak incelenmiş ve elde edilen başlangıç kütle akısı "J_0 (mol/m^2s)", geçirgenlik "P (m/s)" ve yüzde geri kazanım "%RF" değerleri tespit edilmiş ve Tablo 4.4'de verilmiştir. Cr(VI) taşınımında kullanılan PİAKM'lere ait görüntüler Şekil 4.13'de verilmiştir. Aynı zamanda elde edilen J_0 (mol/m^2s) ve P (m/s) sonuçları Şekil 4.14 ve Şekil 4.15'de grafiksel olarak gösterilmiştir. Hazırlanan deney programına göre % 0,00,% 7,69, %14,29, % 20,00 ve % 25,00 ve %29,41 oranlarında taşıyıcı içerecek şekilde üretilen PİAKM'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 plastikleştirici oranı 14,29 (% w/w) olarak belirlenmiştir. Belirtilen imidazolyum tuzu oranlarında hazırlanan PİAKM'ler içerisinde, %14,29'e w/w kadar J_0ve P değerlerinde artış görülmektedir. Bu değerden sonra artan imidazolyum oranı ile birlikte J_0 ve P değelerinde azalma görülmektedir. Ayrıca %RF değerleri de bu durumu desteklemektedir. Optimum imidazolyum tuzu oranı (% w/w) 14,29 olarak tespit edilmiştir. İmidazolyum tuzu oranı sıfır olan membranda ise düşük miktarda (yaklaşık 63 kat daha düşük) taşınım gözlemlenmiştir. Cr(VI) ile kompleks oluşturacak ekstraktant bulunmadığı halde geçişin gözlemlenmesi membran yapısında bulunan pomzanın adsorptif özelliği ile ilişkilendirilebilir.

Tablo 4.4 Cr(VI) taşınımı optimizasyon çalışmalarında 1,3-didodesil imidazolyum tuzu oranının etkisi: plastikleştirici türü: B2EHA, plastikleştirici oranı %(w/w): 14,29, pomza mesh büyüklüğü, 150 mesh, pomza oranı % (w/w): 14,29, ortalama kalınlık 92±3 μm, besleme fazı özellikleri: 100 mg/L Cr(VI) ve 0,5 mol/L HCl, sıyırma fazı özellikleri: 1,0 mol/L NaOH.

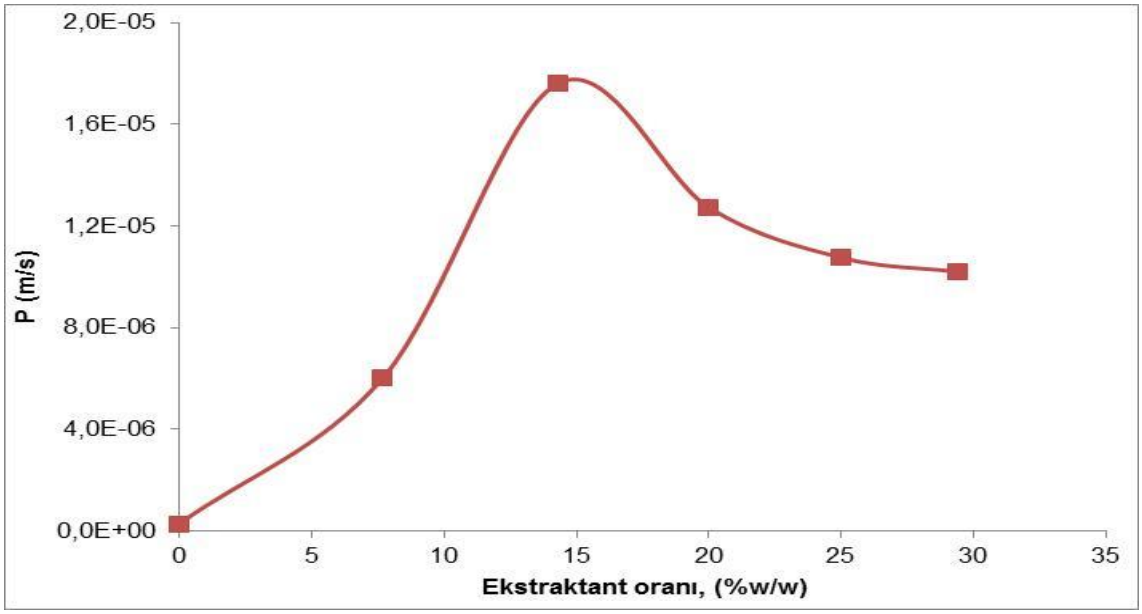
İMİDAZOLYUM ORANI % (w/w)	**0,00**	**7,69**	**14,29**	**20,00**	**25,00**	**29,41**
P (m/s)	$2{,}75\times10^{-7}$	$6{,}02\times10^{-6}$	$1{,}76\times10^{-5}$	$1{,}30\times10^{-5}$	$1{,}10\times10^{-5}$	$1{,}00\times10^{-5}$
J_0 (mol/sm^2)	$2{,}65\times10^{-7}$	$5{,}79\times10^{-6}$	$1{,}69\times10^{-5}$	$1{,}22\times10^{-5}$	$1{,}03\times10^{-5}$	$9{,}81\times10^{-6}$
%RF	0,37	88,29	98,78	92,77	92,77	86,68



Şekil 4.13 1,3-didodesil imidazolyum tuzu oranının Cr(VI) taşınımına etkisi parametrisinin incelenmesinde kullanılan PİAKM'lere ait görseller



Şekil 4.14 Cr(VI) taşınımı optimizasyon çalışmalarında 1,3-didodesil imidazolyum tuzu oranının etkisi: plastikleştirici türü: B2EHA, plastikleştirici oranı %(w/w): 14,29, pomza mesh büyüklüğü, 150 mesh, pomza oranı % (w/w): 14,29, ortalama kalınlık 92±3 µm, besleme fazı özellikleri: 100 mg/L Cr(VI) ve 0,5 mol/L HCl, sıyırma fazı özellikleri: 1,0 mol/L NaOH.



Şekil 4.15 Cr(VI) taşınımı optimizasyon çalışmalarında 1,3-didodesil imidazolyum tuzu oranının etkisi: plastikleştirici türü: B2EHA, plastikleştirici oranı %(w/w): 14,29, pomza mesh büyüklüğü, 150 mesh, pomza oranı % (w/w): 14,29, ortalama kalınlık 92±3 µm, besleme fazı özellikleri: 100 mg/L Cr(VI) ve 0,5 mol/L HCl, sıyırma fazı özellikleri: 1,0 mol/L NaOH.

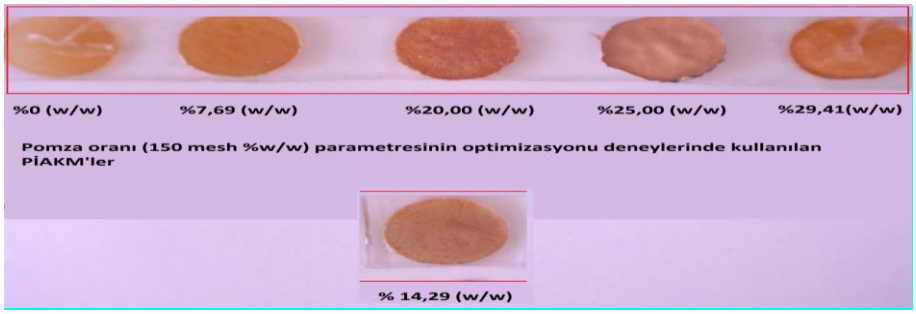
4.2.5 Pomza oranının Cr(VI) taşınımına etkisi

Yapılan çalışmada pomza 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 4.5'de verilmiştir. Cr(VI) taşınımında kullanılan PİAKM'lere ait görüntüler Şekil 4.16'de verilmiştir. Aynı zamanda elde edilen J_0 (mol/m^{2}s) ve P (m/s) sonuçları Şekil 4.17 ve Şekil 4.18'de grafiksel olarak gösterilmiştir. Hazırlanan deney programına göre % 0,00,% 7,69, %14,29, % 20,00 ,% 25,00 ve %29,41 oranlarında 150 mesh büyüklüğünde pomza içeren PİAKM'ler ile Cr(VI) taşınım parametreleri arasındaki J_0 (mol/m^{2}s), P (m/s) ve %RF değerlerindeki değişimler izlenmiştir. Deney sonuçlarına göre en yüksek metal taşınımını gerçekleştiren optimum pomza oranı 7,69 (% w/w) olarak belirlenmiştir. Belirtilen pomza oranlarında hazırlanan PİAKM bileşiminde pomza oranı arttıkça J_0 ve P değerlerinin düştüğü görülmektedir. Pomza oranı arttıkça membran yapısında kalınlık ve yoğunluk artışı olmaktadır. Ayrıca membranda pomza miktarı arttıkça membranın adrorban özelliğinden dolayı daha çok metali bünyesinde hapsedebildiği

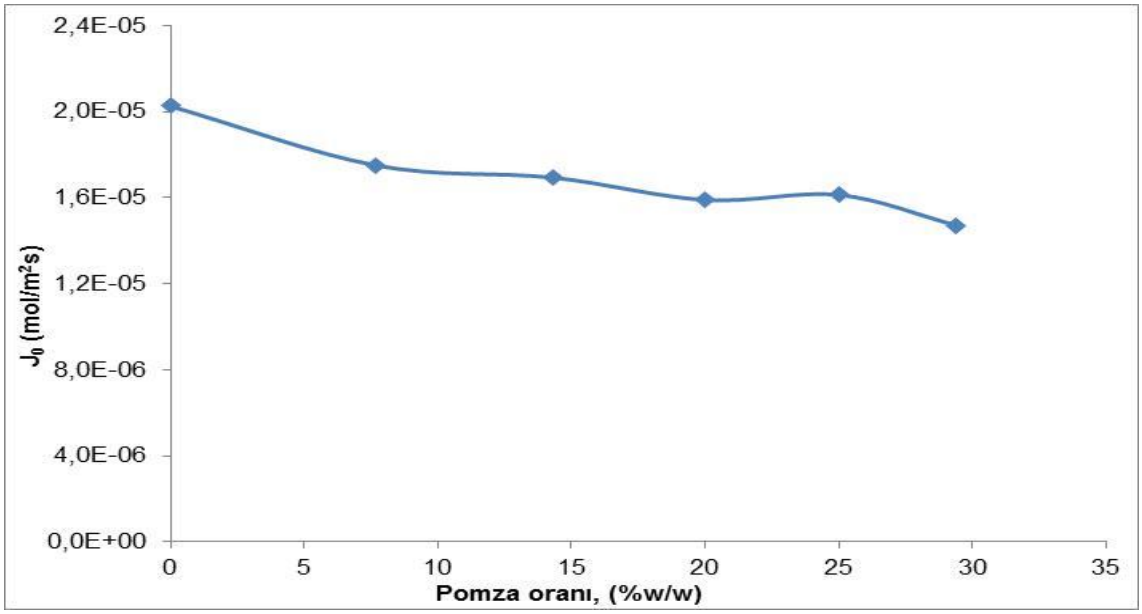
düşünülmektedir. Ayrıca %RF değerlerinin de buna paralel olarak azaldığı fakat azalmanın önemsenmeyecek seviyelerde olduğu görülmektedir. Bu nedenle optimum % w/w pomza oranı 7,69 olarak tespit edilmiştir.

Tablo 4.5 Cr(VI) taşınımı optimizasyon çalışmalarında pomza oranının etkisi: plastikleştirici türü: B2EHA, plastikleştirici oranı %(w/w): 14,29, pomza mesh büyüklüğü, 150 mesh, ekstraktant oranı % (w/w): 14,29, ortalama kalınlık 92±3 µm, besleme fazı özellikleri: 100 mg/L Cr(VI) ve 0,5 mol/L HCl, sıyırma fazı özellikleri: 1,0 mol/L NaOH.

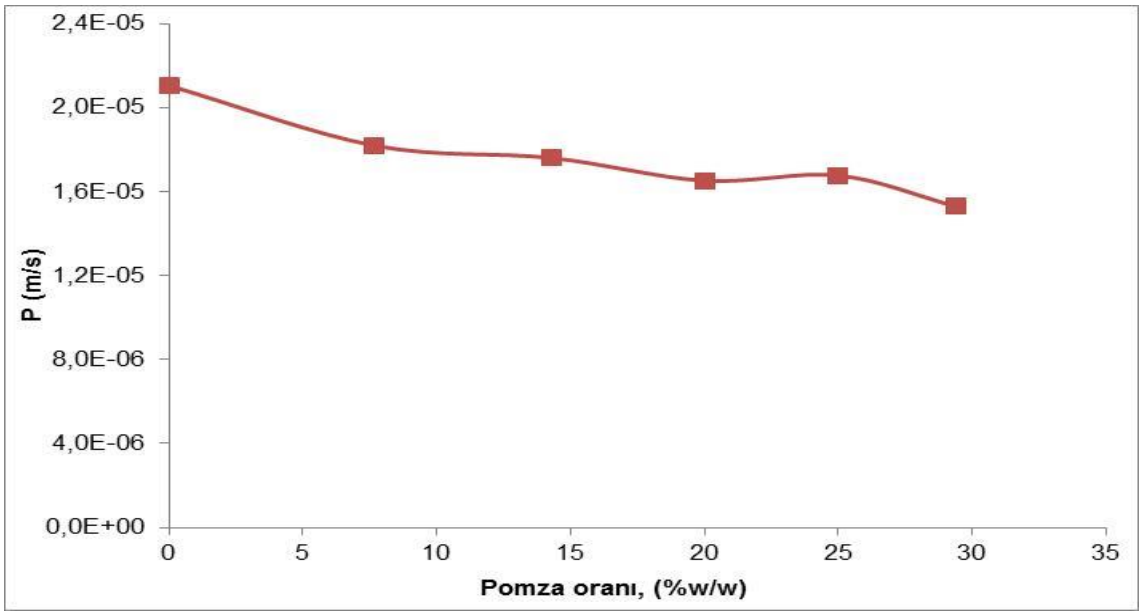
POMZA ORANI %(w/w)	**7,69**	**14,29**	**20,00**	**25,00**	**29,41**
P (m/s)	$1,82\times10^{-5}$	$1,76\times10^{-5}$	$1,7\times10^{-5}$	$1,70\times10^{-5}$	$1,50\times10^{-5}$
J_0 (mol/sm^2)	$1,75\times10^{-5}$	$1,69\times10^{-5}$	$1,59\times10^{-5}$	$1,61\times10^{-5}$	$1,47\times10^{-5}$
%RF	98,82	98,78	98,74	98,33	99,23



Şekil 4.16 Pomza oranının Cr(VI) taşınımına etkisi parametrisinin incelenmesinde kullanılan PİAKM'lere ait görseller



Şekil 4.17 Cr(VI) taşınımı optimizasyon çalışmalarında pomza oranının etkisi: plastikleştirici türü: B2EHA, plastikleştirici oranı %(w/w): 14,29, pomza mesh büyüklüğü, 150 mesh, ekstraktant oranı % (w/w): 14,29, ortalama kalınlık 92±3 µm, besleme fazı özellikleri: 100 mg/L Cr(VI) ve 0,5 mol/L HCl, sıyırma fazı özellikleri: 1,0 mol/L NaOH.



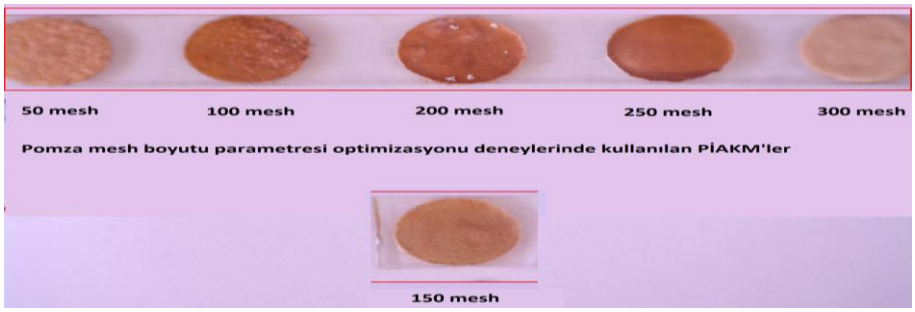
Şekil. 4.18 Cr(VI) taşınımı optimizasyon çalışmalarında pomza oranının etkisi: plastikleştirici türü: B2EHA, plastikleştirici oranı %(w/w): 14,29, pomza mesh büyüklüğü, 150 mesh, ekstraktant oranı % (w/w): 14,29, ortalama kalınlık 92±3 µm, besleme fazı özellikleri: 100 mg/L Cr(VI) ve 0,5 mol/L HCl, sıyırma fazı özellikleri: 1,0 mol/L NaOH.

4.2.6 Pomza tanecik boyutunun Cr(VI) taşınımına etkisi

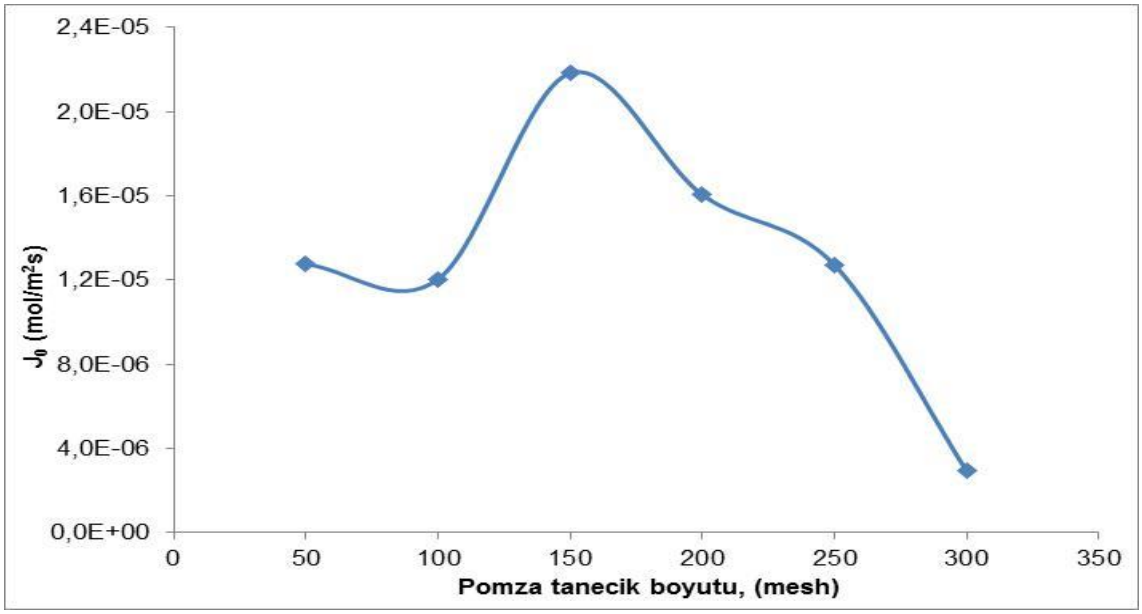
Yapılan çalışmada pomza tanecik boyutunun Cr(VI) taşınımı üzerine etkisi deneysel olarak incelenmiş ve elde edilen başlangıç kütle akısı "J_0 (mol/m^2s)", geçirgenlik "P (m/s)" ve yüzde geri kazanım "%RF" değerleri tespit edilmiş ve Tablo 4.6'de verilmiştir. Cr(VI) taşınımında kullanılan PİAKM'lere ait görüntüler Şekil 4.19'de verilmiştir. Aynı zamanda elde edilen J_0 (mol/m^2s) ve P (m/s) sonuçları Şekil 4.20 ve Şekil 4.21'de grafiksel olarak gösterilmiştir. Pomza diğer doğasal materyallerden (kum, çakıl cv.) arındırılarak öğütülen pomza 50, 100, 150, 200, 250 ve 300 mesh'lik eleklerden otomatik elek makinası ile elenerek belirtilen mesh boyutlarında sınıflandırılmıştır. Hazırlanan deney prosedürüne göre pomza ve diğer materyallerin oranı sabit tutularak, değişken olarak belirtilen mesh boyutlarındaki pomza kullanılarak Cr(VI) taşınımına ait J_0 (mol/m^2s), P (m/s) ve %RF değerlerindeki değişimler izlenmiştir. Uygulanan deney setinde membran içeriğinde kullanılan pomzanın 150 mesh büyüklüğüne kadar aynı şekilde J_0 ve P değerlerinde de bir artma ve pomza boyutunun daha da artmasıyla birlikte metal geçişinde bariz azalma gözlemlenmiştir. Ek olarak %RF değerlerinin de buna paralel olarak değiştiği belirlenmiştir. Bu değerler neticesinde optimum pomza tanecik boyutu 150 mesh olarak tespit edilmiştir. Daha büyük mesh boyutlu pomza ile hazırlanan PİAKM'ler ile yapılan deneylerde taşınım parametreleri nominal olarak oldukça düşük olarak gözlenmiştir.

Tablo 4.6 Cr(VI) taşınımı optimizasyon çalışmalarında pomza tanecik boyutunun etkisi: plastikleştirici türü: B2EHA, plastikleştirici oranı %(w/w): 14,29, pomza oranı% (w/w): 14,29, ekstraktant oranı % (w/w): 14,29, ortalama kalınlık 92±3 µm, besleme fazı özellikleri: 100 mg/L Cr(VI) ve 0,5 mol/L HCl, sıyırma fazı özellikleri: 1,0 mol/L NaOH.

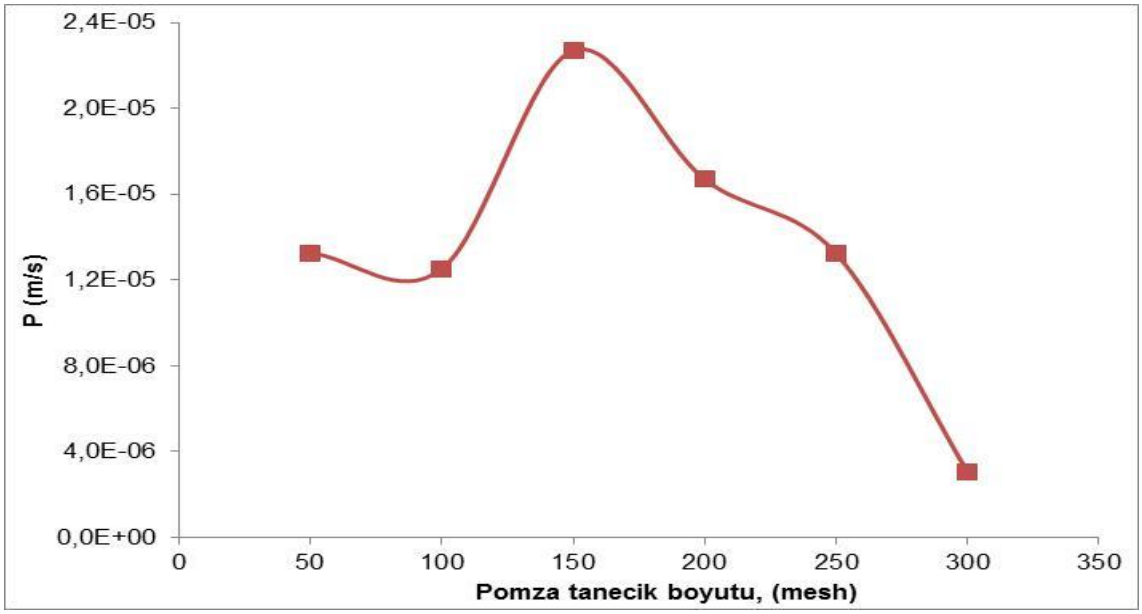
POMZA BOYUTU (MESH)	**50**	**100**	**150**	**200**	**250**	**300**
P (m/s)	$1{,}33\times10^{-5}$	$1{,}25\times10^{-5}$	$2{,}27\times10^{-5}$	$1{,}70\times10^{-5}$	$1{,}30\times10^{-5}$	$3{,}10\times10^{-6}$
J_0 (mol/sm^2)	$1{,}28\times10^{-5}$	$1{,}20\times10^{-5}$	$2{,}18\times10^{-5}$	$1{,}61\times10^{-5}$	$1{,}27\times10^{-5}$	$2{,}94\times10^{-6}$
%RF	98,85	98,22	98,78	95,63	91,87	90,64



Şekil 4.19 Pomza tanecik boyutunun Cr(VI) taşınımına etkisi parametrisinin incelenmesinde kullanılan PİAKM'lere ait görseller



Şekil 4.20 Cr(VI) taşınımı optimizasyon çalışmalarında pomza tanecik boyutunun etkisi: plastikleştirici türü: B2EHA, plastikleştirici oranı %(w/w): 14,29, pomza oranı% (w/w): 14,29, ekstraktant oranı % (w/w): 14,29, ortalama kalınlık 92±3 µm, besleme fazı özellikleri: 100 mg/L Cr(VI) ve 0,5 mol/L HCl, sıyırma fazı özellikleri: 1,0 mol/L NaOH.



Şekil. 4.21 Cr(VI) taşınımı optimizasyon çalışmalarında pomza tanecik boyutunun etkisi: plastikleştirici türü: B2EHA, plastikleştirici oranı %(w/w): 14,29, pomza oranı% (w/w): 14,29, ekstraktant oranı % (w/w): 14,29, ortalama kalınlık 92±3 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

Pomza ile kompozit bir yapı oluşturulan PVDF-co-HFP bazlı hazırlanan PİAKM'nin bir dizi yapılan deneysel optimizasyon çalışmaları incelendiğinde Cr(VI) taşınımı için en uygun bileşim oranları ve türleri tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre optimum bileşen oranlarında hazırlanan PİAKM'ye ait özellikler Tablo 4.7'de verilmiştir.

Tablo 4.7 Optimum PİAKM bileşimi özellikleri ve değerleri

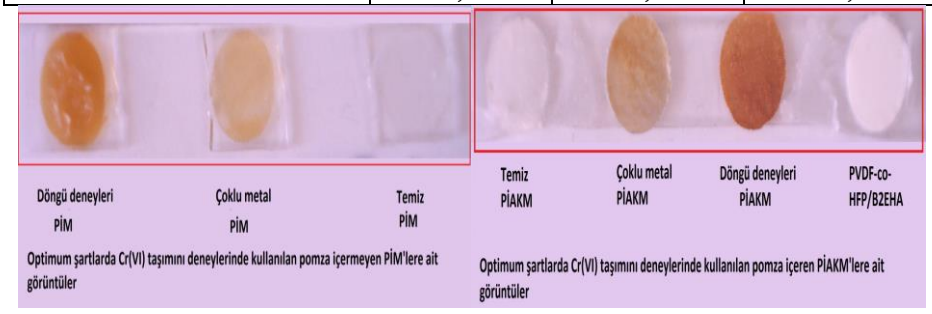
PİAKM özelliği	**Optimum değer**
Membran kalınlığı	111,3±5 (µm)
Plastikleştirici türü	B2EHA
Plastikleştirici oranı	14,29 (% w/w)
Ekstraktant oranı "1,3-didodesil imidazolyum bromür tuzu"	21,86 (% w/w)
Pomza oranı	7,69 (% w/w)
Pomza boyutu	150 (mesh)

4.2.8 Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonunun taşınımına etkisi

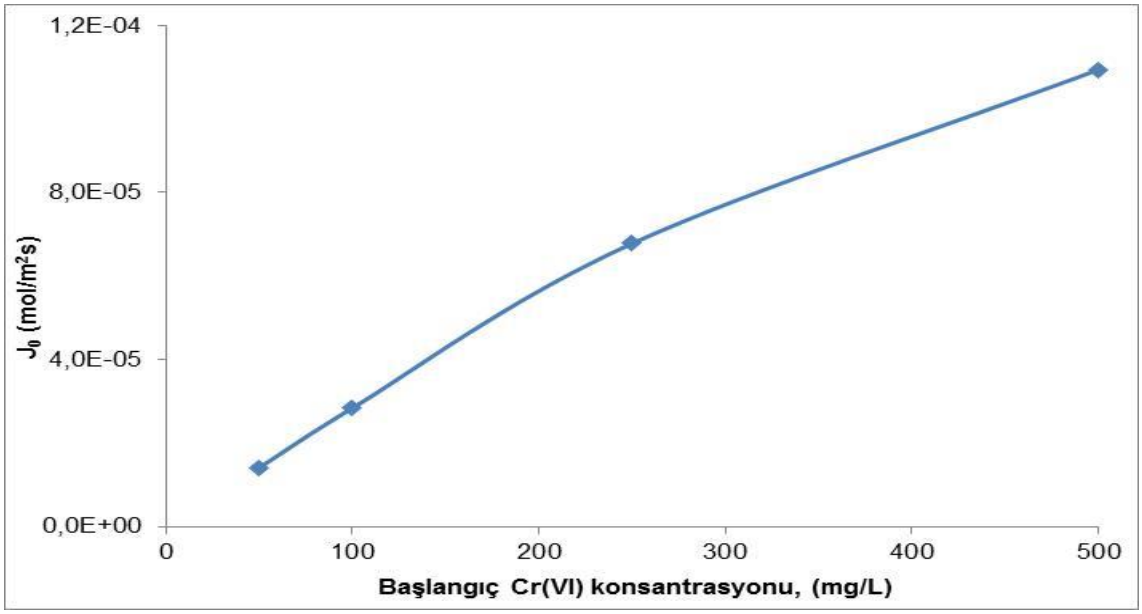
Gerçekleştirilen optimum parametre belirleme deney serilerine istinaden hazırlanan PİAKM'ler ile bir dizi performans çalışmaları yürütülmüştür. Yapılan çalışmalar ait parametreler üzerinde yapılan optimizasyon çalışmaları neticesinde Tablo 4.8'deki özelliklere sahip PİAKM hazırlandı. 111,3 µm kalınlığa sahip olduğu tespit edilen PİAKM, 50, 100, 250, 500 mg/L bağlangıç konsantrasyonlarındaki çözeltiler ile seyreltikten derişiğe kadar bir seri çözelti ile test edildi. Elde edilen kütle akısı "J_0 (mol/m^{2}s)", geçirgenlik "P (m/s)" ve yüzde geri kazanım "%RF" değerleri tespit edilmiş Tablo 4.8'de verilmiştir. Cr(VI) taşınımında kullanılan PİAKM'lere ait görüntüler Şekil 22' de verilmiştir. Aynı zamanda elde edilen J_0 (mol/m^{2}s) ve P (m/s) sonuçları grafiksel olarak da Şekil 4.23 ve Şekil 4.24'de verilmiştir. Permeasyon grafikleri incelendiğinde 500 mg/L'ye kadar yapılan deney serilerinde, başlangıç konsantrasyonu arttıkça permeasyon değerlernin hafifçe azaldığı görülmektedir. Bunun tersine J_0 değerlerinin Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu arttıkça arttığı ve RF değerlerinde de belirgin bir azalmanın olmadığı gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar optimize edilen kompozit polimer membran prosesinin seyreltik çözeltilerden derişik çözeltilere kadar geniş bir konsantrasyon spektrumunda çalışılabileceğinin bir kanıtı olarak kabul edilebilir.

Tablo 4.8 Cr(VI) konsantrasyonunun optimum bileşimdeki PİAKM üzerine etkisi

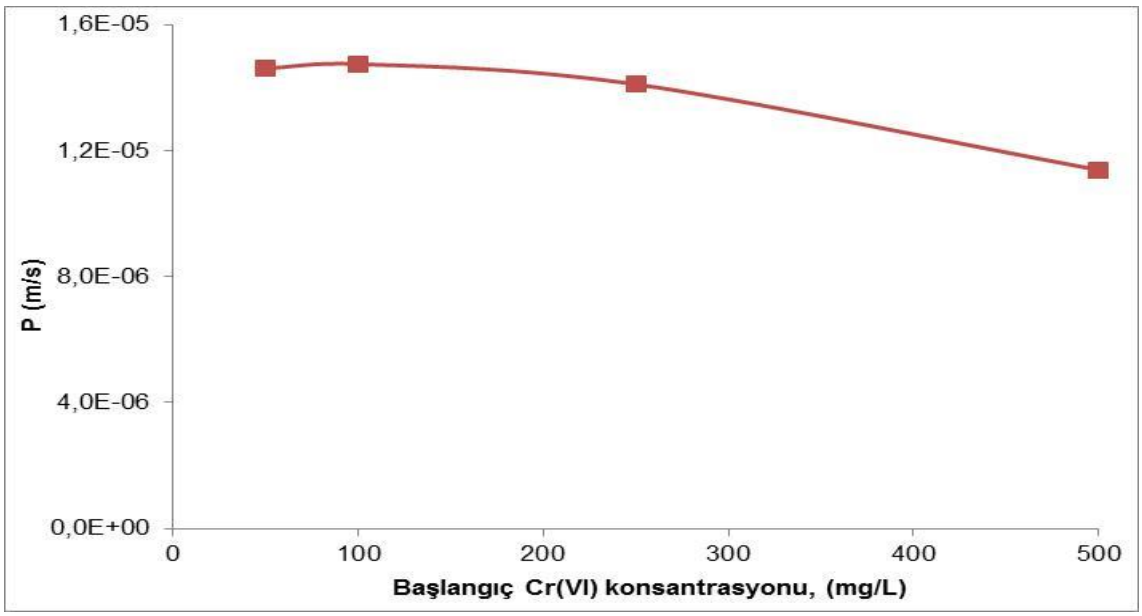
Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu (mg/L)	**50**	**100**	**250**	**500**
P (m/s)	$1,46\times10^{-5}$	$1,47\times10^{-5}$	$1,41\times10^{-5}$	$1,1\times10^{-5}$
J_0 (mol/sm^2)	$1,40\times10^{-5}$	$2,84\times10^{-5}$	$6,78\times10^{-5}$	$1,09\times10^{-4}$
%RF	96,81	96,46	99,80	98,89



Şekil 4.22. Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonunun optimum bileşimdeki PİAKM üzerine etkisi incelenilen PİAKM'lere ait görseller



Şekil 4.23 Cr(VI) konsantrasyonunun optimum bileşimdeki PİAKM üzerine etkisi



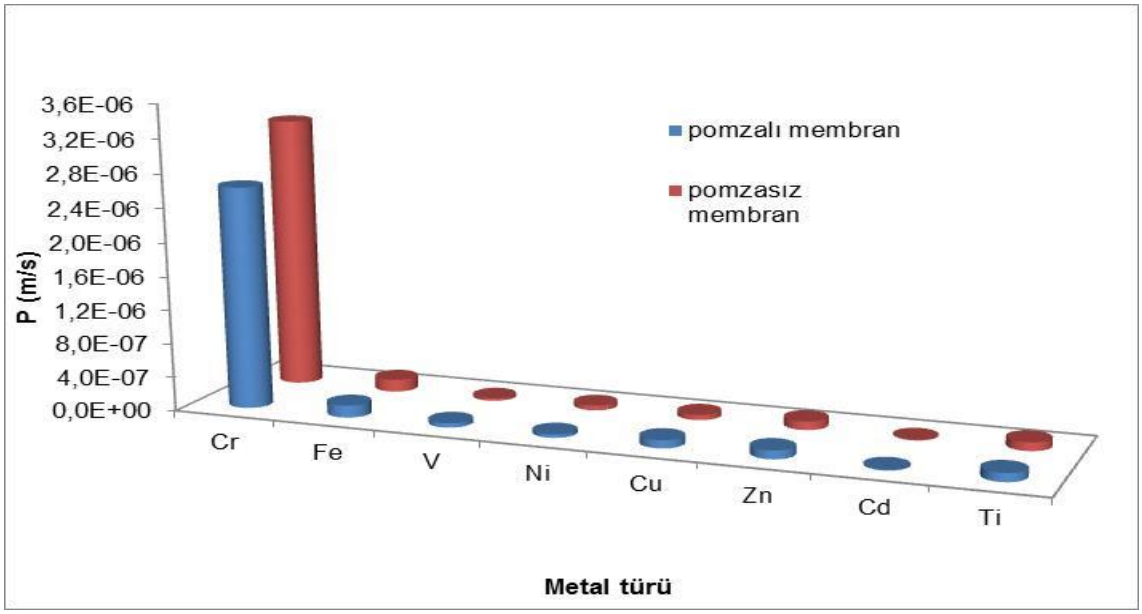
Şekil 4.24 Cr(VI) konsantrasyonunun optimum bileşimdeki PİAKM üzerine etkisi

4.2.9 Optimum şartlarda PİAKM'nın seçiciliğinin belirlenmesi

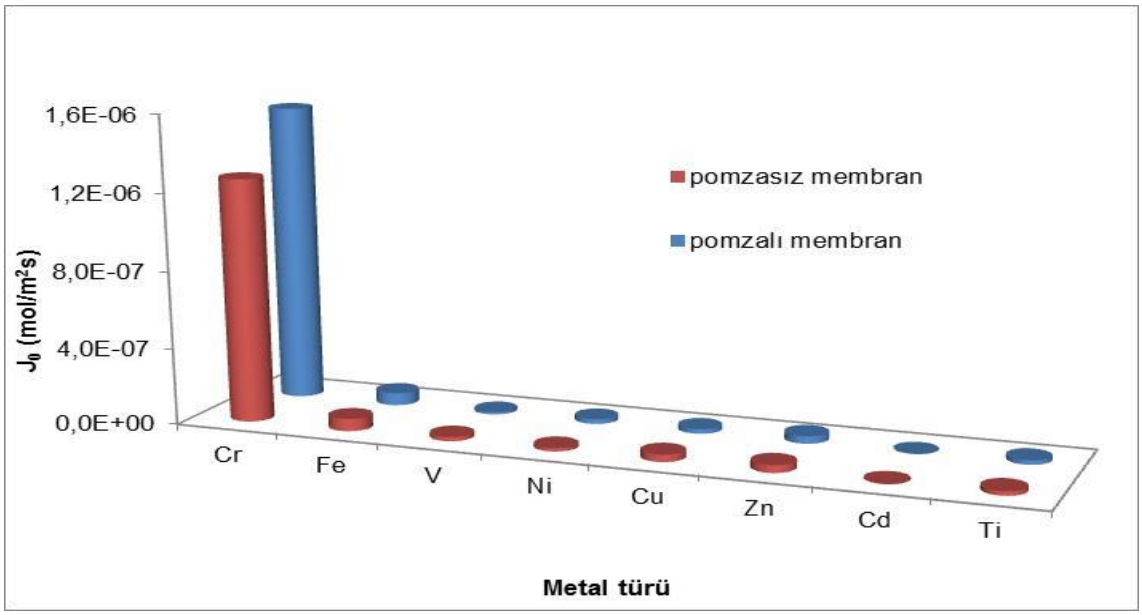
Yapılan çalışmanın bir diğer önemli basamağı ise, optimum bileşen değerlerinde üretilen PİAKM'lerin Cr(VI)'yı diğer metallere karşı seçiciliğidir. Bu bağlamda karşılacabileceğimiz gerçek atıklara uygulanabilirliğini ölçebilmemiz açısından Cr(VI)'nın sanayide ve sanayii atıklarında sıklıkla birlikte kullanıldığı 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 PİAKM'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 4.9'da verilmiştir. Aynı zamanda PİAKM' nin metallere karşı seçiciliğini ifade eden P ve J_0 grafikler Şekil 4.25 ve Şekil 4.26'de ifade edilmiştir. Cr(VI)'nın HCl çözelti ortamında sıyırma fazına taşınımında Fe(III) ve Zn(II)'nın da girişim yaptığı diğer metal iyonlarının ise nispeten daha az girişimin 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)> Ni(II)>Cd(II)'dir.

Tablo 4.9 Optimum taşınım şartlarında besleme fazındaki metal türlerinin Cr(VI) taşınımına etkisi.

KARIŞIK METAL (POMZA İÇEREN MEMBRAN)	**Cr**	**Fe**	**V**	**Ni**	**Cu**	**Zn**	**Cd**	**Ti**
P (m/s)	$2{,}63\times10^{-6}$	$1{,}45\times10^{-7}$	$5{,}15\times10^{-8}$	$4{,}00\times10^{-8}$	$9{,}50\times10^{-8}$	$1{,}00\times10^{-7}$	$1{,}0\times10^{-8}$	$1{,}00\times10^{-7}$
J_0 (mol/sm^2)	$1{,}26\times10^{-6}$	$6{,}49\times10^{-8}$	$2{,}18\times10^{-8}$	$1{,}73\times10^{-8}$	$3{,}74\times10^{-8}$	$3{,}90\times10^{-8}$	$2{,}27\times10^{-9}$	$2{,}27\times10^{-8}$
% RF	72,31	5,45	3,03	2,21	1,46	10,41	2,86	5,38
KARIŞIK METAL (POMZA İÇERMEYEN MEMBRAN)	**Cr**	**Fe**	**V**	**Ni**	**Cu**	**Zn**	**Cd**	**Ti**
P (m/s)	$3{,}21\times10^{-6}$	$1{,}46\times10^{-7}$	$2{,}99\times10^{-8}$	$5{,}7\times10^{-8}$	$6{,}1\times10^{-8}$	$1{,}00\times10^{-8}$	$1{,}00\times10^{-8}$	$1{,}00\times10^{-7}$
J_0 (mol/sm^2)	$1{,}54\times10^{-6}$	$6{,}53\times10^{-8}$	$1{,}27\times10^{-8}$	$2{,}43\times10^{-8}$	$2{,}40\times10^{-8}$	$3{,}90\times10^{-8}$	$2{,}27\times10^{-9}$	$2{,}27\times10^{-8}$
%RF	95,29	5,75	3,43	2,29	1,59	12,52	3,08	6,49



Şekil 4.25 Optimum taşınım şartlarında besleme fazındaki metal türlerinin geçirgenlik katsayısına etkisi.



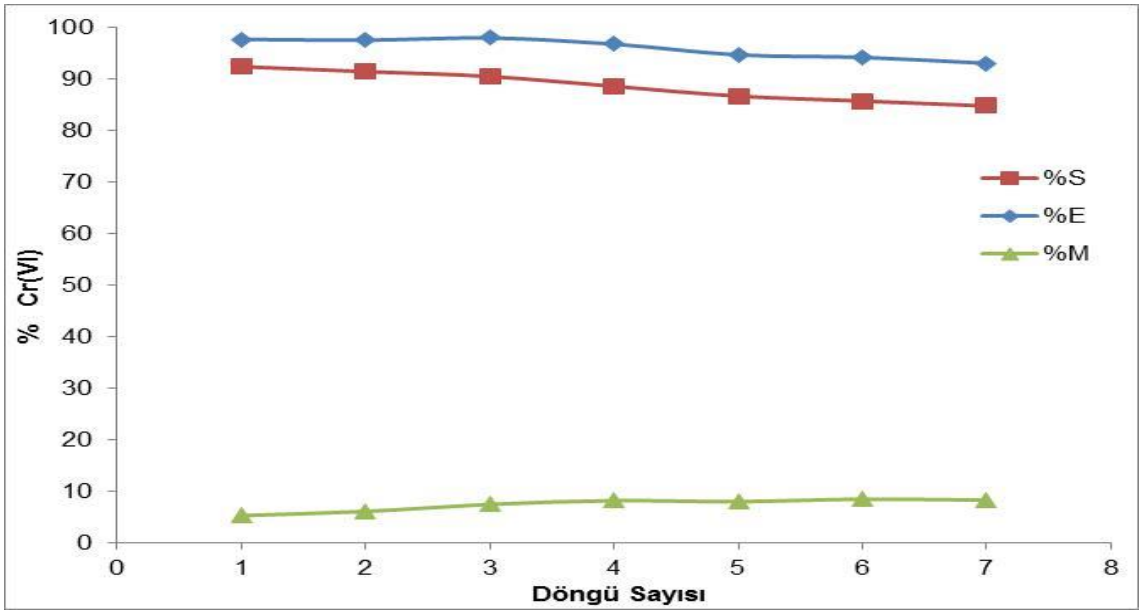
Şekil 4.26 Optimum taşınım şartlarında besleme fazındaki metal türlerinin akı değerine etkisi.

4.2.10 Optimum şartlarda membran taşınım stabilite deneyleri

Membran bazlı proseslerin geliştirilmesi gereken en önemli konulardan birisi şüphesiz membranda güçlü stabilitenin sağlanabilmesidir. Prosesde kullanılan membranın çalışma sürecinde uzun süre aynı taşınım performansı ile kullanılabilmesi oldukça önemlidir. Belirlenen optimum şartlarda üretilen PİAKM'lerin proseslerde sürekli kullanımındaki performanslarını test etmek ve taşınım parametrelerinin tersinir prosesler ile uyumunu tespit etmek için bir seri deney yapılmıştır. Deneyler 100 mg/L'lik Cr(VI) içeren başlangıç çözeltisi kullanılarak 8 saatlik döngülerle sürekli olarak gerçekleştirildi. 8 saatlik periyodlarda besleme ve sıyırma çözeltileri yenilenmiş ve boşaltılan çözeltilerdeki taşınım sonuçları incelenerek PİAKM'lerin sürdürülebilirliği belirlenmiştir. Tablo 4.10'da çalışma sonucundaki konsantrasyon verilerinden hesaplanan %E , %S ve %M değerleri verilmiştir. Aynı zamanda bu sonuçlar Şekil 4.27'de grafiksel olarak da ifade edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre Cr(VI) ekstraksiyon ve sıyırması için birinci ve yedinci döngüler arasında yaklaşık sırasıyla %4 ve %8'lik bir kaybın olduğu gözlenmiştir. Membranın doygunluğa ulaşması için ise yaklaşık olarak %8'lik yani yaklaşık 8 mg/L Cr(VI)'ya ihtiyacı olduğu yine buradan belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar çerçevesinde optimize edilen PİAKM prosesinin sürekli kullanımda üstün bir performans gösterdiği tespit edilmiştir.

Tablo 4.10 Optimum şartlarda PİAKM taşınım stabilitesinin belirlenmesi

Döngü sayısı	%M	%E	%S
1	5,29	97,68	92,38
2	6,10	97,52	91,43
3	7,47	97,94	90,48
4	8,19	96,76	88,57
5	8,00	94,67	86,67
6	8,48	94,19	85,72
7	8,29	93,05	84,76

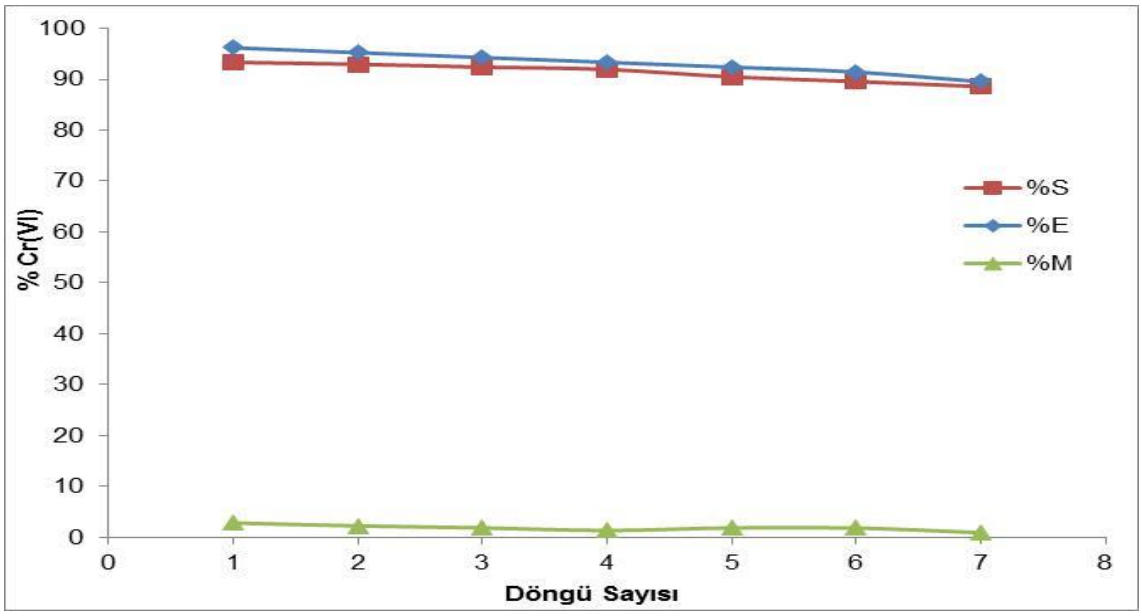


Şekil 4.27 Optimum şartlarda PİAKM taşınım stabilitesinin belirlenmesi

Pomza katkılı membranın metal taşınımında performansının incelenmesi açısından pomza içermeyen PVDF-co-HFP temelli membran ile de aynı performans deneyleri benzer prosedürle Cr(VI) taşınımı üzerinden karşılaştırma yapabilmek açısından yapılmıştır ve incelenmiştir. Karşılaştırılacak olan %14,29 (w/w) ekstraktant, %14,29 (w/w) ve plastikleştirici türü olarak B2EHA kullanılarak hazırlanan PİM'nin kalınlığı 57,91±2 µm olarak ölçülmüştür. Çalışma sonucunda elde edilen %E , %S ve %M değerleri Tablo 4.11'de verilmiştir. Aynı zamanda pomza içermeyen membranların tekrar kullanımda gösterdiği performansı ifade eden sonuçlar Şekil 4.28'de grafiksel olarak da ifade edilmiştir. Elde edilen sonuçlar çerçevesinde Cr(VI) ekstraksiyon ve sıyırması için birinci ve yedinci döngüler arasında yaklaşık sırasıyla %7 ve %5'lik bir kaybın olduğu gözlenmiştir. Membranın doygunluğa ulaşması için ise yaklaşık olarak %2'lik yani yaklaşık 2 mg/L Cr(VI)'ya ihtiyacı olduğu yine buradan belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar çerçevesinde optimize edilen PİM prosesinin sürekli kullanımda üstün bir performans gösterdiği, buna karşın PİAKM ile karşılaştırıldığında ekstraksiyonunun daha düşük sıyırmanın ise daha yüksek verimlerle gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Tablo 4.11 Optimum şartlarda PVDF-co-HFP bazlı PİM taşınım stabilitesinin belirlenmesi

Döngü sayısı	%M	%E	%S
1	2,86	96,19	93,33
2	2,29	95,24	92,95
3	1,89	94,29	92,39
4	1,39	93,33	91,94
5	1,91	92,38	90,48
6	1,88	91,43	89,55
7	0,95	89,52	88,57



Şekil 4.28 Optimum şartlarda PVDF-co-HFP bazlı PİM taşınım stabilitesinin belirlenmesi

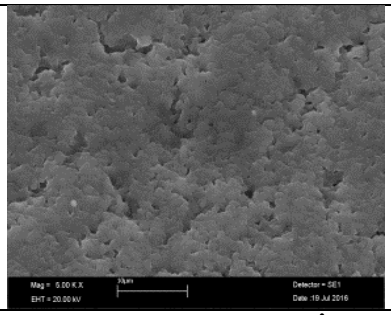
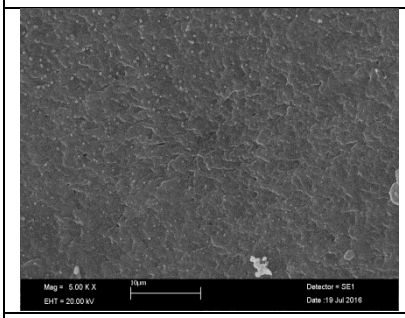
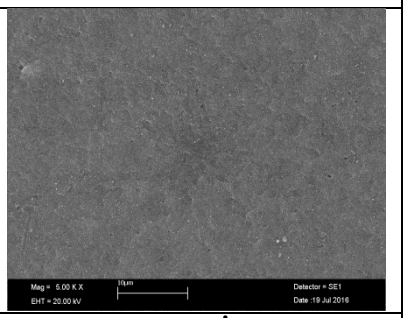
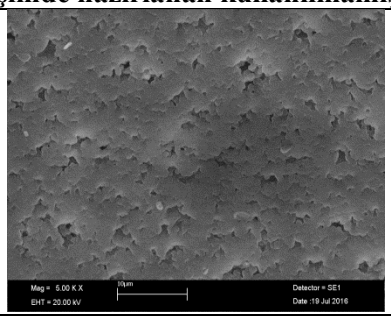
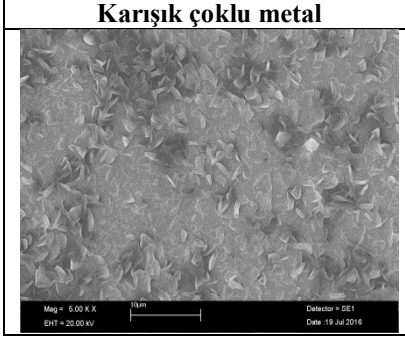
4.3 PİAKM' lerin SEM-EDX, AFM ve Temas Açısı Ölçümü ile Yüzey ve Morfolojik Karakterizasyonu

Çalışma kapsamında sabit olan sulu faz özelliklerine karşı en yüksek Cr(VI) taşınım değerlerinin elde edildiği PİAKM bileşim oran ve türlerinin tespiti ve optimizasyou Çalışmanın temel amacı olarak belirlenmiştir. Bu amaçla PVDF-co-HFP bazlı pomza içeren PİAKM'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) taşınımı baz alınarak optimize edilmiştir.

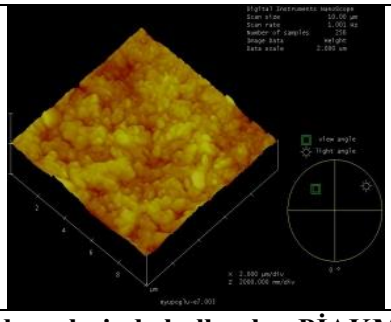
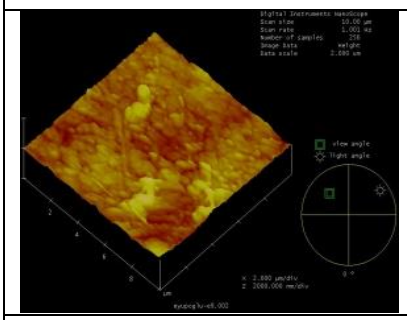
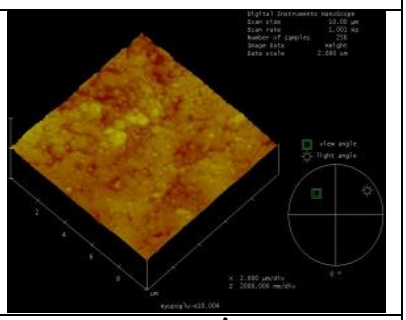
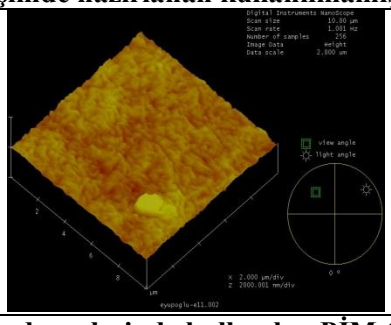
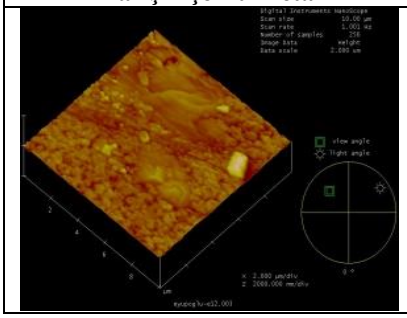
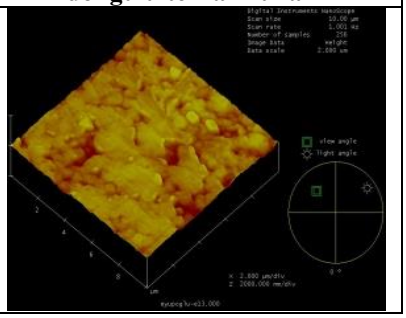
Optimum bileşenlerle hazırlanan PİAKM'lerin morfolojik ve yüzey özelliklerinin, membranda pomza kullanılmadan hazırlanan PİM'lere karşı nasıl farklılıklar ve özellikler kazandığını karşılaştırabilmek için her iki tür membran da incelendi. Bahsedilen incelemeler SEM-EDX, AFM görüntüleme ve temas açısı ölçümleri ile gerçekleştirilmiştir.

Yapılan çalışmalara kapsamında optimum bileşen oranlarında hazırlanan membranlar, Cr(VI) taşınım proseslerinde kullanılmış ve kullanılmamış olan membranların SEM, AFM mikro fotoğrafları ve temas açısı ölçümü sonuçları sırasıyla Tablo 4.12, 4.13, 4.14 ve 4.15'de verilmiştir. SEM mikro fotoğraflar incelendiğinde; Cr(VI) taşınımında kullanılan membran yapısındaki gözeneklerin belirgin bir şekilde gözlenebilmesine rağmen taşınım sürecinde kullanıldıktan sonra membranların daha pürüzsüz ve düz bir yapı haline geldikleri ve gözeneklerin belirgin bir biçimde gözden kaybolduğu görülmektedir. Görülen değişiklikler taşınım sürecinde membran içerisinde kullanılan İS bazlı ektraktant ile Cr(VI) arasında oluşan kompleks molekülünün (iyon çifti veya adduct) membran gözeneklerinde birikerek gözenekleri doldurduğu düşünülebilir. Aynı zamanda membranlara ait fotoğraflarla ve AFM paternlerinde bu farklılıklar doğrulanmıştır. AFM paternleri baz alındığında, membranların yüzey morforlojilerinin Cr(VI) taşınımı sonrasında daha pürüzsüz bir hal aldığı ve tepe ve çukur bölgelerin azaldığı görülmektedir. Aynı durum temas açıları yönünden incelendiğinde ise; metal taşınımında kullanılan membranların temas açılarının daha hidrofobik olma yönünde (90^0'ye yaklaşma) değiştiği gözlenmektedir. Membranlar üzerinde yapılan bir diğer inceleme ise pomzanın varlığı veya yokluğunda membran yüzey özelliklerinin nasıl değiştiğidir. SEM mikro fotoğrafları incelendiğinde pomza içermeyen PİM'lerin yüzeylerinin daha pürüzsüz ve gözenek dağılımının daha homojen olduğu gözlenmektedir. PİM bileşimine pomzanın eklenmesi ile AFM paternlerindeki yüzey morfolojilerinin belirgin şekilde değiştiği gözlenmektedir. Bununla beraber yapıya pomzanın eklenmesi ile en önemli değişik temas açısı ölçümlerinde gözlenmiştir. Pomza ihtiva edilmeyen PİM'lerin ölçülen temas açısı değeri $66{,}98^0$ olarak belirlenirken membrana pomzanın eklenmesi ile elde edilen PİAKM'nın hidrofilikliğinin arttığı ve buna istinaden temas açısı değerinin neredeyse ölçülemeyecek kadar küçüldüğü belirlenmiştir.

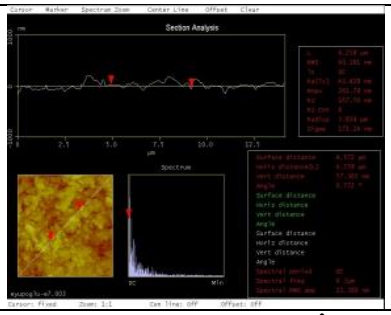
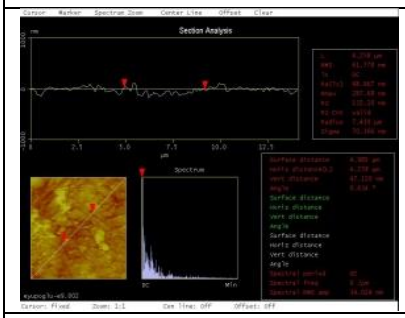
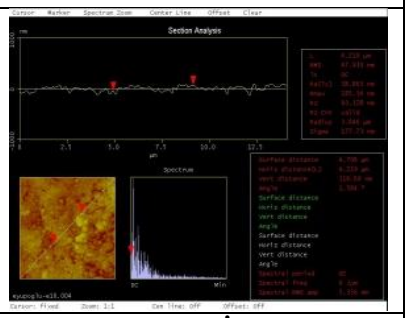
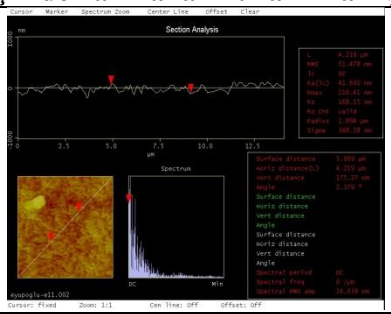
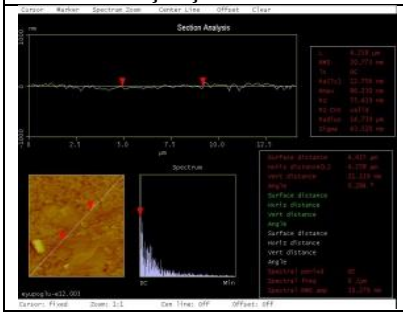
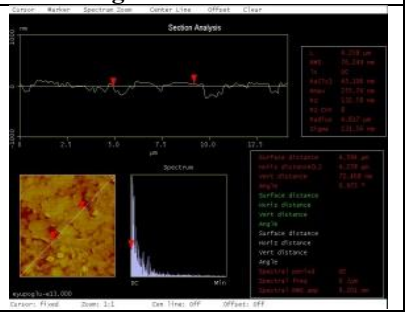
Tablo 4.12 Optimum şartlarda Cr(VI) taşınımında kullanılan PİAKM ve PİM'lerin SEM mikro fotografları

<table>
<tr><th colspan="2">Optimum bileşimde hazırlanan kullanılmamış PİAKM (5000X)</th></tr>
<tr><td colspan="2"></td></tr>
<tr><th colspan="2">Taşınım deneylerinde kullanılan PİAKM (5000X)</th></tr>
<tr><th>Karışık çoklu metal</th><th>7 döngülü tekrar kullanım</th></tr>
<tr><td></td><td></td></tr>
<tr><th colspan="2">Optimum bileşimde hazırlanan kullanılmamış PİM (5000X)</th></tr>
<tr><td colspan="2"></td></tr>
<tr><th colspan="2">Taşınım deneylerinde kullanılan PİM (5000X)</th></tr>
<tr><th>Karışık çoklu metal</th><th>7 döngülü tekrar kullanım</th></tr>
<tr><td></td><td></td></tr>
</table>

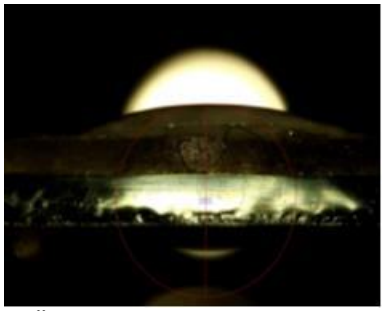
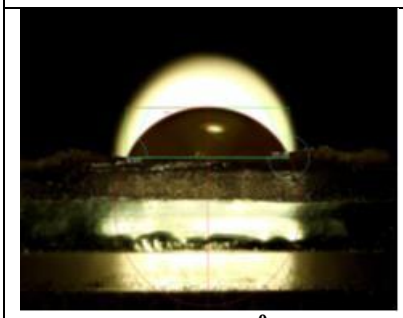
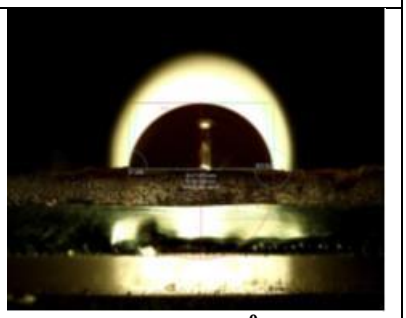
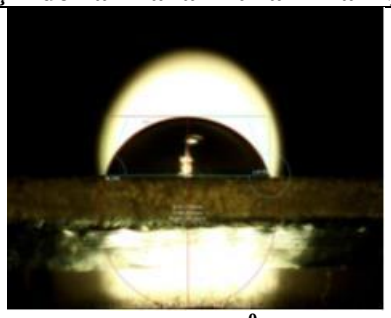
Tablo 4.13 Optimum şartlarda Cr(VI) taşınımında kullanılan PİAKM ve PİM'lerin AFM mikro fotografları

<table>
<tr><th colspan="2">Optimum bileşimde hazırlanan kullanılmamış PİAKM (5000X)</th></tr>
<tr><td colspan="2"></td></tr>
<tr><th colspan="2">Taşınım deneylerinde kullanılan PİAKM (5000X)</th></tr>
<tr><th>Karışık çoklu metal</th><th>7 döngülü tekrar kullanım</th></tr>
<tr><td></td><td></td></tr>
<tr><th colspan="2">Optimum bileşimde hazırlanan kullanılmamış PİM (5000X)</th></tr>
<tr><td colspan="2"></td></tr>
<tr><th colspan="2">Taşınım deneylerinde kullanılan PİM (5000X)</th></tr>
<tr><th>Karışık çoklu metal</th><th>7 döngülü tekrar kullanım</th></tr>
<tr><td></td><td></td></tr>
</table>

Tablo 4.14 Optimum şartlarda Cr(VI) taşınımında kullanılan PİAKM ve PİM'lerin AFM mikro fotografları pürüzlülük paternleri

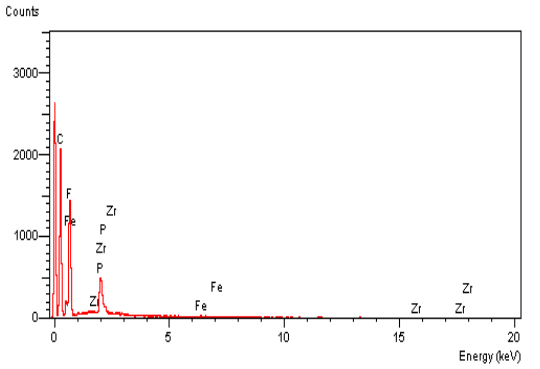
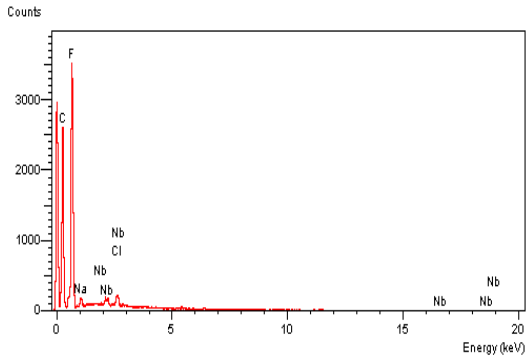
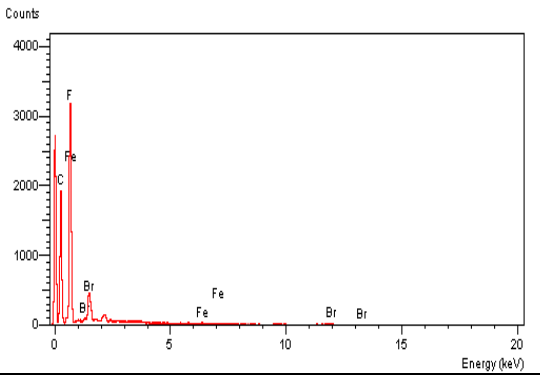
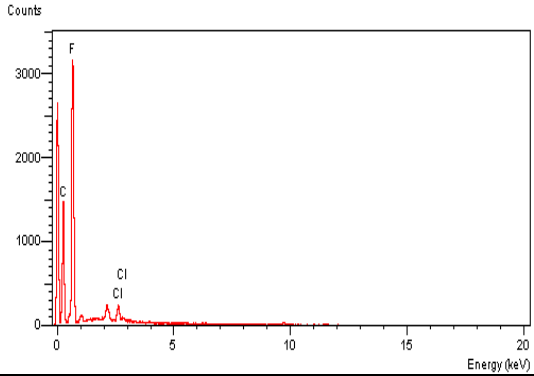
Optimum bileşimde hazırlanan kullanılmamış PİAKM (5000X)	
	
Taşınım deneylerinde kullanılan PİAKM (5000X)	
Karışık çoklu metal	**7 döngülü tekrar kullanım**
	
Optimum bileşimde hazırlanan kullanılmamış PİM (5000X)	
	
Taşınım deneylerinde kullanılan PİM (5000X)	
Karışık çoklu metal	**7 döngülü tekrar kullanım**
	

Tablo 4.15 Optimum şartlarda Cr(VI) taşınımında kullanılan PİAKM ve PİM'lerin temas açısı ölçümlerine ait fotoğraflar.

<table>
<tr><th colspan="2">Optimum bileşimde hazırlanan kullanılmamış PİAKM (5000X)</th></tr>
<tr><td colspan="2">
Θ Ölçülemeyecek kadar küçük</td></tr>
<tr><th colspan="2">Taşınım deneylerinde kullanılan PİAKM (5000X)</th></tr>
<tr><th>Karışık çoklu metal</th><th>7 döngülü tekrar kullanım</th></tr>
<tr><td>
Θ=62,21^0</td><td>
Θ= 81,50^0</td></tr>
<tr><th colspan="2">Optimum bileşimde hazırlanan kullanılmamış PİM (5000X)</th></tr>
<tr><td colspan="2">
Θ= 66,98^0</td></tr>
<tr><th colspan="2">Taşınım deneylerinde kullanılan PİM (5000X)</th></tr>
<tr><th>Karışık çoklu metal</th><th>7 döngülü tekrar kullanım</th></tr>
<tr><td>
Θ= 67,78^0</td><td>
Θ= 68,47^0</td></tr>
</table>

Yüzeyin elementel özelliklerinin incelenmesi SEM görüntülerine ek olarak alınan EDX paternleri ile analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.16'da verilmiştir. EDX paternleri incelendiğinde Cr(VI) taşınımında kullanılan temiz membranların 2,5 keV civarında gözlenen piklerin Cr(VI) taşınımından sonra alınan EDX paternlerinde kaybolduğu gözlenmiştir. Bu pikin yerine EDX paternlerinde 2,5-3,0 keV aralığında iki eşit pik gözlenmiştir. Literatürde bu piklerin Cr ve Cl elementlerine ait olduğu tespit edilmiştir (Hung, Tawfik et al. 2009, Li, Liu et al. 2014). Ayrıca proses kullanımından önce analizi yapılan membranlar da ekstraktant yapısında bulunan Br elementi kullanımdan sonra Cr ile yaptığı kompleks sonucu kullanılan membran analizlerinde yerini pikler kaybolarak Cr piklerine bırakmıştır Aynı zamanda elde edilen bu sonuç membranlarda Cr(VI) tutunduğunun da bir göstergesi olarak kabul edilebilir.

Tablo 4.16 Optimum şartlarda hazırlanan membralara ait EDX paternleri

PİM temiz Cr(V) taşınımında kullanılmadan önce	**PİM Cr(V) taşınımında kullanıldıktan sonra**
	
PİAKM temiz Cr(V) taşınımında kullanılmadan önce	**PİAKM Cr(V) taşınımında kullanıldıktan sonra**
	

5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmalarda, dünyadaki rezervinin %45'i ülkemizde bulunan pomza minerali polimerik membran yapımında kompozit madde olarak kullanılmıştır. Membran optimum bileşenlerini belirleme çalışmaları prosesden membran ile Cr(VI) taşınımı performansı incelenerek gerçekleştirilmiştir. HCl^-'li sulu çözelti ortamından Cr(VI)'nın taşınımı üzerine etkisi; imidazolyum tuzlarının, ekstraktant ve pomzanın kompozit bileşen olarak kullanıldığı PİAKM'ler ile incelenmiştir. Tüm bu çalışmalar sonucu elde edilen bazı önemli sonuçlar aşağıda tartışılmış ve çalışmadan elde edilen sonuçlara dair öneriler verilmiştir.

Farklı türde kullanılan plastikleştiricinin membran morfolojisinde değişiklik gösterdiği ve buna bağlı olarak da membrandan madde taşınımında önemli bir rolünün olduğu bilinmektedir. Plastikleştirici molekülleri polimer zincirlerinin arasına girerek polimer zincirlerinin birbirlerine olan uzaklığını artırır. Bu etkiyle beraber membranın daha elastik yapıda olmasını sağladığı ve gözenek yapıları üzerinde etkili olduğu bilinmektedir (Wionczyk, aw Apostoluk et al. 2001, Kozlowski and Walkowiak 2004). Gözeneklerin artması çoğu zaman difüzyon hızının artmasına olanak sağlar. Fakat plastikleştiricinin rolüne taşınım mekanizması açısından bakıldığında; ekstrakte olan türlerin membran fazda çözünürlüğünün ve bu türlerin membran fazda hareket kabiliyetinin artması açısından etki ettiği söylenebilir (Nghiem, Mornane et al. 2006). Bununla birlikte plastikleştiricinin polimerik membranlarda her zaman aynı etkiyi göstermediği bilinmektedir. Plastikleştiricilerin ve bileşenlerin bazı farklı türlerine göre membranların kalınlıklarında artma meydana gelir ve dolayısıyla ekstrakte edilecek maddenin taşınımı sırasında alacağı yol uzamış olur (Kebiche-Senhadji, Tingry et al. 2010). Böylece P ve J_0 değerleri doğrudan etkilenmiş olur (Almeida, Cattrall et al. 2012, St John, Cattrall et al. 2012, Almeida, Silva et al. 2015). Yapılan çalışma kapsamında da benzer sonuçları elde etmemizle beraber kullanılan diğer plastikleştiricilere göre daha ucuz olan B2EHA kodlu bir adipat türevi olan plastikleştiricinin pomza katkılı PİAKM ile uyumlu olması ve membranın üretim maliyetine olumlu yönde etki edeceği görülmektedir.

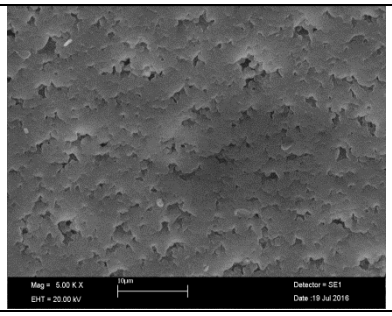
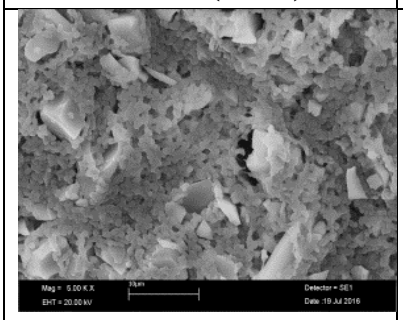
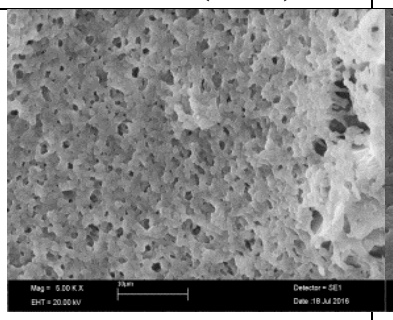
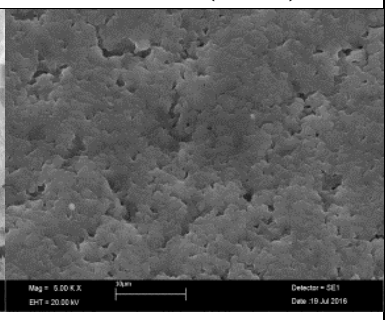
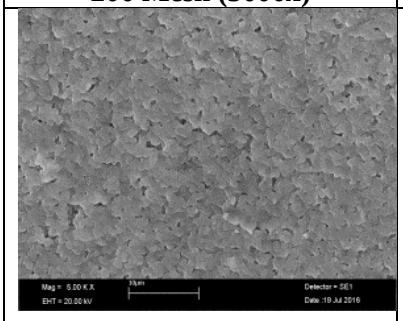
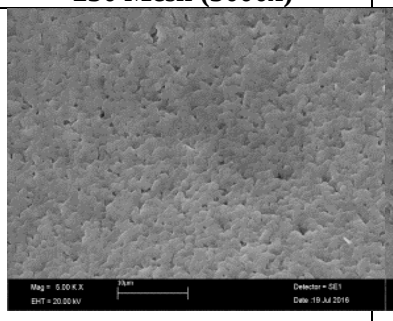
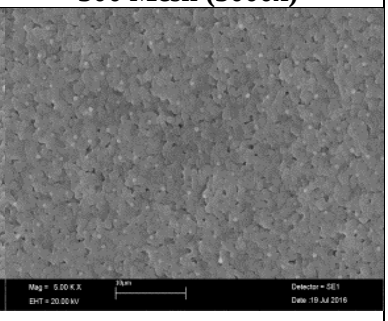
Kullanılan bir diğer önemli bileşen ise PİAKM'lerin bileşiminde kullanılan ekstraktant maddedir. Çalışmamızda ekstraktant madde olarak imidazolyum tuzu türevi bir İS kullanıldı. Kullanılan İS biyobozunurluk özellikliğine sahiptir. Bu özelliği ile hazırlanan PİAKM'nin de ticari ve biyobozunur olmayan ekstraktantlar ile hazırlanan membranlara göre daha çevre ile dostu bir çalışma yapılması amaçlanmıştır. PİM bazlı proseslerde taşınması istenen madde başına düşen taşıyıcı miktarının azalması yani ekstraktantın bağlama kapasitesinin yüksek olması da bir diğer önemli husustur. Membran taşıyıcı kapasitesi açısından doygunluğa ulaştıktan sonra taşıyıcının fazlası membranın viskozitesini arttırır (Kavitha and Palanivelu 2012). Bu da besleme fazından sıyırma fazına membran içerisinden madde taşınımının azalmasına sebep olmaktadır (Saf, Alpaydin et al. 2011). Gerçekleştirdiğimiz çalışma kapsamında oransal olara daha az ekstraktant kullanımı ile yüksek Cr(VI) taşınım verimleri elde edilmiştir. Böylece geliştirilen proses ile düşük kimyasal madde tüketimi ile çevre kirliliğini azaltıcı yönde de katkı sağlandığı söylenebilir.

Daha öncede değindiğimiz gibi, çalışmanın asıl amacı ülkemizde bolca bulunan pomza mineraline yeni ve ekonomik değeri daha yüksek bir kullanım alanı geliştirmektir. Pomzanın ucuz ve doğal bir malzeme olması dolayısı ile pomzanın polimerik membran içerisinde az veya çok kullanılmasının ne çevre ne de maliyet üzerinde olumsuz bir etkisi olmayacağı açıktır. Böylece pomzanın fiziksel yapısındaki gözenekler ve adsorptif özelliği ile hem metal iyonu adsorpsiyonunu artıracağı hem de PİAKM içerisindeki ekstraktantın yapıdan uzaklaşmasını engellediği yapılan deneysel çalışmalarda görülmüştür. Ayrıca pomza membrana fiziksel bir destekte bulunmuş böylece endüstriyel proseslerde yüksek performanslı kullanımı sağlanabilecektir.

Pomza tanecik boyutu parametresi irdelendiğinde 150 mesh boyutlu pomzanın enhem homojen hem de daha etkin Cr(VI) taşınımı sağladığı gözlenmiştir. Tablo 5.1'de değişen pomza tanecik boyutunda hazırlanan PİAKM'lere ait SEM mikro fotoğrafları verilmiştir. Özellikle daha büyük tanecik boyutlarındaki pomza ile hazırlanan PİAKM'lerin heterojen yüzey özellikleri gösterdiği ve tanecik büyüklüğü küçüldükçe membranların daha homojen yüzey özellikleri sergiledikleri tespit edilmiştir. Ancak daha küçük tanecik boyutlu pomza ile hazırlanan PİAKM'lerde Cr(VI) taşınımının

düştüğü gözlenmiştir. Bu durum membran yoğunluğunun artması ve birim membran hacmindeki pomza miktarının artmasına paralel pomzanın adsorptif özelliğinin daha baskın olmasına yol açtığı belirlenmiştir. Bu nedenle orta tanecik boyutlarında pomza kullanımının uygunluğu deneysel veriler ile de doğrulanmıştır.

Tablo 5.1 Pomza tanecik boyutu ile PİAKM yüzeyindeki değişimler

<table>
<tr><th colspan="3">PVDF-co-HFP + plastikleştirici+1,3-didodesil imidazolyum bromür</th></tr>
<tr><td colspan="3"></td></tr>
<tr><th colspan="3">Farklı mesh boyutlarında pomza kullanılarak elde edilen PİAKM’ler</th></tr>
<tr><th>50 Mesh (5000x)</th><th>100 Mesh (5000x)</th><th>150 Mesh (5000x)</th></tr>
<tr><td></td><td></td><td></td></tr>
<tr><th>200 Mesh (5000x)</th><th>250 Mesh (5000x)</th><th>300 Mesh (5000x)</th></tr>
<tr><td></td><td></td><td></td></tr>
</table>

Optimum bileşenli PİAKM’ler ile yapılan, kapasite, stabilite Cr(VI) iyonuna karşı seçicilik çalışmalarında elde edilen sonuçlar çerçevesinde, geliştirilen prosesin stabil, yüksek verim ile kapasitesinin artırılabilir ve oldukça seçici olduğu tespit edilmiştir. Ayırma faktörleri aşağıdaki eşitlik (5.1) ile hesaplanmış Tablo 5.2’de verilmiştir.

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

Tablo 5.2 Optimum şartlarda ayırma faktörleri.

PARAMETRE	**Cr(V)**	**Fe(III)**	**V(V)**	**Ni(II)**	**Cu(II)**	**Zn(II)**	**Cd(II)**	**Ti(IV)**
P (m/s)	2,63 x10^{-06}	1,45 x10^{-07}	5,15 x10^{-08}	4,05 x10^{-08}	9,51 x10^{-08}	1,02 x10^{-08}	1,02 x10^{-08}	1,02 x10^{-07}
J_0mol/sm^2	1,26 x10^{-06}	6,49 x10^{-08}	2,18 x10^{-08}	1,73 x10^{-08}	3,74 x10^{-08}	3,90 x10^{-08}	2,27 x10^{-09}	2,27 x10^{-08}
Ayırma Faktörleri, (SF)								
$SF_{Cr(VI)/Fe(III)}$	**$SF_{Cr(VI)/V(V)}$**	**$SF_{Cr(VI)/Ni(II)}$**	**$SF_{Cr(VI)/Cu(II)}$**	**$SF_{Cr(VI)/Zn(II)}$**	**$SF_{Cr(VI)/Cd(II)}$**	**$SF_{Cr(VI)/Ti(IV)}$**		
19,5	57,9	73,3	33,8	32,5	557,7	55,8		

Gözlemlenen bulgular arasında PİAKM'lerin hidrofilik-hidrofobik dengesinin pomza kullanımı ile doğrudan değişmesi önemli bir özelliktir. Pomza ihtiva edilmeyen PİM'lerde temas açısı ölçülebilir seviyelerde iken bu değer pomzanın eklendiği PİAKM'lerde net bir şekilde azalmaktadır. Bu duruma pomzanın gözenekli yapısındaki kapilerlerin ve moleküler yapısındaki SiO_2 gibi hidrofilik bileşenlerin sebep olduğu söylenebilir.

Çalışma kapsamında nihai olarak geliştirilen ve optimize edilen membran prosesi hem fiziksel hem de kimyasal açılardan karakterize edilmiş ve Cr(VI)'nın sulu çözelti ortamlarından seçici olarak ayrılması ve giderilmesinde kullanılmıştır. Pomzanın ileriteknoloji ürünü ve prosesleri olarak kabul edilen membran proseslerinde kullanımlarına dönük yeni bir kapı aralanmıştır. 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 önerilebilir.

KAYNAKLAR

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

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

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

Alpaydin, S., A. Ö. Saf, S. Bozkurt and A. Sirit (2011). "Kinetic study on removal of toxic metal Cr(VI) through a bulk liquid membrane containing p-tert-butylcalix[4]arene derivative." Desalination **275**(1-3): 166-171.

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

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

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

Aslanov, L. A. (2011). "Ionic liquids: Liquid structure." Journal of Molecular Liquids **162**(3): 101-104.

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

Ay, O. (2014). KROM ZENGİNLEŞTİRME TESİSİ PERFORMANSININ ARTTIRILMASININ ARAŞTIRILMASI, ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ.

Baba, Y., F. Kubota, M. Goto, R. W. Cattrall and 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.

Baczyńska, M., M. Regel-Rosocka, M. Nowicki and M. Wiśniewski (2015). "Effect of the structure of polymer inclusion membranes on zn(II) transport from chloride aqueous solutions." Journal of Applied Polymer Science **132**(30).

Bag, S., T. Vora, R. Ghatak, I. Nilufer, D. D'Mello, L. Pereira, J. Pereira, C. Cutinho and 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.

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

Bal, M. (2006). Seyreltik sulu çözeltilerden destekli sıvı membran prosesi ile bakırın ekstraksiyonu. Yüksek lisans tezi, Sakarya Üniversitesi.

Baytak, S. and A. R. Türker (2009). "Determination of chromium, cadmium and manganese in water and fish samples after preconcentration using Penicillium digitatum immobilized on pumice stone." CLEAN–Soil, Air, Water **37**(4-5): 314-318.

Benek, V. (2015). VAN BÖLGESĠNDEKĠ DOĞAL POMZA TAĢININ BAZI AĞIR METALLERĠN ADSORPSĠYONUNDA KULLANILMASI, YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ.

Bülbül, M. S. (2015). GEÇİRGEN REAKTİF BARİYERLERDE SU SERTLİĞİ VE HÜMİK MADDELERİN PİRİT İLE KROM(VI) ARITIMINA ETKİSİ, ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ.

Chaudhury, S., A. Bhattacharyya and 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.

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 and 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 and J. de Gyves (2011). "Structural effects on metal ion migration across polymer inclusion membranes: Dependence of membrane properties and transport profiles on the weight and volume fractions of the components." Journal of Membrane Science **379**(1-2): 416-425.

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

Düğdü, E. (2013). İMİDAZOL İÇERİKLİ İYONİK SIVILARIN HAZIRLANMASI VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ. FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ, KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

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. Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.

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

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

Flory, P. J. (1953). Principles of polymer chemistry, Cornell University Press.

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

Galan, B., D. Castaneda and 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 and C. Fontàs (2015). "Development of a polymer inclusion membrane (PIM) for the preconcentration of antibiotics in environmental water samples." Journal of Membrane Science **492**: 32-39.

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

Gherasim, C.-V. and 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.

Gundert-Remy, U., C. Sonich-Mullin and 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. and H. Büyükgüngör (2006). "Liquid membranes in advanced treatment." Journal of Engineering and Natural Sciences.

He, D. S., S. X. Gu and 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. and N. N. Li (1981). "Modeling of Liquid Membrane Extraction." Abstracts of Papers of the American Chemical Society **182**(Aug): 95-Inde.

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

Hung, Y., H. Tawfik and D. Mahajan (2009). "Durability and characterization studies of polymer electrolyte membrane fuel cell's coated aluminum bipolar plates and membrane electrode assembly." Journal of Power Sources **186**(1): 123-127.

İnoğlu, Ö. (2014). Metal kaplama atıksularının fizikokimyasal arıtma yöntemleriyle arıtılması, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.

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

J Harrington, P. and 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.

KAGAYA, S., T. MAENO, K. ITO, M. GEMMEI-IDE, R. W. CATTRALL and S. D. KOLEV (2017). "Improvement of Chromium (VI) Extraction from Acidic Solutions Using a Poly (vinyl chloride)-based Polymer Inclusion Membrane with Aliquat 336 as the Carrier." Analytical Sciences **33**(5): 643-646.

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

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

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

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

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

Kılavuz, O. (2004). Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu Metal Madenler
Alt Komisyonu Krom Çalışma Grubu Raporu.

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

Koçal, İ. (2015). KİTOSAN MODİFİYELİ POMZA TAŞININ SULU ÇÖZELTİDEN ANTİMON UZAKLAŞTIRILMASI GİLEMİNDE KULLANILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ, GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ.

Kohno, Y. and H. Ohno (2012). "Ionic liquid/water mixtures: from hostility to conciliation." Chem Commun (Camb) **48**(57): 7119-7130.

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

Koseoglu, T. S. and K. Esengül (2012). "Kompozit Membranlar Kullanılarak Kırmızı Çamurdan Metallerin Geri Kazanılması." Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi **16**(2).

Kozlowski, C. A. and W. Walkowiak (2004). "Transport of Cr (VI), Zn (II), and Cd (II) Ions Across Polymer Inclusion Membranes with Tridecyl (pyridine) Oxide and Tri-n-Octylamine." Separation science and technology **39**(13): 3127-3141.

Kozlowski, C. A. and W. Walkowiak (2004). "Transport of Cr(VI), Zn(II), and Cd(II) Ions Across Polymer Inclusion Membranes with Tridecyl(pyridine) Oxide and Tri-n-Octylamine." Separation Science and Technology **39**(13): 3127-3141.

Köker, B. (2016). METAL İŞLEME ENDÜSTRİYEL ATIKSULARININ ARITILMASINDA MEMBRAN PROSESLERİN KULLANILABİLİRLİĞİ, CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ.

Kulkarni, P. S., L. C. Branco, J. G. Crespo, M. C. Nunes, A. Raymundo and 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.

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

Kutlu, T. (2012). POLİMERİK MEMBRANLAR KULLANILARAK BAZI METALLERİN SULU ÇÖZELTİLERDEN DESTEKLİ SIVI MEMBRAN TEKNİĞİ İLE AYRILMASI, PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ.

Langård, S. and M. Costa (2015). "Chromium." Elsevier: 717-742.

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

Li, R. J., L. F. Liu and F. L. Yang (2014). "Removal of aqueous Hg(II) and Cr(VI) using phytic acid doped polyaniline/cellulose acetate composite membrane." Journal of Hazardous Materials **280**: 20-30.

Mahanty, B., P. K. Mohapatra, D. R. Rant, D. K. Das, P. G. Behere, M. Afzal and 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 and R. G. Wuilloud (2010). "Emerging ionic liquid-based techniques for total-metal and metal-speciation analysis." TrAC Trends in Analytical Chemistry **29**(10): 1184-1201.

Meshitsuka, S., M. Ishizawa and 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.

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

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

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

Nawaz, R., K. Ali, N. Ali and 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 and S. Kolev (2006). "Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs)." Journal of Membrane Science **281**(1-2): 7-41.

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

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

Ozdemir, M. (2014). YENİ NESİL İYONİK SIVILARIN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, ÇÖZÜCÜ VE REAKTİF ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ, GAZİ ÜNİVERSİTESİ.

Oztürk, D. (2013). AĞRI DAĞI ETEĞİNDEN TOPLANAN POMZA ÖRNEKLERİ ÜZERİNE KURŞUN (II) ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ VE ORTAM KOŞULLARININ CYY (CEVAP YÜZEYİ YÖNTEMİ) İLE OPTİMİZASYONU, YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ.

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

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.

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

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. Doktora tezi, Selçuk Üniversitesi.

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 and M. Ersoz (2011). "Selective transport and removal of Cr(VI) through polymer inclusion membrane containing 5-(4-phenoxyphenyl)-6H-1,3,4-thiadiazin-2-amine as a carrier." Journal of Membrane Science **377**(1-2): 241-248.

Sahin, A. E. (2013). POMZA TAKVİYELİ POLİMER MATRİSLİ KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE EROZİF AŞINMA DAVRANIŞININ İNCELENMESİ, KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ.

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

Sepehr, M. N., A. Amrane, K. A. Karimaian, M. Zarrabi and 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.

SHOKOHI, R., H. Zolghadrnasab, G. Azarian and M. Mehdipour (2016). "CADMIUM REMOVAL BY USING PUMICE MODIFIED WITH IRON NANOPARTICLES FROM AQUEOUS SOLUTIONS." GLOBAL NEST JOURNAL **18**(2): 426-436.

Sonmez, E. (2006). METAL KAPLAMA SANAYİ ATIK SULARINDAN PERLİT MİNERALİ İLE TOPLAM KROM GİDERİMİNİN İNCELENMESİ, Sakarya Üniversitesi.

Sonmez, E., F. Sonmez, R. A. Kumbasar and V. Eyupoglu (2012). "Synergistic and selective extraction of Cd2+ from acidic solution containing Cd2+, Co2+, Ni2+ by triisooctylamine (TIOA) and tributyl phosphate (TBP)." Journal of Industrial and Engineering Chemistry **18**(4): 1286-1292.

Srivastava, N. K. and C. B. Majumder (2008). "Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial wastewater." Journal of Hazardous Materials **151**(1): 1-8.

St John, A. M., R. W. Cattrall and S. D. Kolev (2012). "Transport and separation of uranium(VI) by a polymer inclusion membrane based on di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid." Journal of Membrane Science **409-410**: 242-250.

Sugiura, M. (1992). "Effect of polyoxyethylene n-alkyl ethers on carrier-mediated transport of lanthanide ions through cellulose triacetate membranes." Separation science and technology **27**(2): 269-276.

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

Taşkın, V. (2016). BİTLİS POMZASI İLE KENDİLİĞİNDEN YERLEŞEN HAFİF BETON TASARIMI VE ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI, BİTLİS EREN ÜNİVERSİTESİ.

Tiwari, A., M. R. Alenezi and S. C. Jun (2016). Advanced composite materials. Salem, Massachusetts

Hoboken, New Jersey, Scrivener Publishing ;

John Wiley & Sons Inc.

Turan-Ayyıldız, N. (2006). SULARDA BULUNAN SİYANÜRÜN EMÜLSİYON SIVI MEMBRAN TEKNİĞİ KULLANILARAK GİDERİMİ, ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ.

Türkay-Yılmaz, H. (2016). TEKSTİL ATIKSULARININ NANOFİLTRASYON MEMBRANI İLE ARITIMI SONUCU OLUŞAN KONSANTRENİN ANAEROBİK ARITILABİLİRLİĞİ VE MOLEKÜLER AĞIRLIK DAĞILIMININ İNCELENMESİ, YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ.

Türkmenoglu, A. (2016). İYONİK SIVILARIN BUTİRİK ASİTİN SULU ÇÖZELTİLERİNDEN GERİ KAZANILMASINDA KULLANILMASI, ĠSTANBUL ÜNĠVERSĠTESĠ.

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

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

Wionczyk, B., W. aw Apostoluk and 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 and 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 and 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.

Yavuz, M., F. Gode, E. Pehlivan, S. Ozmert and Y. Sharma (2008). "An economic removal of Cu2+ and Cr3+ on the new adsorbents: Pumice and polyacrylonitrile/pumice composite." Chemical Engineering Journal **137**(3): 453-461.

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

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

Zawierucha, I., C. Kozlowski and 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.

Zeng, C. J., Y. Lin, N. Zhou, J. T. Zheng and W. Zhang (2012). "Room temperature ionic liquids enhanced the speciation of Cr(VI) and Cr(III) by hollow fiber liquid phase microextraction combined with flame atomic absorption spectrometry." Journal of Hazardous Materials **237**: 365-370.

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

Zhang, Z., D. Liba, L. Alvarado and 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.

Zolfigol, M. A., A. Khazaei, A. R. Moosavi-Zare, A. Zare, Z. Asgari, V. Khakyzadeh and A. Hasaninejad (2013). "Design of ionic liquid 1,3-disulfonic acid imidazolium hydrogen

sulfate as a dual-catalyst for the one-pot multi-component synthesis of 1,2,4,5-tetrasubstituted imidazoles." Journal of Industrial and Engineering Chemistry **19**(3): 721-726.

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

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı	: Muharrem Ekrem KOÇ
Doğum Yeri	: Karabük
Doğum Tarihi	: 12.11.1991
Medeni Hali	: Evli
Yabancı Dili	: İngilizce
Adres	:100.Yıl mah. Gündüz sitesi A blok Daire 5 Merkez/KARABÜK
Tel	: +90543 732 31 17
E-posta	: m.ekremkoc@hotmail.com

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Karabük Anadolu Ticaret Meslek Lisesi

Lisans : Çankırı Karatekin Üniversitesi, Kimya 2010 - 2014

Yüksek Lisans (tezsiz) : Yeniyüzyıl Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İş Sağlığı ve Güvenliği 2016-2017