T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

p-tert-BUTİL KALİKS[4]AREN TÜREVİ İLE SIVI MEMBRANDA BAZI METAL İYONLARIN TRANSPORT KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

Erkan Usanmaz

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ORTAÖĞRETİM FEN VE MATEMATİK
ALANLAR EĞİTİMİ ANABİLİM DALI
(KİMYA ÖĞRETMENLİĞİ PROGRAMI)

Konya–2007

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

p-tert-BUTİL KALİKS[4]AREN TÜREVİ İLE SIVI MEMBRANDA BAZI METAL İYONLARIN TRANSPORT KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

Erkan Usanmaz

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ORTAÖĞRETİM FEN VE MATEMATİK
ALANLAR EĞİTİMİ ANABİLİM DALI
(KİMYA ÖĞRETMENLİĞİ PROGRAMI)

Bu tez 06/09/2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

Prof.Dr. Tevfik ATALAY	**Yrd. Doç. Dr. Emine Güler AKGEMCİ**
(Üye)	**(Üye)**

Yrd. Doç. Dr. Sabri ALPAYDIN
(Danışman)

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

p-tert-BUTİL KALİKS[4]AREN TÜREVİ İLE SIVI MEMBRANDA BAZI METAL İYONLARIN TRANSPORT KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

Erkan Usanmaz

Selçuk Üniversitesi
Ortaöğretim Fen ve Matematik Alanlar Eğitimi Anabilim Dalı
(Kimya Öğretmenliği Programı)

Danışman
Yrd. Doç. Dr. Sabri ALPAYDIN
2007, 59 sayfa

Jüri
Prof.Dr. Tevfik ATALAY
Yrd. Doç. Dr. Emine Güler AKGEMCİ
Yrd. Doç. Dr. Sabri ALPAYDIN

Bu çalışmada alkali ve toprak alkali metal iyonlarının kolaylaştırılmış transportu, taşıyıcı olarak *p-tert*-butil kaliks[4]arenin morfolin amit türevinin kullanıldığı hacimli sıvı membranda incelenmiştir. Cs^+ ve Sr^{2+} iyonlarının transportu üzerine taşıyıcı (Ligand) konsantrasyonunun, çözücünün, karıştırma hızının ve sıcaklığın etkileri araştırılmıştır. Bu değişkenlerden herhangi birisinin etkisini incelemek için diğer değişkenler sabit tutulmuştur. Diğer metal iyonları için ise bütün çalışmalar optimum şartlarda (membran fazdaki ligand derişimi $5x10^{-4}$ M, çözücü CH_2Cl_2, karıştırma hızı 300 rpm) 298 K'de gerçekleştirilmiştir. Alkali ve toprak alkali metal pikratların konsantrasyon değişimi spektrofotometrik metotla izlenmiştir.

Cs^+ ve Sr^{2+} iyonlarının transportu üzerine kinetik parametreler (k_1, k_2, t_{max}, R_m^{max}, J_d^{max}, J_a^{max}), arayüz reaksiyonlarının iki ardışık tersinmez birinci mertebeden reaksiyonlar olduğu varsayılarak hesaplanmıştır. Hesaplanan parametreler, transport hızının, sıcaklık, taşıyıcı konsantrasyonu ve karıştırma hızının artırılmasıyla arttığını göstermiştir. Farklı çözücü sistemleri kullanıldığında transport hızının $CH_2Cl_2>CHCl_3>CCl_4$ ve metal iyonlarının transport hızının $Cs^+>Sr^{2+}>K^+>Na^+>Li^+>Ba^{2+}>Mg^{2+}>Ca^{2+}$ sırasında olduğu belirlenmiştir. Özellikle metal iyonu transportunun donör ve akseptör fazlar arasındaki derişim farkından kaynaklandığı belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Hacimli sıvı membran, kolaylaştırılmış transport, alkali metal iyonları, toprak alkali metal iyonları, transport kinetiği, kaliks[4]aren

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

THE INVESTIGATION OF TRANSPORT KINETIC OF SOME METAL IONS WITH *p-tert*-BUTHYL CALIX[4]ARENE DERIVATIVES AT LIQUID MEMBRANE

Erkan Usanmaz

Selcuk Universty
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Depertmant of Chemistry Education

Supervisor
Assis. Prof. Dr. Sabri ALPAYDIN
2007, 59 Page

Jury
Prof.Dr. Tevfik ATALAY
Yrd. Doç. Dr. Emine Güler AKGEMCİ
Yrd. Doç. Dr. Sabri ALPAYDIN

In this study facilitated transport of alkali and alkaline earth metal ions was investigated by bulk liquid membrane using *p-tert*-butyl calix[4]arene morpholino amide derivative as carrier. The effects of ligand concentration, pH, type of solvent, stirring rate and temperature have been investigated on transport of Cs^{+} ve Sr^{2+} ions. To investigate effect of one of these parameters, the others are accepted as fix. For other metal ions, all studies have been performed under optimum conditions (the ligand concentration: $5x10^{-4}$ M, solvent: CH_2Cl_2, stirring rate: 300 rpm) at 298 K. The concentration change of alkali and alkaline earth metal picrates have been observed by spectrofotometric method.

The kinetic parameters for transport of Cs^{+} and Sr^{2+} ions (k_1, k_2, t_{max}, R_m^{max}, J_d^{max}, J_a^{max}) were calculated for the interface reactions assuming that those reactions are two consecutive irreversible first order reactions. The calculated kinetic parameters have showed that transport rate increased with increasing temperature, carrier concentration and stirring rate. When different solvent systems were used, the efficiencies of transport rate were found to be in the following order $CH_2Cl_2>CHCl_3>CCl_4$ and $Cs^{+}>Sr^{2+}>K^{+}>Na^{+}>Li^{+}>Ba^{2+}>Mg^{2+}>Ca^{2+}$ for metal ions. Particularly, it has been determined that the transport of metal ion stems from concentration difference between the donor and the acceptor phases.

Keywords: Bulk liquid membrane, facilitated transport, alkali metal ions, alkaline earth metal ions, transport kinetics, calix[4]arene

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Ortaöğretim Fen ve Matematik Alanlar Eğitimi, Kimya Eğitimi Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Yrd. Doç. Dr. Sabri ALPAYDIN yönetiminde gerçekleştirilmiştir.

Yüksek lisans çalışmam boyunca her konuda, değerli yardımlarını benden esirgemeyen Sayın Yrd. Doç. Dr. Sabri ALPAYDIN hocama saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım esnasında kimyasal kinetik konularında yararlandığım değerli hocam Kimya Eğitimi Anabilim Dalı Başkanı Prof. Dr. Tevfik ATALAY'a ve çeşitli konularda yardımlarına başvurduğum S.Ü. Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Anabilim Dalı'nda görev yapan tüm hocalarıma, çalışma arkadaşlarıma ve araştırma görevlisi Ahmet Özgür SAF'a sonsuz teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmaya başladığım ilk günden bu yana her türlü fedakarlıkta bulunan aileme teşekkür ederim.

Erkan Usanmaz

Konya–2007

İÇİNDEKİLER

ÖZET i
ABSTRACT ii
ÖNSÖZ iii
İÇİNDEKİLER iv
ŞEKİLLER LİSTESİ vi
ÇİZELGELER LİSTESİ viii
1. **GİRİŞ** 1
1.1 Membran Türleri 2
1.1.1 Mikro gözenekli membranlar 2
1.1.2 Homojen membranlar 2
1.1.3 İyon değiştirici membranlar 3
1.1.4 Nanoteknolojiyle üretilmiş membranlar 3
1.1.5 Seramik ve metal membranlar 3
1.2 Membran Sistemleri 4
1.2.1 Mikrofiltrasyon 5
1.2.2 Ultrafiltrasyon 5
1.2.3 Ters osmoz 5
1.2.4 Nanofiltrasyon 6
1.2.5 Diyaliz 6
1.2.6 Elektrodiyaliz 7
1.2.7 Pervaporasyon 7
1.2.8 Buhar yayılması 7
1.2.9 Membran reaktörler 8
1.2.10 Yakıt hücreleri 8
1.2.11 Hibrid membran sistemleri 9
1.3 Sıvı Membranlar 9
1.3.1 Destekli sıvı membranlar 11

1.3.2 Emülsiyon sıvı membranlar 12
1.3.3 Hacimli sıvı membranlar 14
1.3.4 Sıvı Membran Sistemlerinde Kullanılan Organik Çözücünün Seçimi 16
1.3.5 Sıvı Membran Sistemlerinde Kullanılan Taşıyıcının Seçimi 17
1.3.6 Sıvı Membran Sistemlerinde Transport Mekanizmaları 21
2. **KAYNAK ARAŞTIRMASI** 24
2.1. Literatür özeti 24
3 **MATERYAL VE METOT** 29
3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler 29
3.2 Çözeltilerin Hazırlanması 29
3.3 Kullanılan Aletler 30
3.4 Hacimli Sıvı Membran Transport Çalışmaları 30
3.5 Kinetik İşlemler 31
3.6 Kalibrasyon ve Kinetik Parametrelerin Hesaplanması 37
4 **ÇALIŞMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA** 41
4.1 Cs^+ ve Sr^{2+} İyonlarının Transportuna Ligand Konsantrasyonunun Etkisi 42
4.2 Cs^+ ve Sr^{2+} İyonlarının Transportuna Çözücünün Etkisi 43
4.3 Cs^+ ve Sr^{2+} İyonlarının Transportuna Karıştırma Hızının Etkisi 44
4.4. Cs^+ ve Sr^{2+} İyonlarının Transportuna Sıcaklığın Etkisi 45
4.5 Seçicilik 47
5 **SONUÇ VE ÖNERİLER** 49
KAYNAKLAR 51

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1 Suni böbrek diyalizörü (Baker 2004) 6

Şekil 1.2 Proton değiştirici membranlı yakıt hücresi (Carrette ve ark. 2000) 8

Şekil 1.3 Sıvı membran sisteminin şematik olarak gösterimi.....10

Şekil 1.4 Destekli sıvı membran sistemlerinin şematik gösterimi.....11

Şekil 1.5 Emülsiyon sıvı membran sistemi.....13

Şekil 1.6 Emülsiyon sıvı membranda transport mekanizmalarının şematik gösterimi.....14

Şekil 1.7 Hacimli sıvı membran sistemleri: a) Schulmann köprüsü; b) Düz düşey ayırma duvarlı, c) Deney şişesi içinde deney şişesi tipi, d) Döner iç silindirli (Sahoo ve Dutta 2002) 15

Şekil 1.8 *p*-alkilkaliks[4]arenin host-guest türü kompleksleri.....18

Şekil 1.9 *p-tert*-Bütilkaliks[4]arenin konformasyonları 19

Şekil 1.10 Kaliks[4]aren ile toluen molekülünün kompleks yapısı 20

Şekil 1.11 Kaliks[4]arenin alkilamonyum türevinin kromat anyonu ile koleksleşmesi 20

Şekil 1.12 Basit transport mekanizması.....21

Şekil 1.13 (a) A türü membranda çözünmüyorsa tek yönlü, (b) A türü membranda çözünüyorsa ve (c) A türü membranda çözünmüyorsa çift yönlü kolaylaştırılmış transport mekanizması 22

Şekil 3.1 *p-tert*-butil kaliks[4]aren morfolin amit türevi 29

Şekil 3.2 Hacimli sıvı membran transport deneylerinde kullanılan deney düzeneği 30

Şekil 3.3 **A**rdışık reaksiyonlarda R_d, R_m, R_a'nın zamanla değişimi.....33

Şekil 3.4 Ardışık reaksiyonlarda $k_1 << k_2$ olması durumunda donör, membran ve akseptör fazlardaki metal pikrat konsantrasyonu değişimi 34

Şekil 3.5 Ardışık reaksiyonlarda $k_1 >> k_2$ olması durumunda donör, akseptör ve membran fazlardaki metal pikrat konsantrasyonu değişimi.....34

Şekil 3.6 Sr-pikrat için kalibrasyon grafiği.....38

Şekil 3.7 Sr-pikratın donör, membran ve akseptör R değerlerinin zamanla değişimi.....39

Şekil 3.8 Sr-pikrat için Arrhenius grafikleri.....40

Şekil 4.1 *p-tert*-butil kaliks[4]aren morfolin amit türevinin metal iyonlarıyla oluşturduğu kompleksin yapısı.....41

Şekil 4.2 Cs^+ ve Sr^{2+} transportuna ait farklı sıcaklıklardaki Arrhenius grafikleri....46

Şekil 5.1 Metal pikratların *p-tert*-butil kaliks[4]aren morfolin amit türevi ile transport mekanizması.....49

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge 1.1 Bazı hibrid membran sistemleri.....9

Çizelge 3.1 Farklı konsantrasyonlardaki Sr-pikrat için absorbans değerleri (λ=376 nm).....38

Çizelge 3.2 Donör ve akseptör fazlardan alınan numunelerin ölçülen absorbans ve hesaplanan Sr-pikrat konsantrasyonu değerleri 38

Çizelge 3.3 Belirli zaman aralıklarında ölçülen donör, akseptör ve membran fazlarındaki Sr-pikratın R_d, R_a ve R_m değerleri.....39

Çizelge 3.4 Sr-pikratın transportuna ait kinetik parametreler.....40

Çizelge 4.1 Farklı ligand konsantrasyonlarında Cs-pikratın transportu için elde edilen kinetik parametreler.....42

Çizelge 4.2 Farklı ligand konsantrasyonlarında Sr-pikratın transportu için elde edilen kinetik parametreler.....42

Çizelge 4.3 Farklı çözücü sistemlerinde Cs-pikratın transportu için elde edilen kinetik parametreler 43

Çizelge 4.4 Farklı çözücü sistemlerinde Sr-pikratın transportu için elde edilen kinetik parametreler 43

Çizelge 4.5 Farklı karıştırma hızlarında Cs-pikratın transportu için elde edilen kinetik parametreler 44

Çizelge 4.6 Farklı karıştırma hızlarında Sr-pikratın transportu için elde edilen kinetik parametreler 45

Çizelge 4.7 Farklı sıcaklıklarda Cs-pikratın transportu için elde edilen kinetik parametreler.....45

Çizelge 4.8 Farklı sıcaklıklarda Sr-pikratın transportu için elde edilen kinetik parametreler.....46

Çizelge 4.9 Farklı metal pikratların transportu için elde edilen kinetik parametreler.....47

1. GİRİŞ

Çevremiz büyük oranda kimyasal maddelerden oluşmaktadır. Bunların bir bölümü yaşamımızı sürdürmemiz için gerekli, bir bölümü ise yaşamımız için tehlikelidir. Birçok kimyasal çevrede doğal olarak bulunur. Ancak çevrede doğal olarak bulunmayan birçok kimyasal bileşik de vardır. Bu kimyasal bileşiklerin oluşumunda insanların katkısı çok büyüktür. İnsanların değişik amaçlarla oluşturduğu kimyasalların doğal ortama verilmesi, insan sağlığını ve varlığını tehlikeye düşürebilecek boyutlara ulaşabilmektedir. Kimyasal maddeler ortama verildikleri yerden aktif ve pasif hareketlerle havada, suda ve toprakta dağılırlar. Biyokimyasal veya kimyasal reaksiyonlarla dönüşüme uğrarlar. Bazı kimyasallar havada yukarı doğru yayılarak güneşten gelen ışınlar aracılığıyla parçalanırlar, bazıları ise yağmur damlacıkları içinde çözünerek onlarla birlikte toprağa dönerler. İklim koşulları, havadaki bu kirleticilerin toprağa ve dolayısı ile su kaynaklarına ulaşmasına sebep olur. Canlıların tükettikleri su kaynaklarına yakın yerlere ulaşan kirleticiler, kolaylıkla bu canlıların biyokimyasal süreçleri içerisinde yer alır ve değişmeksizin canlı dokularında birikirler. Bu da önemli sağlık sorunlarına yol açabilir.

Bu çalışmada, alkali ve toprak alkali metallerin çözelti ortamından, hacimli sıvı membran kullanılarak, transportuna ait kinetik parametreleri hesaplanmıştır.

Membran olayı doğada birçok yerde mevcuttur. Özellikle bitki ve hayvanlarda madde transportunun çoğu bu esasa göre gerçekleşmektedir. Membranların belirli maddeler için seçicilik göstermesi, diğerlerini reddetmesi yapay membranların kullanılabilirliğini gündeme getirmiştir (Izatt ve ark. 1984). Son yıllarda, verimliliklerinin ve ekonomik avantajlarının yüksek olması, değerli metallerin kazanımı, zehirli son ürünlerin ayrılması gibi bilim ve teknolojide getirdiği önemli avantajlar nedeniyle membran sistemlerinin kullanımı artmıştır.

Membran kullanımının genel olarak amacı; saflaştırma, derişikleştirme ve ayırmadır. Membran sistemleri, destilasyon, adsorpsiyon, ekstraksiyon gibi geleneksel ayırma tekniklerine alternatif olarak ayırma teknolojisinde önemli bir yer edinmiştir. Geleneksel ayırma teknikleriyle yarışabilen veya onlarla birlikte

kullanılabilen membran sistemleri, genellikle düşük enerji gerektiren ayırma yöntemleridirler. Geleneksel ayırma işlemlerine göre; yüksek seçicilik, modülerlik gibi avantajları vardır. Bütün membran sistemlerinin temelinde ayırma aracı olarak bir membran kullanılır. Kullanılan membranın kalınlığı mikron seviyesinden birkaç milimetreye kadar değişebilir. Ayırma işlemi membranın hem kimyasal, hem de fiziksel yapısıyla belirlenmekte olup basınç, derişim, elektriksel potansiyel ve sıcaklık farkının biri veya bir kaçıyla oluşturulan itici kuvvetle gerçekleşmektedir. Kısaca membranlar, seçici bir şekilde ayırmanın ve transportunun gerçekleştirildiği sistemler olarak da tanımlanabilir.

1.1 Membran Türleri

Membran sistemlerinde kullanılan membran maddeleri çok farklı kimyasal yapıya sahip olmalarına rağmen mikro gözenekli, homojen, iyon değiştirici, asimetrik, nanoteknolojiyle üretilmiş, seramik, metal, sıvı membranlar, vb gruplara ayrılabilir.

1.1.1 Mikro gözenekli membranlar

Mikro gözenekli bir membran, yapısal ve fonksiyonel olarak geleneksel filtrelere benzemelerine rağmen, 0.01–10 μm çaplı küçük gözenek boyutlarıyla filtrelerden ayrılırlar (Cardew ve Le 1998, Baker 2004). Mikro gözenekli membranda ayırma işlemi, ayrılması istenen moleküllerin boyutları ve kullanılan membranın gözenek boyutuna bağlıdır (Cardew ve Le 1998, Pinto ve ark. 1999).

1.1.2 Homojen membranlar

Homojen membranlar yoğun membranlar olarak da tanımlanmaktadır. Homojen membranlarda transport, kimyasal türlerin membran içindeki çözünürlükleri ve difüzyonlarıyla ilgili bir durumdur. Membranın kimyasal yapısı, türü ve kalınlığı geçirgenliği belirleyen faktörlerdendir (Pinto ve ark. 1999). Yoğun

membranlar, membrandan geçmesi istenen maddenin basınç, derişim veya elektriksel potansiyel farkı gibi itici kuvvet altında difüzyonla transport olduğu yoğun bir filmden oluşur. Burada, ayırma işlemi, membrandan geçmesi istenen maddenin, membran içindeki difüzlenmesi ve çözünürlüğüyle belirlenen göreceli geçiş hızlarına bağlıdır. Birçok, gaz ayırma, pervaporasyon ve ters osmoz membranları yoğun membranlardır (Fried 2003, Cardew ve Le 1998).

1.1.3 İyon değiştirici membranlar

Bu tip membranlar yoğun veya mikro gözenekli olabilir, ancak çoğunlukla gözenek duvarları pozitif veya negatif yüklü iyonlar taşıyan çok ince mikro gözeneklere sahiptirler. Sabit yükün işaretine bağlı olarak anyonik ya da katyonik olarak adlandırılırlar. Ayırma işlemi çözeltideki iyonların yük ve derişiminden etkilenir. Yüklü membranlarla ayırma işlemi, membran yapısındaki sabit iyonlarla aynı yüke sahip iyonların dışarıda tutulmasıyla gerçekleştirilir.

1.1.4 Nanoteknolojiyle üretilmiş membranlar

Nanoteknolojiyle, 10 nm'den daha küçük boyutlarda son derece küçük gözeneklere sahip polikarbonat membranlar oluşturularak, biyolojik molekülleri içeren karışımların ayrılmasında kullanılabilecek filtreler elde edilir. Membranın her iki tarafındaki pH değiştirilerek gözenekler benzer boyutlu olsalar bile farklı proteinlere karşı "açık" veya "kapalı" olması sağlanabilmektedir.

1.1.5 Seramik ve metal membranlar

İnorganik membranlar mikro gözenekli veya gözeneksiz (yoğun) olabilirler. Mikro gözenekli inorganik membranlar amorf ve kristalin seramik membranları içermektedir. Yoğun inorganik membranlar polikristalin seramik veya metalden imal edilirler. Mikro gözenekli membranlar daima, gözenekli bir inorganik destek üzerine desteklenmiş ince bir film olarak hazırlanırlar. Bazı yoğun metalik membranlar da bu

şekilde hazırlanabilirler (Fried 2003, Xu 2005). Seramik membranlar, çözücü direnci ve ısıl kararlılığın gerekli olduğu ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon uygulamalarında; yoğun metal membranlar ise, özellikle paladyum membranlar, gaz karışımından hidrojenin ayrılmasında tercih edilmektedir (Cardew ve Le 1998, Baker 2004, Fried 2003).

1.2 Membran Sistemleri

Gelişimini tamamlamış ve endüstrileşmiş olan membran sistemleri mikrofiltrasyon, nanofiltrasyon, ters osmoz ve elektrodiyaliz'dir. Gaz ayırma, pervaporasyon, membran reaktör, proton değiştirici membran, membran destilasyonu ise ticari uygulamaları halen gelişimine devam eden membran sistemleridir. Bu sistemlerin, çoğu durumda oda sıcaklığında bile işletilebilmeleri, modüler bir yapıya sahip olmaları, hibrid sistemler şeklinde diğer ayırma sistemleriyle birlikte kullanılabilmeleri, ekonomik olmaları, kapasitelerinin kolaylıkla değiştirilebilmesi gibi önemli avantajları bulunmaktadır (Judd ve Jefferson 2003).

Membran sistemlerinin bazı endüstriyel uygulamaları:

- Meyve suyunun berraklaştırılması ve derişikleştirilmesi (Ters Osmoz)
- Endüstriyel atık suların arıtılması (Ters Osmoz)
- Deniz suyundan içme suyu eldesi (Ters Osmoz)
- Fermantasyon besiyerlerinin derişikleştirilmesi (Nanofiltrasyon)
- Su ve atık su işlemleri (Ultrafiltrasyon ve Mikrofiltrasyon)
- Protein üretiminde fermantasyon besiyerleri ve steril filtrasyondan primer hücre geri kazanımı (Mikrofiltrasyon)
- Substrattan bakteri ayırma, meyve suyu, bira, şarap berraklaştırma (Mikrofiltrasyon)
- Protein çözeltilerinin derişikleştirilmesi (Ultrafiltrasyon)
- Organik çözücülerin dehidrasyonu (Pervaporasyon ve Buhar Yayılması)
- Organik çözücülerin ayrılması (Pervaporasyon)
- Azeotropik karışımların ayrılması (Pervaporasyon)
- Kandan atık metabolitlerin uzaklaştırılması (Diyaliz)
- Sulu çözeltilerden iyonik yapıdaki değerli metallerin geri kazanımı ya da derişikleştirilmesi (Donnan Diyalizi)

- Denge limitli reaksiyonlarda dönüşümü arttırma, reaksiyon karışımından bir bileşeni kontrollü uzaklaştırma (Membran Reaktör)

1.2.1 Mikrofiltrasyon

Ayırma mekanizması boyut farkına dayanır. Mikrofiltrasyonda boyutu 0.1–20 μm'ye kadar olan moleküller membran tarafından tutulurlar. Mikrofiltrasyon, fermentasyon ürünlerinden mikroorganizmaları uzaklaştırmak için kullanılır. Ayrıca, kolloidler, yağ molekülleri ve hücreler gibi heterojen dağılmış parçacıkları da ayrıştırabilir. Mikrofiltrasyon genelde bir saflaştırma işlemi olmakla birlikte süspansiyonların derişikleştirilmesinde de kullanılmaktadır (Singh 1998, Fried 2003, Cheremisinoff 2002).

1.2.2 Ultrafiltrasyon

Ultrafiltrasyon da itici güç basınçtır. Ultrafiltrasyon membranlarının gözenek boyutları 0.001–0.1 μm arasındadır. Ultrafiltrasyon membranlar, makro moleküller, kolloidal parçacıklar ve dispersiyonların saflaştırılmasında veya ürünün derişikleştirilmesinde kullanılırlar. Ultrafiltrasyon'nun ilaç ve gıda endüstrisi, fabrika atık sularının arıtılması, meyve suyu ve süt üretiminde uygulamaları mevcuttur (Singh 1998, Cheremisinoff 2002).

1.2.3 Ters osmoz

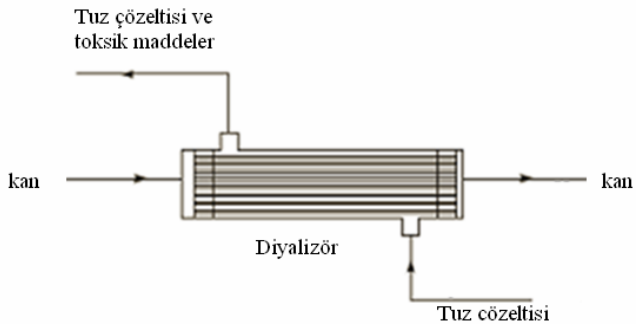
Ters osmoz membranının gözenek çapı 0.001 μm'den küçüktür. Ters osmozun kullanım alanlarından en önemlisi, deniz suyundan içme suyu eldesidir. Ters osmoz sistemi su içinde çözünmüş katı, bakteri, virüs ve diğer mikropları giderebilir. İlaç sektöründe kullanılabilecek kalitede su eldesi, gıda işleme ve elektronik endüstrileri için ultra saf su üretimi, kâğıt hamuru, kâğıt endüstrisi için su eldesi ve atık su muamelesi gibi uygulamaları mevcuttur (Singh 1998, Cheremisinoff 2002).

1.2.4 Nanofiltrasyon

Ters osmoz ve ultrafiltrasyon membran boyutları arasında gözenek boyutuna sahip olan nanofiltrasyon membranlarının gözenek boyutu 0.002 μm dir. Molekül ağırlığı 200'den büyük organik moleküllerin karışımdan uzaklaştırılmasında kullanılabilir. Nanofiltrasyon membran uygulamaları, suyun demineralizasyonu, kalsiyum ve magnezyum gibi iyonların tutularak suyun yumuşatılması, atık sulardaki toplam organik bileşenlerin miktarının düşürülmesi, ağır metallerin ve ilgili safsızlıkların uzaklaştırılmasını kapsar. (Singh 1998, Cheremisinoff 2002).

1.2.5 Diyaliz

Diyaliz, böbrek yetersizliği olan hastalardaki kandan toksik maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Şekil 1.1'de verilen diyalizöre izotonik tuz çözeltisi diyalizör liflerinin dışından ters akımla pompalanırken, kan liflerin merkezinden pompalanır. Böylece kandaki toksik maddeler ve üre tuz çözeltisine geçer. Ayırma için itici güç derişim farkıdır. İşlem oldukça yavaştır ve gerekli miktarda toksik maddenin uzaklaştırılması birkaç saatte gerçekleşir.



Şekil 1.1 Suni böbrek diyalizörü (Baker 2004)

Diyalizle ayırmalar belirli şartlar altında çözünen ve membran arasındaki yüklerin geri itilmesi ile gerçekleşebilir. Buna Donnan diyalizi adı verilir. Donnan diyalizi membranların belirli yüklü iyonların geçişini engellemesi esasına dayanır (Baker 2004, Fried 2003).

1.2.6 Elektrodiyaliz

Elektrodiyalizde iyonlar elektriksel itici kuvvetin etkisiyle çözeltilerden ve membranlardan transport olurlar. Elektrodiyaliz, tuzlu ve acı sudan içilebilir su elde edilmesi, meyve sularının asitliğinin giderilmesi, pH kontrolü, ağır metal geri kazanımı, gibi alanlarda kullanılmaktadır (Baker 2004, Paul ve Sikdar 1998).

1.2.7 Pervaporasyon

Ayrılması zor veya geleneksel ayırma işlemleriyle fazla enerji maliyeti gerektiren organik-su veya organik-organik karışımların ayrılmasında veya bu karışımlardan bazı bileşenlerin geri kazanımında kullanılan bir ayırma aracıdır. Polimerik membran kullanımıyla gerçekleşen ayırma, membrandan geçen karışımın bileşenlerinin geçiş hızıyla ilgilidir (Feng ve Huang 1997, Zhang ve Drioli 1995). Bu yüzden kaynama noktası yakın olan bileşenlerin bulunduğu karışımların ayrılması, destilasyon veya diğer ayırma işlemleriyle ayrılması güç olan karışımların ayrılmasını mümkün kılar (Salt ve ark. 2005, Athayde ve ark. 1997).

1.2.8 Buhar yayılması

Buhar yayılması, sıvı karışımların ayrılması için kullanılan başka bir membran ayırma sistemidir. Buhar yayılmasında ayrılması istenen maddenin bulunduğu karışım, membranla temas etmeden önce buharlaştırılır ve membran içinde faz değişimi yoktur. Membran boyunca bir sıcaklık düşüşü meydana gelmez. İtici kuvvet her iki tarafında bulunan maddelerin arasındaki kısmi buhar basıncı farkıdır. Alkol, ester, eter ve keton gibi çözücülerden suyun ayrılmasında uygulanabilmektedir (Groupe Carbone Lorraine, 1995).

Metanol ve trimetilborat karışımlarının ayrılmasına yönelik olarak Sulzer Chemtech tarafından geliştirilen, destilasyon ve buhar yayılmasını içeren hibrid bir buhar yayılması sisteminin ticari uygulaması mevcuttur (Jonquières ve ark. 2002).

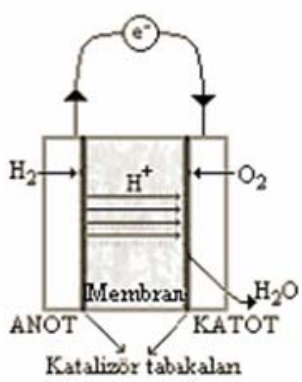
1.2.9 Membran reaktörler

Membran Reaktör; ürünlerin ayrılması, derişikleştirilmesi ve saflaştırılması, reaksiyonu katalizlemek veya engellemek, ya da dengeyi istenen yöne çevirmek için bünyesinde membran bulunduran sistemlerdir. Membran reaktörlerin; biyokimya, kimya, çevre ve petrokimya alanlarını kapsayan geniş bir uygulama alanı mevcuttur (Sirkar ve ark. 1999, Julbe ve ark. 2001).

Membran reaktörlerinde, reaksiyon ortamında üretilen bir ya da birkaç ürün/yan ürün seçici geçirgen membran yardımıyla ortamdan ayrılarak reaksiyon dengesinin sağa kaymasını sağlayarak verimi arttırır.

1.2.10 Yakıt hücreleri

Polimerik membranlar, arabalarda ve diğer önemli uzay ve askeri uygulamalarda kullanılabilen etkili ve ucuz yakıt hücrelerinin geliştirilmesinde önemli bir potansiyele sahiptir. Alkali proton değiştirici membran, doğrudan metanol, fosforik asit, eriyik karbonat ve katı oksit yakıt hücreleri olmak üzere değişik yakıt hücrelerinde kullanılabilir. Anotta hidrojen gazı elektron vererek H^+ iyonunu oluşturur. Hidrojenin verdiği elektronlar dış devre boyunca hareket ederek katotta oksijen gazının indirgenmesinde kullanılır. Hidrojen iyonları katoda doğru bir polimerik membran boyunca yol alır ve burada su oluşturmak üzere oksijen iyonuyla birleşir (Şekil 1.2).



Şekil 1.2 Proton değiştirici membranlı yakıt hücresi (Carrette ve ark. 2000).

1.2.11 Hibrid membran sistemleri

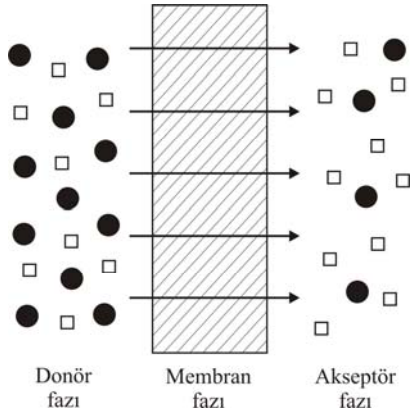
Hibrid membran sistemleri sayesinde membran sistemlerinin yetersiz kaldığı durumlarda ve geleneksel sistemlerle ayrılması zor veya imkânsız karışımların ayrılması mümkün olabilmektedir (Suk ve Matsuura 2006). Bundan dolayı çoğu durumda, bir membran sistemiyle birlikte geleneksel bir sistemi içeren ya da bir membran sistemiyle yine başka bir membran sisteminden oluşan membran temelli hibrid sistemler kullanılmaktadır. Hibrid membran sistemleri, düşük sermaye ve üretim maliyeti gerektiren ve enerji tasarrufu sağlayan sistemlerdir. Bazı hibrid membran sistemleri Çizelge 1.1'de verilmiştir.

Çizelge 1.1 Bazı hibrid membran sistemleri

Hibrit sistemleri	Sistem 1	Sistem 2
Membran-geleneksel hibrit sistemeleri	Destilasyon Esterleşme Fermantasyon Sıvı-sıvı faz ayrımı Biyolojik oksidasyon Hava-sıyırma Buharlaşma Basınçlı, salınımlı adsorpsiyon Flokülosyon Toz aktive karbon	Pervaporasyon Buhar yayılması Membran gaz ayırma Mikrofiltrasyon Ultrafiltrasyon Ters osmoz Membran destilasyonu Membran biyoreaktör
Membran-membran hibrit sistemleri	Membran destilasyonu Elektrodiyaliz Nanofiltrasyon Pervaporasyon	Mikrofiltrasyon Ultrafiltrasyon Nanofiltrasyon

1.3 Sıvı Membranlar

Sıvı membranlar, son yıllarda özel kimyasal reaksiyonlarla yeni, seçici ve kararlı ayırma sistemleri geliştirmek amacıyla, önemle üzerinde çalışılan konular arasındadır. Sıvı membran sistemlerinin esası; iki homojen ve birbiri içinde tamamen karışabilen sıvıların (akseptör ve donör fazları), üçüncü bir sıvı veya polimer membran (membran fazı) ile ayrılmasıyla oluşmuş sistemlerdir (Şekil 1.3). Bu ayırıcı sıvı, diğer iki sıvı içinde çözünmeyen ve karışamayan bir sıvıdır.



Şekil 1.3 Sıvı membran sisteminin şematik olarak gösterimi

Genelde donör ve akseptör fazlar sulu çözeltilerdir. Uygun termodinamik koşullarda donör fazı ile membran fazı arasında bir arayüzey oluşur. Bu arayüzeyden bazı bileşenler donör fazdan membran faz içerisine geçer. Aynı zamanda membranın diğer tarafında membran fazı ile akseptör fazı arasında da bir arayüzey oluşur. Bu arayüzeyde ise membran fazındaki bileşenler akseptör faza bırakılır. Böylece istenilen bileşenler dönör fazdan akseptör faza transport olur.

Sıvı membran sistemlerinde, sistemin bütün bileşenlerinin (donör ve akseptör faz türleri ile derişimleri, sıcaklık, taşıyıcı türü ile derişimi ve pH gibi) verimli bir transportu sağlayacak duruma getirilmesi, madde transportunda istenilen seçicilik seviyesine ulaşılmasını kolaylaştırır.

Sıvı membran sistemleri, atık su arıtımında, kimya mühendisliğinde, hidrometalurjide, biyoteknolojik ve biyomedikal uygulamalarda kullanım alanı bulmaktadırlar (Bartsch ve Way 1995).

Sıvı membran sistemlerinin potansiyel avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir;

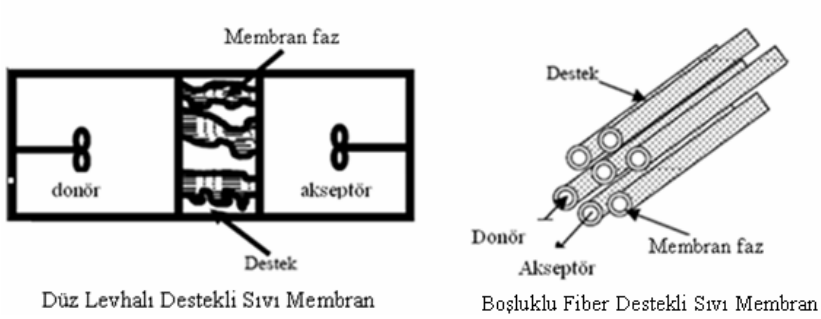
- Çok yüksek seçicilik
- Düşük konsantrasyondan yüksek konsantrasyona ayırma ve zenginleştirme
- Pahalı ekstrakte edicilerin kullanılabilmesi
- Kollaidal madde içeren çözeltilerin işlenebilmesi
- Düşük yatırım ve işletme maliyeti

Hacimli sıvı membran, destekli sıvı membran, emülsiyon sıvı membran, kompozit sıvı membran gibi birçok sıvı membran sistemi bulunmaktadır.

1.3.1 Destekli sıvı membranlar

Destekli sıvı membranlarda, membran faz, mikro gözenekli bir destek veya bu desteğin gözenekleri içerisine organik bir çözücüdeki taşıyıcının emdirilmesiyle oluşturulmuş yapıdır. Çözücü içerisinde bulunan organik madde mikro gözenekli destek ile temas ettiği zaman, kolayca gözenekleri içerisine emilir ve destekli membranlar oluşur. Bir hedef türün ekstraksiyonu için organik tabanlı destekli sıvı membranlar, donör ve akseptör fazların arasına yerleştirilir. Destekli sıvı membranlar, hedef türün donör fazından akseptör fazına transportu için yarı geçirgen bir membran olarak davranır. Destekli sıvı membranlardaki organik faz, donör ve akseptör fazlarıyla karışmaz haldedir ve genellikle inert bir organik çözücü veya ekstrakte edici maddeyi içermektedir (Ho ve Poddar 2001).

Destekli sıvı membranların sıklıkla kullanılan iki düzeneği bulunmaktadır. Bunlar; düz levhalı destekli sıvı membranlar ve boşluklu fiber destekli sıvı membranlardır (Peterson ve Lamb 1995). Bu membran düzeneklerinin basit gösterimleri Şekil 1.4'te verilmiştir (Chrisstoffels ve ark. 1995).



Şekil 1.4 Destekli sıvı membran sistemlerinin şematik gösterimi

Düz levhalı destekli sıvı membran

Düz levhalı destekli sıvı membran, basit oluşundan, az miktarlarda çözücü ve taşıyıcı madde gerektirdiğinden ve uygun difüzyon tabakasından (membran kalınlığı;

100 μm) dolayı elverişli bir sistemdir (Chrisstoffels ve ark. 1995). Bu avantajlarına karşın bu sistemin önemli bir dezavantajı kararsız oluşudur. Ayrıca diğer tekniklere göre birim hacme düşen membran yüzey alanı da çok düşüktür.

Boşluklu fiber destekli sıvı membran

Boşluklu fiber destekli sıvı membran silindirik bir geometriye sahiptir. Membran birkaç yüz kadar boşluklu fiberden oluşmaktadır (Chrisstoffels ve ark. 1995). Boşluklu fiber destekli sıvı membran düzeneği iki setten oluşan mikro gözenekli fiber membranlar içermektedir. Bunlardan bir tanesi donör fazını taşırken diğeri ise akseptör fazı taşımaktadır. Membran fazı, bu iki setten oluşan fiberlerin arasında bulunmaktadır ve burada donör fazın basıncı membran fazın basıncından daha yüksek tutulur, ancak bu değer kırılma noktası değerini aşmamalıdır. Bu sistemlerde membran sıvısı bir depo ile birleştirilmiş olup herhangi bir kayıp durumunda sisteme eksilen miktar geri verilmektedir. Böylelikle uzun süreli kararlılık sağlanmış olmaktadır (Wiencek ve Hu 1995). Az yer kaplayan ve modüler olan boşluklu fiber cihazlar, birim teçhizat hacmi başına yüksek kütle transfer alanıyla kullanılabilmektedirler (Ho ve Sirkar 1992).

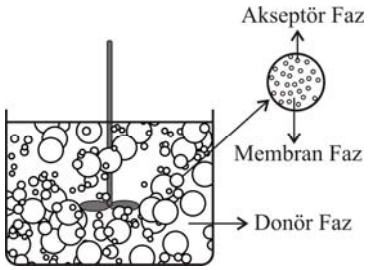
Bu iki düzeneğin yanı sıra kararlılığı iyileştirmek amacıyla akseptör dispersiyonlu destekli sıvı membran tekniği geliştirilmiştir (Ho ve Poddar 2001).

1.3.2 Emülsiyon sıvı membranlar

1968 yılında Norman Li tarafından keşfedilen emülsiyon sıvı membran ayırma sistemi üç fazdan oluşan bir sistemdir. Bu fazlar dış, membran ve iç fazlardır (Wan ve Zhang 2002). Dış faz (donör faz) ekstrakte edilecek olan çözünmüş maddeyi içermektedir. Membran faz fiziksel olarak dış ve iç fazları ayırmakta olup emülsiyon kararlılığını korumak için bir yüzey aktif madde içermektedir (Devulapalli ve Jones 1999). İç faz ise akseptör fazı oluşturmaktadır.

Emülsiyon sıvı membran sistemleri gerçekte çoklu emülsiyonlar olup, su-yağ-su ve yağ-su-yağ şeklinde tasarlanabilmektedirler. Su-yağ-su sisteminde iki fazı ayıran yağ fazı sıvı membran görevini üstlenirken yağ-su-yağ sisteminde ise iki yağ fazını ayıran su fazı membran görevini üstlenmektedir. Su-yağ-su çoklu

emülsiyonunda, yağ kürecikleri küçük su küreciklerini içermektedir ve yağ kürecikleri kendi başlarına sürekli su fazında dağılmaktadırlar. Yağ-su-yağ çoklu emülsiyonları diğer taraftan büyük su kürecikleri içinde tutulmuş küçük yağ küreciklerinden ibaret olup sürekli bir yağ fazında dağılmaktadırlar (Bandyopadhyaya ve ark. 1998, Lizon ve Ortiz 2000).

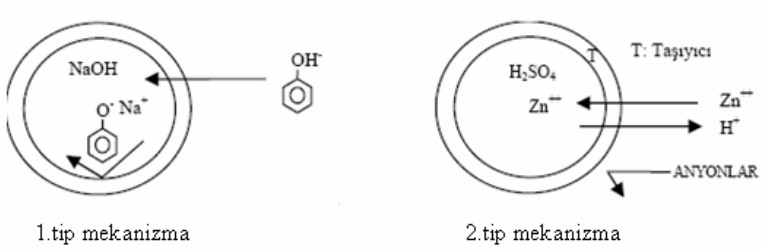


Şekil 1.5 Emülsiyon sıvı membran sistemi

Uygulamada çoğunlukla su-yağ-su sistemi kullanım alanı bulmaktadır. Bir emülsiyon sıvı membran sistemi birbirine karışmayan iki faz arasında su-yağ emülsiyonu gibi kararlı bir emülsiyon oluşturmak ve daha sonrasında bu hazırlanan emülsiyonu ekstraksiyon için karıştırma işlemiyle birlikte üçüncü, sürekli bir faza dağıtmak suretiyle oluşturulmaktadır (Şekil 1.5) (Lin ve Long 1997, Bhowal ve Data 2001).

Emülsiyon sıvı membran sistemlerinde transport mekanizmaları

Emülsiyon sıvı membran sisteminde transport iki mekanizmayla açıklanabilmektedir. Birinci mekanizmada membranda çözünebilir özellik gösteren hedef madde, membrandan difüze olarak iç fazdaki reaktifle reaksiyona girmek suretiyle maksimize edilir. Meydana gelen bu reaksiyon sonucu hedef madde tekrar membrandan dış faza difüze olamaz. İkinci mekanizmada ise membran faza dahil edilmiş bir iyon değiştirici madde difüze olan türleri membrandan akseptör faza taşır (Bhowal ve Data 1997). Bu iki tip mekanizmaya Şekil 1.6'daki fenol ve çinkonun transportu örnek olarak verilmiştir (Ho ve Sirkar 1992).



Şekil 1.6 Emülsiyon sıvı membranda transport mekanizmalarının şematik gösterimi

Emülsiyon sıvı membran sisteminin avantajları

Emülsiyon sıvı membran sistemlerinin, çok büyük yüzey alanına sahip olması, ekstraksiyon hızının yüksek olması, düşük konsantrasyonlu akışlardan çözünmüş maddelerin hızlı ve verimli bir şekilde geri kazanılması, düşük ilk yatırım ve işletme maliyeti, membranın inceliği ve dolayısıyla kısa difüzyon mesafesine sahip olması gibi avantajları yanında membranın kırılması ve şişmesi gibi dezavantajları da vardır (Gürel ve Büyükgüngör 2006).

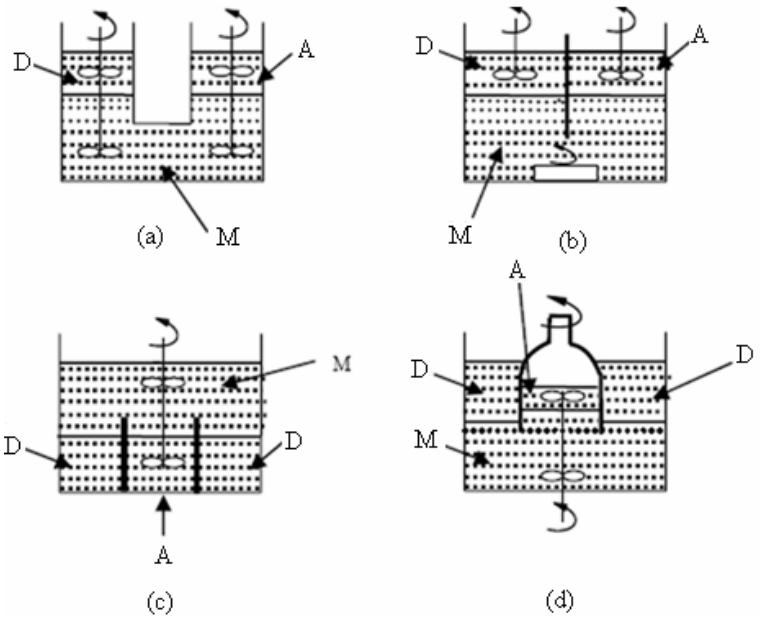
1.3.3 Hacimli sıvı membranlar

Hacimli sıvı membranlar, donör ve akseptör fazları ile bunları ayıran organik membran fazdan oluşmaktadırlar. Sıvı membranlar ekstraksiyon ve geri ekstraksiyon işlemlerini tek kademede gerçekleştirebilmektedir. (Draxler ve ark. 1988, Ho ve Poddar 2001, Chakraborty ve ark. 2003).

Hacimli sıvı membran çalışmalarında farklı düzenekler kullanılmıştır. Bunların tasarlanmasında ana faktör dönör, akseptör ve membran fazlarının yoğunluklarıdır. En basit kütle transfer hücresi Schulman köprüsü olarak isimlendirilir (Şekil 1.7a) (Izatt ve ark. 1986). Bu sistemlerde membran fazını içeren ortak bir bölüm ve sıvıların karışmasını önleyen bir bariyerle birbirinden ayrılmış donör ve akseptör faz çözeltileri bulunmaktadır. Membran fazı diğer iki sıvıyla temas halindedir ve bunların arasındaki transportu sağlar. Donör ve akseptör fazların karışmasını engelleyecek bir hızda belirli bir faz veya bütün fazlar karıştırılır.

Sıvı membran sistemleri özellikle; hidrokarbonların, alkali ile toprak alkali metallerin ayrılmasında, eser elementler ve radyoaktif maddelerin tutulmasında,

değerli veya toksik metallerin kazanılmasında veya giderilmesinde, biyoteknolojide, tıbbi uygulamalarda kullanılabilir durumdadır.



Şekil 1.7 Hacimli sıvı membran sistemleri: a) Schulmann köprüsü; b) Düz düşey ayırma duvarlı, c) Deney şişesi içinde deney şişesi tipi, d) Döner iç silindirli (Sahoo ve Dutta 2002).

Taşıyıcı madde içeren ve membran fazı oluşturan organik sıvı, bozunmayan ve zararsız bir yapıya sahip olmalıdır. İçerdiği taşıyıcı ise tutulması istenilen madde için yüksek seçicilikte olmalıdır. Bu amaçla özel taşıyıcılar sentezlenmesi mümkündür.

Hacimli sıvı membranların kullanılabilirliği, bunların uygulanmasında az miktarda maddeye ihtiyaç duyulmasından kaynaklanmaktadır. Böylece pahalı taşıyıcıların denenmesine imkân verir ve temel transport prensiplerinin belirlenmesini sağlar. Bu sistemlerin kurulmasının basit olması ve kolay kontrol edilmesi nedeniyle, laboratuar çalışmalarında tercih edilir. Hacimli sıvı membran sistemleri aynı zamanda ucuz olması açısından da avantajlıdır. Bununla birlikte düşük arayüzeye sahip olması, bu yöntemin laboratuar kullanımıyla sınırlı kalmasına sebep olmuştur (Izatt ve ark. 1986).

Hacimli sıvı membran sistemlerinde taşıma hızı arayüzey alanının artırılması ve membran kalınlığının azaltılmasıyla artar. Hacimli sıvı membranlar bu iki şartı

tam olarak sağlayamazlar. Karıştırmayla bu sorunun üstesinden gelmek kısmen mümkündür. Böylece çözünmüş madde derişiminde homojenlik sağlanır ve sınır tabakaların kalınlığı en aza indirgenmiş olur (Chrisstoffels ve ark. 1995).

1.3.4 Sıvı Membran Sistemlerinde Kullanılan Organik Çözücünün Seçimi

Sıvı membran sistemlerinin temel bileşenlerinden biri olan organik çözücünün (membran sıvısı) seçimi sistemin çalışması ve verimi açısından çok önemlidir. Seçilecek olan membran sıvısının; sulu fazdaki çözünürlüğü mümkün olduğu kadar düşük olmalıdır, hem taşıyıcı hem de taşıyıcı kompleksi için yeterli çözücülükte olmalıdır, maliyeti düşük olmalıdır, geri kazanılabilir olmalıdır ve çalışma sıcaklığında buharlaşması istenmeyen bir özelliktir. Düşük toksisitede ve yüksek alevlenme sıcaklığına sahip olmalıdır (Boyadzhiev ve Lazarova 1995, Mulder 1991).

Diğer önemli bir faktör de organik sıvının viskozitesidir. Birçok çalışmada sıvı fazın viskozitesinin taşıyıcı ve taşıyıcı kompleksinin varlığında arttığı gözlenmiştir (Izatt ve ark. 1984, 1986). Taşıyıcı derişiminin artması durumunda viskozite artacağından, difüzyon katsayısı küçülür. Difüzyon katsayısına viskozitenin etkisi Stokes-Einstein eşitliği ile belirlenir. Bu eşitlikte difüzyon katsayısının viskozite ile ters orantılı olarak değiştiği görülmektedir.

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \qquad (1.1)$$

Bu eşitlikte D; difüzyon katsayısı, η; viskozite, r; iyon yarıçapı, T; mutlak sıcaklık ve k; sabit sayıdır.

Organik fazın kararlılığı, membran fazın jel haline getirilmesiyle artırılabilir. Böylece sıvı film daha az genişleme özelliğine sahip olur. Bir sıvı ile karşılaştırıldığında difüzyon sabiti, bir jel yapısında daha az olmasına rağmen tabakanın kararlılığını artırır. Düşük çözücü derişimlerinde jel oluşturabilen polimerin az miktarının eklenmesiyle jel haline getirilmiş sıvı tabaka elde edilebilir.

Bu amaçla kullanılan polimerler, polivinilklorür, poliakrilonitril ve polimetilakrilat örnek olarak verilebilir (Mulder 1991).

Ayrıca seçilen membran çözücüsünün dielektrik sabiti, yoğunluğu, polarlığı, yapısal farklılıkları veya karbon zincirinin uzunluğu, transportun verimini ve membran kararlılığını etkileyen önemli faktörlerdendir. Membran materyalinin sulu faza geçerek hem membranın verimini azaltması hem de arıtımı yapılan sulu faza zarar vermesi mümkündür. Bu yüzden membran çözücüsünün sudaki çözünürlüğü çok düşük olmalıdır. Aynı zamanda kullanılan taşıyıcı için iyi bir çözücü olmalı, ancak taşıyıcı ile kimyasal bir tepkime vermemelidir.

1.3.5 Sıvı Membran Sistemlerinde Kullanılan Taşıyıcının Seçimi

Taşıyıcı maddeler, membranda çözünmeyen transport olacak maddelerle kompleks oluşturarak bu maddeleri çözünür hale getirmek ve membran içindeki transportlarını hızlandırmak için membran çözücüsüne eklenmesi gereken maddelerdir (Skelland ve Meng 1999). Sıvı membran sistemlerinde verimlilik açısından kullanılacak taşıyıcı aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır:

- Ortamdaki transport olacak madde dışında diğer maddelerle reaksiyona girmemelidir.
- Transport olacak madde ile hızlı reaksiyon vermelidir.
- Transport olacak madde ile geri dönüşümlü reaksiyon vermelidir.
- Sulu fazlarda çözünmemelidir.

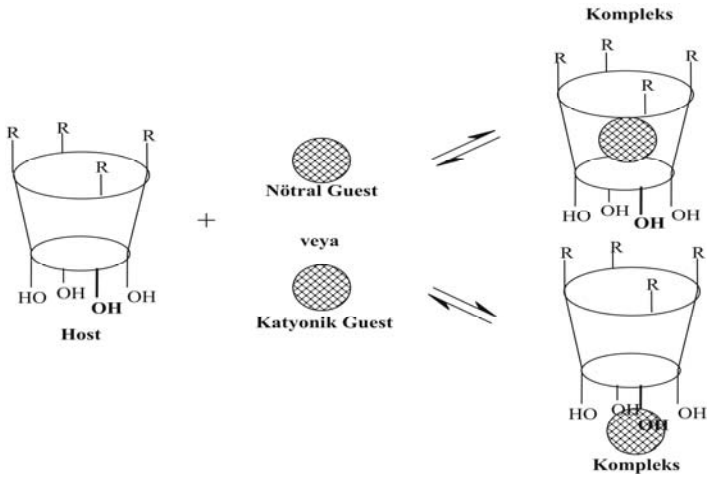
Sıvı membran sistemlerinde farklı kimyasal yapı ve özelliklere sahip taşıyıcılar kulanılmıştir. Bunlardan bazıları; birincil, ikincil, tersiyer ve dördüncül aminler, fosfonik ve fosforik asit esterleri, alkil fosforik asitler, karboksilik asitler, *p*-diketonlar, oksimler, taç eterler, kaliksarenlerdir.

Taşıyıcının seçimi uygun yapılırsa, bir madde için çok yüksek seçicilikler elde edilebilir. Aslında her madde kendi özel taşıyıcısına ihtiyaç duyar ama bu pratikte pek mümkün olmaz. Transportu istenilen maddenin özelliğine (anyon veya katyon olması gibi) göre taşıyıcı maddeler seçilmelidir (Noble ve Koval 1989).

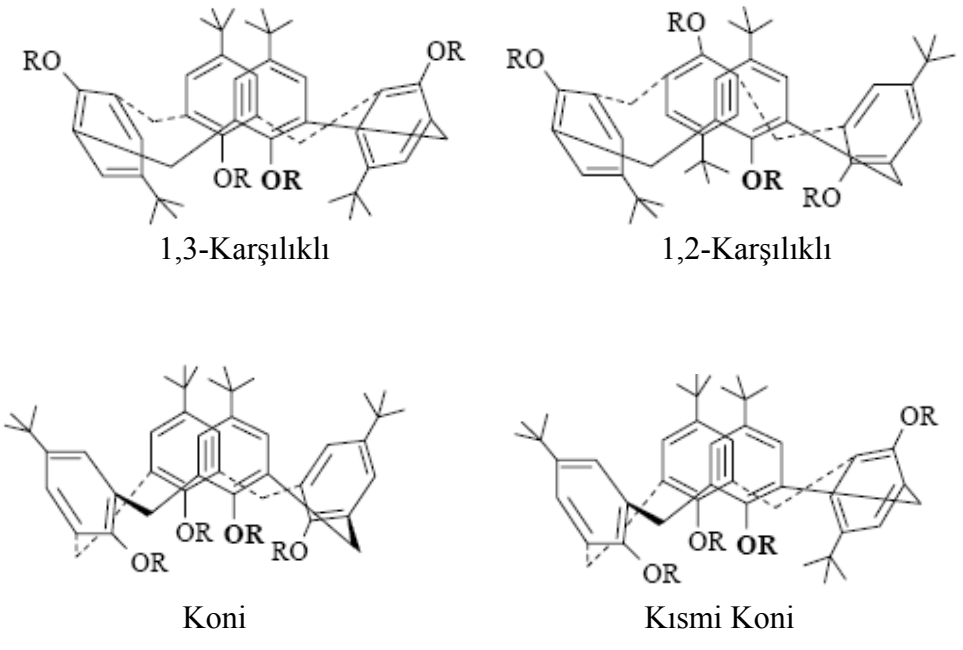
Ayrıca sistemdeki fizikokimyasal şartlar ve taşıyıcının yapısıyla (bağlı fonksiyonel grupların tipi, bağlanma durumu, zincir yapısı ve kompleks oluştururken yaptığı bağ türleri gibi) ilgili bazı özellikler seçicilige etki eden faktörlerdendir. Seçiciliği artırmak için yeni taşıyıcıların geliştirilmesine devam edilmektedir.

Sıvı membranların uygulaması genellikle sulardan toksik metallerin giderilmesi veya değerli metallerin geri kazanılması yönünde ağırlık kazanmıştır. Bu çalışmalar çok geniş ve çeşitli bir madde grubunu kapsamaktadır. Birçok çalışmada ise alkali metaller için taç eterler taşıyıcı olarak kullanılmıştır (Calzado ve ark. 2001, Lamb ve ark 1988, Bartcsh ve ark. 1987).

Bu çalışmada taşıyıcı olarak kalikserenler kullanılmıştır. Kalikserenler fenol ve formaldehitin bazik ortamdaki kondensasyonu ile oluşturulan halkalı esnek yapıdaki oligomer bileşikler olarak tanımlanmaktadır. Bu makro halkalı bileşikler, taç eterler (Pedersen 1988, Izatt ve ark. 1992), doğal siklodekstrinler (Szejtli 1988), kriptantlar (Lehn 1995), seferantlar (Cram ve Cram 1994), ve siklofanlarda olduğu gibi halkalı bir yapıya sahiptir. Bu özelliğinden dolayıda organik moleküller ve metal katyonları ile kompleks yapma özelliğine sahiptirler (Gutsche 1998). Kalikserenler supramoleküler kimyanın çatısı altındadır. Kimyanın bu sahası, moleküllerin hidrojen bağları, iyon-dipol, dipol-dipol etkileşimleri ve Van der Waals kuvvetleri gibi zayıf kuvvetlerle etkileşerek host-guest türü kompleksler oluşturabilen bir dal olarak tanımlanmaktadır (Şekil 1.8) (Schneider ve Dürr 1991, Vögtle 1993).



Şekil **1.8** *p*-alkilkaliks[4]arenin host-guest türü kompleksleri

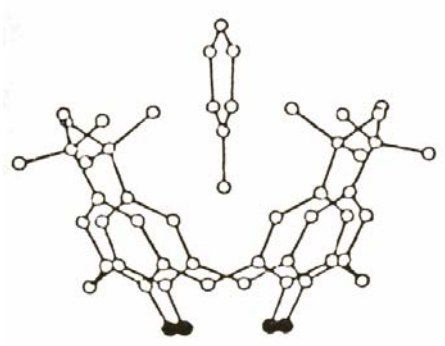


Şekil 1.9 *p-tert*-Bütilkaliks[4]arenin konformasyonları

Kaliksarenlerin en yaygın olanı tetramer, hekzamer ve oktamer olanlardır. Aynı zamanda 9–20 aril halkası içeren çok daha büyük hacimli kaliksarenler izole edilmiş ve yapıları aydınlatılmıştır (Leverd ve ark. 2000). Sübstitüe olmamış kaliksarenler oda sıcaklığında ve çözelti içerisinde hareketli bir konformasyona sahiptirler. Kaliksarenlerin bu ilginç özellikleri aril halkalarının yukarı ve aşağı yönlenmelerinden kaynaklanır. Kaliks[4]arende konformasyonel izomeri ihtimalini ilk olarak Zinke ortaya atmıştır. Daha sonra Confort tarafından da bu sonuç doğrulanmıştır (Conforth ve ark. 1973). Gutsche ise bu dört konformasyonun 1,3-karşılıklı, 1,2-karşılıklı, koni ve kısmi koni konformasyonları olduğunu belirtmiştir (Şekil 1.9). Kristal halde ise genellikle koni konformasyonuna sahiptirler.

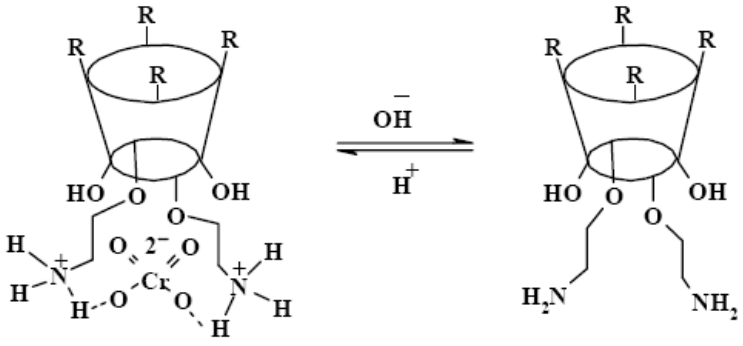
p-tert-bütilkaliks[4]aren; kloroform, toluen, benzen, ksilen, anisol veya piridin ile moleküler kompleks vermektedir (Gutsche ve Bauer 1985). Kaliksarenler hem polar hem de apolar bölgeler içeren bir makromolekül grubudur. Kaliksarenlerin polar bölgesi amidler, alkoller, esterler veya eter gruplarının oksijenleri arasına metal iyonlarını bağlayabilen bir boşluktan oluşur. Bazı durumlarda bu bağlanma yüksek seçicilikle olur. Bu sayede kaliksarenlerin türevleri ile atık çözeltilerden metal iyonları geri kazanılabilir. Metal iyonlarıyla kaliksarenlerin kompleksleşmesi üzerinde birçok araştırma yapılmıştır. Kaliksarenler genellikle alkali, toprak alkali ve

geçiş metalleri ile lantanitlerle kompleks yaparlar (Karaküçük 2002). *p-tert*-Bütilkaliks[4]arenin toluenle yaptığı kompleksin x-ray kristalografik analiz sonucunda, toluen molekülünün *p-tert*-bütilkaliks[4]aren molekülünün boşluk kısmında tutunduğu gözlenlenmiştir (Şekil 1.10) (Andretti ve ark. 1979).



Şekil 1.10 Kaliks[4]aren ile toluen molekülünün kompleks yapısı

Katyon kompleksleşmesi ile karşılaştırıldığında kaliksarenlerle az sayıda anyon kompleksleşme çalışmaları yapılmıştır (Yordanov ve ark. 1999). Kaliks[4]arenin alkilamonyum türevinin protonlanmış formunu kromat ve dikromat anyonlarının sulu fazdan kloroform fazına transportunda etkili olduğunu göstermişlerdir (Şekil 1.11).



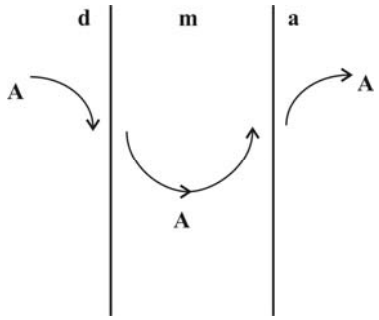
Şekil 1.11 Kaliks[4]arenin alkilamonyum türevinin kromat anyonu ile koleksleşmesi

1.3.6 Sıvı Membran Sistemlerinde Transport Mekanizmaları

Bir membran sistemindeki önemli hususlardan bir tanesi, membran içinde transporta aracılık edecek olan itici kuvvetin varlığıdır. Sıvı membranlarda transport mekanizmasının birçok farklı şekli bulunmaktadır. Bunlar genel olarak basit ve kolaylaştırılmış transport olarak iki kısımda incelenebilir.

Basit transport

Bir A maddesi membran fazdaki çözünürlüğünün bir sonucu olarak donör fazdan membran faza geçer. Başlangıçta akseptör fazdaki A maddesinin derişimi sıfırdır. Sistemin çalışmasından kısa bir süre sonra A maddesi donör fazdaki miktarına oranla az da olsa, akseptör fazda da görülmeye ve zamanla artmaya başlar. A'nın, donör fazdan akseptör faza transferine sebep olan derişim farkıdır. Bu sistemde her iki fazda derişimlerdeki değişim A türünün donör fazda (d) ve akseptör fazda (a) derişimlerinin eşitlenmesiyle sona erer.

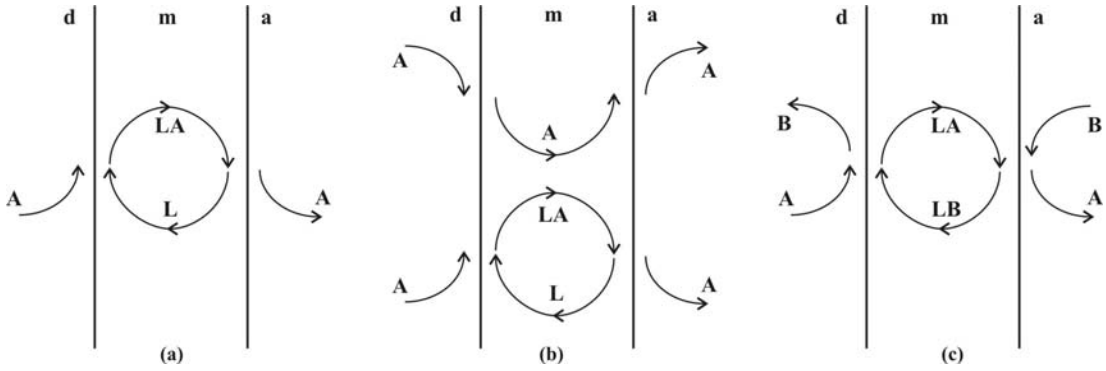


Şekil 1.12 Basit transport mekanizması

Kolaylaştırılmış transport

Kolaylaştırılmış transportta (taşıyıcı ortamlı) transportu istenilen bir A maddesinin transportunu kolaylaştırmak için bu maddeyle tepkimeye girerek uygun kararlılıkta kompleks oluşturacak bir taşıyıcı eklenir. Taşıyıcı, transport olması istenen madde ile seçici ve geri dönüşümlü bir reaksiyon verir (Draxler ve ark. 1988, Calzado ve ark. 2001).

Kolaylaştırılmış transportta, sıvı membranda A türünün çözünmesi ve çözünmemesine bağlı olarak iki mekanizma söz konusu olsa da kolaylaştırılmış transport mekanizmalarında, sıvı membranda, A maddesinin çözünebilirliğine ihtiyaç yoktur. A türü sıvı membranda çözünmüyor ise taşıma sadece taşıyıcı vasıtasıyla gerçekleşir (Şekil 1.13a). A türü sıvı membranda çözünüyor ise taşıma hem taşıyıcılı hem de taşıyıcısız olarak gerçekleşir (Şekil 1.13b).



Şekil 1.13 (a) A türü membranda çözünmüyorsa tek yönlü, (b) A türü membranda çözünüyorsa ve (c) A türü membranda çözünmüyorsa çift yönlü kolaylaştırılmış transport mekanizması

A türünün sıvı membranda çözünmediği durumlarda transport mekanizması tek ve çift yönlü olarak gerçekleşebilir (Mulder 1991). A transport olacak türü ve L taşıyıcıyı göstermek üzere, tek yönlü transport mekanizması aşağıdaki basamaklar üzerinden gerçekleşir (Şekil 1.13a).

1. Donör-membran (d/m) arayüzeyinde L ve A maddesi arasında kompleksleşme meydana gelir.

$$A(d) + L(m) \longrightarrow LA(m)$$

2. Oluşan LA kompleksi membran boyunca difüzlenir.

3. LA kompleks, membran-akseptör (m/a) arayüzeyine ulaştığında bozunur.

$$LA(m) \longrightarrow A(a) + L(m)$$

4. Kompleksin bozunması sonucu serbest kalan A maddesi akseptör faza geçerken taşıyıcı yeniden membran faza geçer.

Bu dört basamak üzerinden gerçekleşen transport olayı, taşıyıcının tekrar d/a arayüzeyine gelmesiyle tekrar başlar ve bir döngü şeklinde devam eder.

Çift yönlü transport mekanizmasında ise tek yönlü transporta ek olarak akseptör fazındaki B türü de donör faza transport olur (Şekil 1.13c). Böylece A ve B türleri eş zamanlı olarak zıt yönlü transport olurlar.

$$A(d) + LB(m) \rightleftharpoons LA(m) + B(a)$$

Kolaylaştırılmış transportta kompleksleşme reaksiyonu geri dönüşümlü olmasaydı transport olan madde, taşıyıcının tamamı ile kompleks oluşturduktan sonra, membran fazda kalarak transport gerçekleşmezdi. Transport olan madde ve taşıyıcı tarafından oluşturulan kompleksin gücüde transportu etkileyen önemli bir etkendir. Madde ile taşıyıcı arasındaki ilgi yüksek ise güçlü kompleks, düşük ise zayıf kompleks oluşur. Güçlü kompleks m/a arayüzeyinde oldukça zor bozunur. Kompleksin zayıf olması halinde ise çok sınırlı bir faaliyet meydana gelir. Bu yüzden optimum özellikte bir kompleks oluşması esastır. Ayrıca oluşan kompleksin iki arayüzeydeki kompleks faaliyetlerinin (kompleksleşme ve dekompleksleşme) oranı ve kompleksin membrandaki dağılma hızı, maddenin transportu üzerinde önemli bir etkiye sahiptir (Mulder 1991).

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Literatür özeti

Sıvı membran sistemleri moleküler boyutta seçici bir ayırmayı daha düşük maliyette gerçekleştirebilmektedir. Böylece endüstride değerli veya eser metallerin geri kazanımı, atık sulardan istenmeyen ağır metallerin ve organik maddelerin giderilmesi gibi konularda bu sistemler kullanılmıştır. Yapılmış birçok çalışmada değişik sıvı membran teknikleriyle çeşitli anyon ve katyonların transportu incelenmiştir. Aşağıda, etkin bir ayırma teknolojisi olan membran sistemleri üzerine yapılmış bazı çalışmalar özetlenmiştir.

Bozkurt ve ark. 2007, *p-tert*-butylcalix[4]arenes/calix[4]arenin mono ve diamit türevlerini sentezlemişlerdir. Reaksiyon üzerine primer aminlerin sterik engeli ve reaksiyon zamanının etkisini araştırmışlardır. ^{1}H-NMR sonuçlarına göre sentezlenen bütün amit türevlerinin koni şeklinde olduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca sentezlenen bileşiklerin seçilmiş alkali ve toprak alkali metal katyonlarıyla kompleksleşme özellikleri çalışılmış ve *p-tert*-butil kaliks[4]arenin morfolin amit türevinin (çalışmamızda taşıyıcı olarak kullanılan ve Şekil 3.1'de yapısı verilen) bileşiğin Cs^{+} ve Sr^{2+} için seçici olduğunu belirlemişlerdir.

Alpaydın ve ark 2004, taşıyıcı olarak *N,N'*-bis[carbonylmethoxy(5,11,17,23-tetra-*tert*-butyl-25,26,27-tris-(ethoxycarbonyl-methoxy)calix(4)arenyl)]-1,2- diamino etan ihtiva eden hacimli sıvı membranda, Hg(II)'nin sulu donor çözeltisinden sulu akseptör çözeltisine transportunun kinetik çalışmasını yapmışlardır. Transporta ait kinetik parametreler (k_{1d}, k_{2m}, k_{2a}, t_{max}, R_m^{max}, J_d^{max}, J_a^{max}) üzerine sıcaklığın, karıştırma hızının, taşıyıcı konsantrasyonunun ve çözücü türünün etkisini araştırmışlardır. Hg(II)'nin arayüzey transportuna ait yalancı birinci mertebeden görünen hız sabitlerini spektrofotometrik metotla tayin etmişlerdir. Transport kinetiğinin iki ardışık tersinmez birinci derece reaksiyon kinetiği ile analizini yapmışlardır. Membran giriş ve çıkış hız sabitlerinin; sıcaklığın, karıştırma hızının ve taşıyıcı derişiminin artmasıyla arttığını belirlemişlerdir. Membran giriş ve çıkış hız sabitlerinin çözücü türüne bağlı olduğunu ve CH_2Cl_2 > $CHCl_3$ > CCl_4 sırasında

olduğunu belirlemişlerdir. Aktivasyon enerji değerlerinin, ekstraksiyon ve geri ekstraksiyon için sırasıyla 25.50 ve 45.62 kJ mol^{-1} olduğunu bulmuşlar ve hesapladıkları aktivasyon enerjisi değerlerinden transportun difüzyon kontrollü olduğunu belirlemişlerdir.

Saf ve ark 2006, taşıyıcı olarak *p-tert*-butil kaliks[4]aren morfolin amit türevi kullanarak hacimli sıvı membran transport çalışması gerçekleştirmiş ve kromat iyonunun konsantrasyon değişimini spektrofotometrik metotla izlemişlerdir. Kromat iyonunun transportuna kromat konsantrasyonu, taşıyıcı konsantrasyonu, pH, çözücü türü, karıştırma hızı ve sıcaklık etkilerini incelenmişlerdir. Kinetik parametreleri (k_1, k_2, t_{max}, R_m^{max}, J_d^{max}, J_a^{max}) arayüz reaksiyonlarının iki ardışık tersinmez birinci mertebeden reaksiyonlar olduğunu kabul ederek hesaplanmışlar ve hesaplanan parametrelerden, transport hızının sıcaklık artışıyla azaldığını, kromat konsantrasyonu, ligand konsantrasyonu ve karıştırma hızının artırılmasıyla da arttığını belirlemişlerdir. Farklı çözücü sistemleri kullanıldığında transport hızının CH_2Cl_2>$CHCl_3$>CCl_4 sırasında olduğunu bulmuşlardır. Özellikle kromat transportunun donör ve akseptör fazlar arasındaki pH farkından kaynaklandığı belirlenmişlerdir.

Aydıner ve ark 2005, farklı karıştırma hızları ve sıcaklıklarda sulu çözeltilerdeki siyanür iyonlarının hacimli sıvı membran içindeki çiftleşmiş transportunu incelemişlerdir. Sıvı membran sistemi için en uygun çözücü ve taşıyıcı tipini sırasıyla, kloroform ve tetra oktil amonyum klorür (TOACl) tuzu olarak bulmuşlardır. Hacimli sıvı membran içindeki siyanür iyon transportu tekniği, iki adet ardışık tersinmez birinci derece reaksiyonların kinetik uygulamalarına göre analizini yapmışlardır. Farklı karıştırma hızları için kinetik parametreleri (k_{1d}, k_{2m}, k_{2a}, t_{max}, R_m^{max}, J_d^{max}, J_a^{max}) hesaplamışlar ve karıştırma hızı arttırıldıkça, sulu çözeltilerden siyanür iyonlarının transport veriminin arttığını belirlemişlerdir. Ayrıca, maksimum membran giriş (J_d^{max}) ve çıkış (J_a^{max}) akışları için aktivasyon enerjilerini, sırasıyla 21.6 kcal/mol ve 10.5 kcal/mol olarak hesaplamışlardır.

Takeda ve ark 2007, benzo-18-crown-6 (B18C6) ve onun açık halkalı analoğu 1,2-bis[2-(2- methoxyethoxy)ethoxy] benzene (AC·B18C6) 25°C de alkali metal pikrat bileşiklerin sulu ortamda iyon çifti oluşumu ve toplam ekstraksiyon

denge sabitlerini belirlemişlerdir. AC·B18C6 ve B18C6 bileşiklerinin alkali metal pikratlar için ekstraksiyon seçiciliğinin, sırasıyla Li<Na<Cs<K≈Rb ve Li<Na<Cs<Rb<K şeklinde arttığını ve periyodik tabloda komşu alkali metaller için B18C6'nın ekstraksiyon seçiciliğinin AC·B18C6'dan daha yüksek olduğunu gözlemişlerdir. Ekstraksiyon yeteneği ve seçiciliği üzerindeki macrocyclic etkiyi, dört temel kararlılık sabitiyle nicel olarak açıklamışlardır.

Sharma ve ark. 1999, Na^+, K^+, Mg^{2+}, ve Ca^{2+} iyonlarının kolaylaştırılmış transportunu ve ekstraksiyonunu kloroform, diklormetan ve karbontetraklorür çözücüleri kullanarak hacimli sıvı membran ile çalışmışlardır. En düşük ekstraksiyon ve transport değerlerini karbontetraklorürde gözlemlemişlerdir.

Ma ve ark. 2007, bisphenol içeren iki yeni diazacrown eter türevi sentezleyerek 7,16-bis (2-hydroxy-5-ethylbenzoatebenzyl) -1,4,10,13 - tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane ve 7,16-bis(2-hydroxy-3,4-dimethylbenzyl) dimethylbenzyl)-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane alkali metal katyonlarının sıvı membrandaki transportlarını incelemişlerdir. İnceleme sonucunda katyon transport hızlarının donör azotların sayısı ve bağlı grupların sterik etkilerine bağlı olduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca 7,16-bis (2-hydroxy-5-ethylbenzoatebenzyl)-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane'nin Li^+ için iyi bir seçicilik gösterdiğini belirlemişlerdir.

Li ve ark 2007, moleküler elek zeolit membranların, tuzlu atık su üzerinde ters ozmozla işlem yapmak için potansiyel olarak kullanışlı olduğunu kanıtlamışlardır. Alkali metal kloridlerin ters ozmosunu, alüminyumsuz bir öncüden sentezlenmiş MFI tipi zeolit membran üzerinde incelemişlerdir. MFI zeolit membran, belirli bir basınç altında bütün alkali metaller için yüksek reddetme oranları (> 95%) gösterdiğini bulmuşlardır. İyon büyüklüğü üzerindeki eş su akışının bağımlılığı KCl çözeltisi için en yüksek değeri gösterirken, iyon akışı Li^+ den Cs^+ ye kadar olan kristallografik iyon büyüklüğü çok küçük bir miktar artmıştır. MFI zeolit membran üzerinde ters ozmosla iyon ayırmanın; sulandırılmış iyonların zeolitik gözeneklere sınırlı girişine ve zeolit kanallarındaki iyonların ve suların difüzyonuna bağlı olduğunu bulmuşlardır.

Yaftian ve ark 2006, karbon tetraklorür içerisinde 2-thenoyicnfluoroacetone (HTTA) çözülerek elde edilen bir hacimli sıvı membranı toryum iyonlarını, nitrat

bulunan düşük pH'lı hidroklorik asit çözeltisinden verimli ve seçici bir şekilde taşımak için kullanmışlardır. Donör fazının pH'ı, 2-thenoyicnfluoroacetone'nun ve membranda kullanılan organik seyrelticinin yoğunluğu, akseptör faz olarak kullanılan asidin tipi ve yoğunluğu, sıcaklık ve süre gibi parametrelerin taşıma verimliliğine etkisini araştırıp tartışmışlardır. Dört kez tekrarlanan deneylerden, sekiz saat sonra dönör fazdaki toryum iyonlarının başlangıç derişiminin %95.4'ünün akseptör faza transport olduğu belirlenmiştir. Bu metodun seçiciliğini; Th^{4+}, Eu^{3+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}, Pb^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarını hem tek hem de çoklu taşıma deneyleri uygulayarak değerlendirmişlerdir. Bu metodu, musluk ve kaliteli su örneklerine enjekte edilen toryum iyonlarını uzaklaştırmak için başarılı bir şekilde uygulamışlardır.

Godino ve ark. 2006, farklı metanol konsantrasyonunda iki metanol-su çözeltisi, asitindeki Nafion 117 membran ile ayrıldığında ve farklı alkali metaller (Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+) için kütle akışının metanol konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak belirlemişlerdir. Deneysel sonuçlardan, metanol ve suyun geçirgenliğini membranın farklı biçimleri için hesaplamışlardır. Sonuçlar; metanol ve suyun geçirgenliğini membranın katyonik biçiminin, asit biçiminine göre çok fazla etkilediğini göstermiştir. Ayrıca bu etkinin, substitue katyona bağlı olarak su ve metanol için ayrı ayrı olduğunu, membranın katyonik biçiminin metanol ve suyun geçirgenliği üzerindeki bu kuvvetli etkisi, doğrudan metanol yakıt hücrelerindeki metanol değişimini azaltmak için yeni membranlar geliştirilmesi konusunda çok önemli bir yere sahip olabileceğini düşünmüşlerdir.

Ediz ve ark. 2004, yeni bir kaliks[4]aren türevi sentezleyerek, bu ligandla farklı pH'larda $Na_2Cr_2O_7$ ile ekstraksiyon çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. Bileşiğin düşük pH'larda (pH<2.5) suda çözündüğünü, pH 3.5'da $HCr_2O_7^-$ için etkin bir ekstraksiyona sahip olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca kaliks[4]aren türevinin protonlanmış şeklinin su fazından kloroform fazına $HCr_2O_7^-$ iyonunun transferi için etkili bir ekstraktant olduğunu tespit etmişlerdir. Kaliks[4]aren türevinin deprotonlanması sonucunda $HCr_2O_7^-$ iyonunun su tabakasına göç ederek geri döndüğünü söylemişlerdir.

Fedorenko ve ark. 2001, substitüe olmamış ve orto-substitüe calix[4]resorcinaren ihtiva eden hacimli sıvı membrandan diamin ve amino asitlerle

Cu(II) ve Co(III) komplekslerinin transportlarını spektrofotometrik ve pH ölçümleri ile incelemişlerdir. Substitüe olmamış türevlerde, faz sınırından geçerken proton değişimi olduğunu belirlemişlerdir. Böylece akseptör fazın asidik olmadığı zaman geri ekstraksiyonun olmamasının nedenini açıklamışlardır. Orto-substitüe calix[4]resorcinaren bileşiklerinde ise geri ekstraksiyonun iyon çiftleri halinde gerçekleştiğini belirlemişlerdir.

He ve Ma 2000, ksilende tricapryl amin içeren destekli sıvı membranda Cd(II) iyonlarının çiftleşmiş transportunu incelemişlerdir. Karıştırma hızının, taşıyıcı konsantrasyonunun, akseptör maddesinin ve donör çözeltisindeki H^+ konsantrasyonunun etkilerini araştırmışlardır. Cd(II) transportunun, iki ardışık tersinmez birinci derece reaksiyon kinetiği ile analiz etmişler ve membrandaki arayüzey reaksiyonlarının görünür yalancı birinci mertebe hız sabitlerini farklı sıcaklıklarda belirlemişlerdir. Aktivasyon enerji değerlerini, ekstraksiyon için 14.7 kJ mol^{-1} ve geri ekstraksiyon için 12.4 kJ mol^{-1} olarak bulmuşlardır.

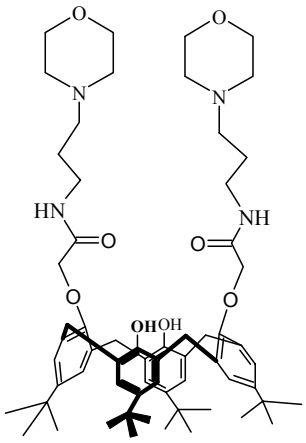
Nabi ve Naushad 2006, yeni bir kristal katyon-değiştirici olan aluminyum tungstanı sentezlemişlerdir. Materyalin iyon-değiştirme kapasitesini, Na^+ için 1.17 meq g^{-1} olarak bulmuşlardır. Bazı alkali ve geçiş metali iyonları için K_d değerleri, 0.1 M HNO_3 ve TritonX-100 çözücü sistemlerinde batch sistemine göre gerçekleştirmişlerdir. Alkali ve geçiş metal iyonlarının iyon değişim dengesi ve denge sabiti (K_a), standart Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG^o), standart entalpi değişimi (ΔH^o) ve standart entropi değişimi (ΔS^o) değerleri gibi termodinamik parametrelerini bu iyon-değiştirici materyal için belirlenmişlerdir. Alkali toprak metal iyonları (Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+})/H^+ sistemleri ve geçiş metal iyonları (Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+})/H^+ sistemlerinin iyon-değişim izotermi üzerine sıcaklığın etkisini 30, 40, 50, 60°C gibi farklı sıcaklıklarda araştırmışlar.

Miyoski 1999, Donnan diyaliz metodunu ile iyon değiştirici membranlar kullanarak Na^+, K^+, Mg^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+} ve Cu^{2+} gibi iyonların difüzyon katsayılarını hesaplamıştır. Ayrıca tek değerlikli iyonların membran içindeki akış hızlarının daha fazla olduğunu bulmuştur.

3 MATERYAL VE METOT

3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmalarda kullanılan LiOH, NaOH, KOH, CsOH, $Mg(OH)_2$, $CaCO_3$, $SrCO_3$, $Ba(OH)_2$, pikrik asit, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4 Merck, Fluka ve Aldrich firmalarından temin edilmiştir. Daha önce sentezlenmiş olan *p-tert*-butil kaliks[4]aren morfolin amit türevi literatüre göre sentezlenmiş ve taşıyıcı olarak kullanılmıştır (Bozkurt ve ark. 2007) (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 *p-tert*-butil kaliks[4]aren morfolin amit türevi

3.2 Çözeltilerin Hazırlanması

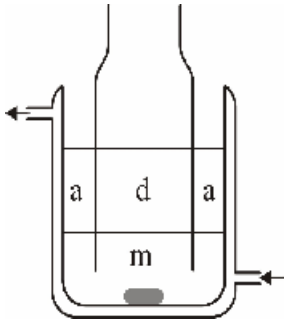
Çalışmada kullanılan $2.5x10^{-5}$ M metal-pikrat çözeltileri, pikrik asit çözeltisine nötralleşme tamamlanıncaya kadar uygun metal hidroksit veye karbonat çözeltileri ilave edilerek hazırlanmıştır. Çözeltilerin hazırlanmasında saf su kullanılmıştır. Taşıyıcı olarak kullanılan *p-tert*-butil kaliks[4]aren morfolin amit türevinin uygun organik çözücüdeki (CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4) 5.0-50.0$x10^{-5}$ M arasındaki çözeltileri hazırlanıp membran fazı olarak kullanılmıştır.

3.3 Kullanılan Aletler

UV-Visible Spektrofotometresi (Shimadzu 160A)
pH metre (Crison micro pH2002)
Sirkülatörlü ve termostatlı su banyosu (MT Lauda)
Manyetik karıştırıcı (Variomag Poly H+P)
Mikro pipetler (Sokoreks)

3.4 Hacimli Sıvı Membran Transport Çalışmaları

Şekil 3.2'de verilen deney düzeneği kullanılarak gerçekleştirilen deneyde, membran faz olarak, diklormetan içinde çözünmüş 5.0-50.0x10^{-5} M arasındaki taşıyıcı çözeltisinden 50 mL alınarak sistemin alt kısmına konuldu. Membran fazın içine donör ve akseptör fazlarla teması sağlamak ve bu fazlardaki çözeltilerin birbirine karışmasını önlemek amacıyla, iki ucu açık cam silindir daldırıldı. 2.5x10^{-5} metal pikrat çözeltisinden silindirin iç kısmına 40 mL ilave edildi (donör faz). Silindirin dış kısmına ise 40 mL saf su ilave edildi (akseptör faz). Deneyin termostatlı su banyosu kullanılarak 20, 25 ve 30°C'de gerçekleşmesi sağlandı. Ayrıca sistem manyetik karıştırıcı ile 200, 250 ve 300 rpm'de karıştırıldı. Bu şartlarda gerçekleştirilen deneyde, 480 dakikalık zaman periyodunda, belirli zaman aralıklarında donör ve akseptör fazlardan alınan numunelerin absorbansları 376 nm'de ölçüldü. Numuneler ölçümden sonra tekrar sisteme ilave edildi. Metal pikrat konsantrasyonları spektrofotometrik yöntemle tayin edildi.



Şekil 3.2 Hacimli sıvı membran transport deneylerinde kullanılan deney düzeneği

Çalışmada sistemin sıcaklığı, karıştırma hızı, membran fazdaki çözücü ve taşıyıcı konsantrasyonu ve donör fazın konsantrasyonu değiştirilerek bu değişkenlerin etkileri araştırıldı.

Her bir metal pikrat için hazırlanan farklı konsantrasyondaki çözeltilerinin absorbans değerleri (376 nm) ölçülerek, metal konsantrasyonuna karşı grafiğe geçirilip, kalibrasyon grafiği çizilmiştir. Grafikten elde edilen denklemlerden faydalanarak deneyde ölçülen absorbanslardan metal pikrat konsantrasyonları hesaplanmıştır.

Her bir çalışma üç kez tekrarlanarak hesaplamalarda ortalama değerler kullanılmıştır.

3.5 Kinetik İşlemler

Sıvı membranlarda transport işlemine ait kinetik eşitlikler, basit teorik yaklaşımlar kullanılarak tanımlanmıştır. Bu basit yaklaşımların ışığı altında, sıvı membran yoluyla metal iyonlarının transportu iki ardışık tersinmez birinci mertebe reaksiyonların kinetik uygulamasına göre hesaplanmıştır. Çift yönlü transport kinetiklerinde oluşan reaksiyonların çoğunluğunun birinci mertebeden tersinmez olduğu daha önce yapılan çalışmalarda deneysel olarak ispatlanmıştır (Kobya ve ark. 1997, Demircioğlu ve ark. 2000, Ma ve ark. 2001, Ersöz ve ark. 2002, Alpaydin ve ark. 2004, Saf ve ark. 2006).

Ardışık birinci mertebeden tersinmez reaksiyonların en basit gösterimi;

$$C_d \xrightarrow{k_1} C_m \xrightarrow{k_2} C_a \qquad (3.1)$$

şeklindedir. Burada C_d, C_m ve C_a sırasıyla donör, membran ve akseptör fazlardaki metal pikrat konsantrasyonlarıdır. k_1 ve k_2 ise metal pikratın membran faza giriş ve çıkış hız sabitlerini ifade etmektedir. Fazlardaki metal pikrat konsantrasyonlarında çok küçük değişmeler olmasından dolayı, olayı basitleştirmek için R şeklinde indirgenmiş, boyutsuz konsantrasyonlar tanımlanmıştır. Bu durum göz önüne alınarak her üç fazdaki değişen konsantrasyon büyüklükleri;

$$R_d = \frac{C_d}{C_{d_0}} \qquad R_m = \frac{C_m}{C_{d_0}} \qquad R_a = \frac{C_a}{C_{d_0}} \tag{3.2}$$

şeklinde gösterilir. Burada C_{d_0}, başlangıçta (t=0) donör fazda bulunan metal pikrat konsantrasyonunu göstermektedir.

Deneylerde donör ve akseptör fazlardan belirli zaman aralıklarında alınan numunelerden absorbans ölçümüyle hesaplanan derişimler ve fazlardaki kütle denkliğinden yararlanılarak, membran fazdaki metal pikrat konsantrasyonu bulunmuştur. R'ye göre kütle denkliği aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$\frac{C_d}{C_{d_0}} + \frac{C_m}{C_{d_0}} + \frac{C_a}{C_{d_0}} = 1 \tag{3.3}$$

$$R_d + R_m + R_a = 1 \tag{3.4}$$

Eşitlik (3.1) ile verilen kinetik şemaya göre hız eşitlikleri;

$$\frac{dR_d}{dt} = -k_1 R_d \equiv J_d \tag{3.5}$$

$$\frac{dR_m}{dt} = k_1 R_d - k_2 R_m \tag{3.6}$$

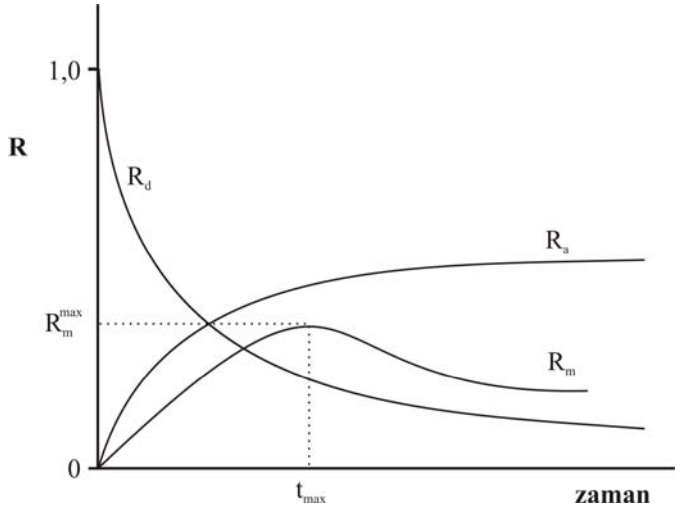
$$\frac{dR_a}{dt} = k_2 R_m \equiv J_a \tag{3.7}$$

şeklindedir. Bu eşitlikler zamana göre integre edilip düzenlenecek olursa aşağıdaki eşitlikler elde edilir.

$$R_d = \exp(-k_1 t) \tag{3.8}$$

$$R_m = \frac{k_1}{k_2 - k_1}\left[\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)\right] \tag{3.9}$$

$$R_a = 1 - \frac{1}{k_2 - k_1}\left[k_2 \exp(-k_1 t) - k_1 \exp(-k_2 t)\right] \tag{3.10}$$



Şekil 3.3 **A**rdışık reaksiyonlarda R_d, R_m, R_a'nın zamanla değişimi

Zamana karşı indirgenmiş metal pikrat konsantrasyonları (R değerleri) grafiğe geçirilirse Şekil 3.3'deki gibi eğriler elde edilir. Bu eğriler, (3.8), (3.9) ve (3.10) eşitliklerine ait olup, bu eşitliklerin fit edilmesiyle k_1 ve k_2 hız sabitleri bulunabilir.

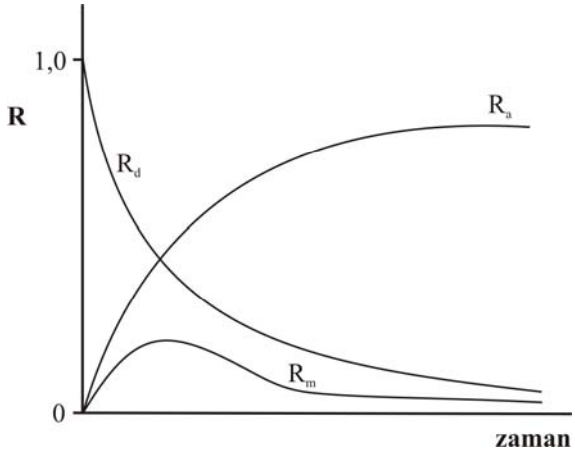
Membran fazda metal pikrat konsantrasyonu maksimum olduğunda ($dR_m/dt=0$);

$$R_m^{max} = \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{-k_2/(k_1-k_2)} \tag{3.11}$$

eşitliği yazılabilir. (3.11) eşitliğinin logaritması alınır ve yeniden düzenlenirse, (3.12) ve (3.13) eşitlikleri elde edilir.

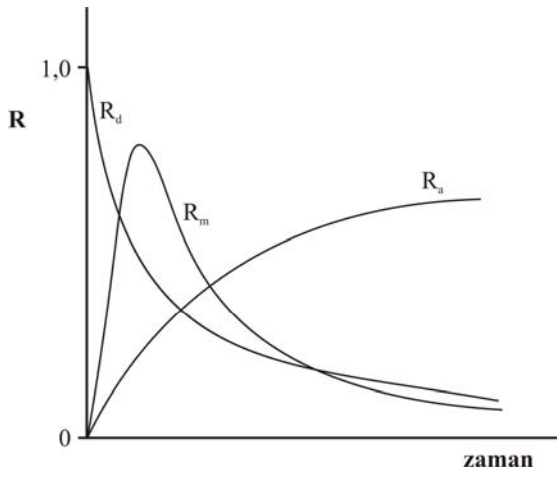
$$\ln\left(R_m^{max}\right) = -\left(\frac{k_2}{k_1-k_2}\right)\ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) \tag{3.12}$$

$$t_{max} = \ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right)\left(\frac{1}{k_1-k_2}\right) \tag{3.13}$$



Şekil 3.4 Ardışık reaksiyonlarda $k_1 << k_2$ olması durumunda donör, membran ve akseptör fazlardaki metal pikrat konsantrasyonu değişimi

Donör, membran ve akseptör fazlarındaki metal pikrat konsantrasyonlarının zamanla değişimi k_1 ve k_2 hız sabitlerine bağlıdır. $k_1 << k_2$ ise membran fazdaki metal pikrat konsantrasyonu düşük, akseptör fazdaki metal pikrat konsantrasyonu daha yüksektir (Şekil 3.4). $k_1 >> k_2$ ise membran fazdaki metal pikrat konsantrasyonu yüksek, akseptör fazdaki metal pikrat konsantrasyonu ise daha düşüktür (Şekil 3.5) (Cebe 1995).



Şekil 3.5 Ardışık reaksiyonlarda $k_1 >> k_2$ olması durumunda donör, akseptör ve membran fazlardaki metal pikrat konsantrasyonu değişimi

Akı (J) eşitliklerinin türetilmesi amacıyla (3.14) eşitliğindeki özdeşlik kullanılır.

$$\exp\left[-a\ln(\chi)\right] \equiv \chi^{-a} \tag{3.14}$$

(3.8), (3.9) ve (3.10) birinci derece zaman diferansiyel eşitliklerine göre oluşturulan akı eşitlikleri aşağıda verilmiştir.

$$\frac{dR_d}{dt} = -k_1 \exp(-k_1 t) \tag{3.15}$$

$$\frac{dR_m}{dt} = \frac{k_1}{k_2 - k_1}\left[k_2 \exp(-k_2 t) - k_1 \exp(-k_1 t)\right] \tag{3.16}$$

$$\frac{dR_a}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_2 - k_1}\left[\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)\right] \tag{3.17}$$

Bütün bu eşitliklerin karmaşıklığı, transport olacak türün transportu için belirlenen kinetik parametrelerin yorumlanmasını zorlaştıracağından, deneysel şartlar için elde edilen maksimum oluşum hızlarının belirlenmesi ve yorumlanması gerekmektedir. t'nin maksimum değeri eşitlik (3.15), (3.16) ve (3.17)'de yerine yazılırsa maksimum akı değerleri türetilir. Bunun için (3.13) eşitliği (3.15) eşitliğinde yerine yazılırsa (3.18) ve (3.19) eşitlikleri elde edilir.

$$\left.\frac{dR_d}{dt}\right|_{max} = -k_1 \exp(-k_1 t_{max}) \tag{3.18}$$

$$\left.\frac{dR_d}{dt}\right|_{max} = -k_1 \exp\left[-k_1 \ln(k_1 / k_2)/(k_1 - k_2)\right] \tag{3.19}$$

burada (3.14) özdeşliği kullanılarak ($\chi = k_1 / k_2, a = k_1 /(k_1 - k_2)$), (3.20) eşitliği elde edilir.

$$\left.\frac{dR_d}{dt}\right|_{max} = -k_1\left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{-k_1/(k_1-k_2)} \equiv J_d^{max} \tag{3.20}$$

(3.20) eşitliği, (3.17) eşitliğinde yerine yazılırsa (3.21) eşitliğine ulaşılır.

$$\left.\frac{dR_a}{dt}\right|_{max} = \frac{k_1 k_2}{k_2 - k_1}\left\{\exp\left[-k_1 \ln\left(\frac{(k_1/k_2)}{(k_1-k_2)}\right)\right] - \exp\left[-k_2 \ln\left(\frac{(k_1/k_2)}{(k_1-k_2)}\right)\right]\right\} \tag{3.21}$$

(3.14)'deki özdeşlik kullanılarak (3.22) eşitliği türetilir.

$$\left.\frac{dR_a}{dt}\right|_{max} = \frac{k_1 k_2}{k_2 - k_1}\left[\left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{-k_1/(k_1-k_2)} - \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{-k_2/(k_1-k_2)}\right] \tag{3.22}$$

(3.22) eşitliğindeki köşeli parantezin içindeki ifade düzenlenirse (3.23) eşitliği elde edilir.

$$\left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{-k_2/(k_1-k_2)}\left[\left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{-(k_1-k_2)/(k_1-k_2)} - 1\right] = \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{-k_2/(k_1-k_2)}\left(\frac{k_2-k_1}{k_1}\right) \tag{3.33}$$

(3.23) eşitliği (3.22)'de yerine yazılırsa, (3.24) eşitliği bulunur.

$$\left.\frac{dR_a}{dt}\right|_{max} = k_2\left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{-k_2/(k_1-k_2)} \equiv J_a^{max} \tag{3.24}$$

Eşitlik (3.22)'deki köşeli parantezin içindeki ifadenin işareti değiştirilir ise (3.25) eşitliğine ulaşılır.

$$\left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{-k_1/(k_1-k_2)}\left[1 - \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{(k_1-k_2)/(k_1-k_2)}\right] = \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{-k_1/(k_1-k_2)}\left(\frac{k_2-k_1}{k_2}\right) \tag{3.25}$$

(3.25) eşitliği, (3.22) eşitliğinde tekrar yerine yazılırsa (3.26) eşitliği elde edilir.

$$\left.\frac{dR_a}{dt}\right|_{max} = k_1\left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{-k_1/(k_1-k_2)} \tag{3.26}$$

Membran fazda metal pikrat konsantrasyonunun zamanla değişmediği durumda sistemin kararlı halde olduğu kabul edilir ve aşağıdaki eşitlik ile gösterildiği gibidir.

$$\left.\frac{dR_m}{dt}\right|_{max} = 0 \tag{3.27}$$

Membran fazdaki metal pikrat konsantrasyonu, sistemin kararlı halde olması nedeniyle J_d ve J_a akılarının birbirine eşit olması anlamına gelmektedir. Ancak bu akıların işareti birbirine göre zıttır. Bu durum (3.26) eşitliği ile (3.20) eşitliğinin karşılaştırılmasıyla görülebilir (3.28). Aynı zamanda maksimum akılarda birbirine eşit olmaktadır (3.39).

$$-J_d = +J_a \tag{3.28}$$

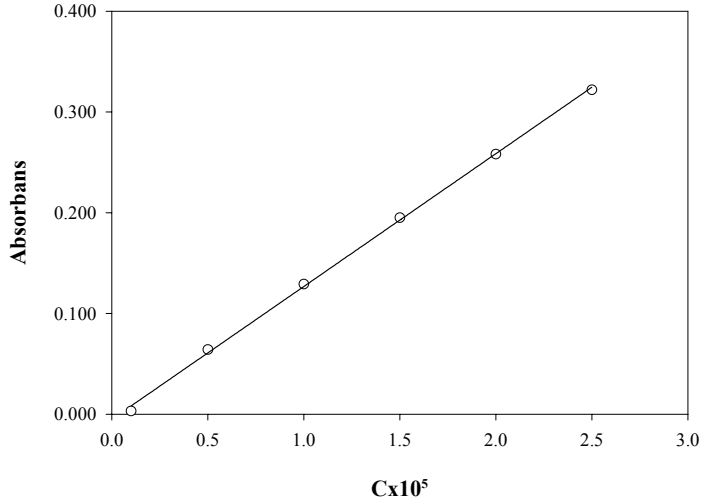
$$-J_d^{max} = +J_a^{max} \tag{3.29}$$

3.6 Kalibrasyon ve Kinetik Parametrelerin Hesaplanması

0.1-2.5x10^{-5} M aralığındaki Sr-pikrat çözeltilerinin 376 nm'de absorbans değerleri ölçüldü (Çizelge 3.1). Daha sonra ölçülen absorbans değerlerine karşılık konsantrasyon değerleri grafiğe geçirilerek A = 1.32x10^{4} C – 5.14x10^{-3} (R = 0.999) olan doğru denklemi elde edildi (Şekil 3.6). Bu doğru denklemi deneylerdeki metal pikrat konsantrasyonunun hesaplanmasında kullanıldı. Çalışmada kullanılan diğer Metaller için de aynı şekilde kalibrasyon grafikleri çizilerek konsantrasyon ile absorbans arasındaki doğru denklemleri bulundu ve hepsinde de yaklaşık aynı denklem elde edildi.

Çizelge 3.1 Farklı konsantrasyonlardaki Sr-pikrat için absorbans değerleri (λ=376 nm)

Konsantrasyon (M)	Absorbans
$0.1x10^{-5}$	0.003
$0.5x10^{-5}$	0.064
$1.0x10^{-5}$	0.129
$1.5x10^{-5}$	0.195
$2.0x10^{-5}$	0.258
$2.5x10^{-5}$	0.322



Şekil 3.6 Sr-pikrat için kalibrasyon grafiği

Çizelge 3.2 Donör ve akseptör fazlardan alınan numunelerin ölçülen absorbans ve hesaplanan Sr-pikrat konsantrasyonu değerleri

Zaman (dk)	A_d	A_a	$C_d x10^{-6}$ (M)	$C_a x10^{-6}$ (M)
0	0.322	0	25.00	0.00
15	0.314	0.001	24.20	0.47
30	0.306	0.004	23.59	0.70
60	0.286	0.007	22.08	0.93
120	0.252	0.034	19.50	2.98
180	0.224	0.054	17.38	4.49
240	0.178	0.086	13.89	6.92
300	0.174	0.106	13.59	8.43
360	0.152	0.133	11.92	10.48
420	0.134	0.153	10.56	12.00
480	0.118	0.175	9.34	13.66

Donör faz: $2.5x10^{-5}$ M Sr-pikrat çözeltisi, akseptör faz: saf su, membran faz: diklormetan içindeki $5x10^{-4}$ M taşıyıcı, 300 rpm ve T=298 K.

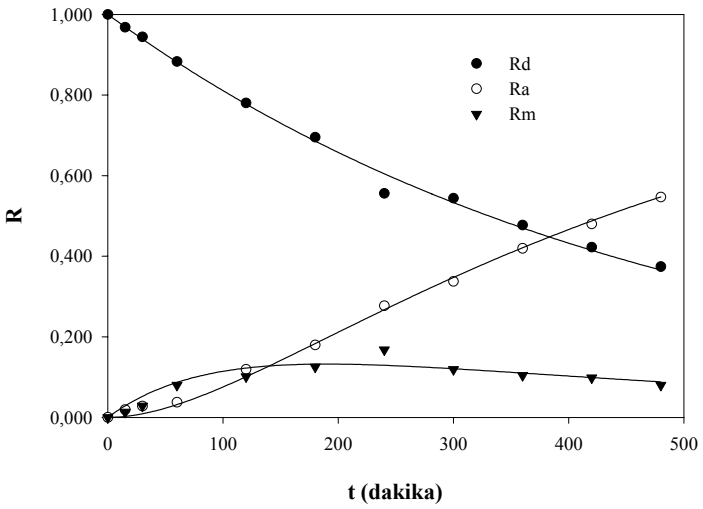
Deney anında farklı zamanlarda alınan numunelerin absorbans değerleri ve bu absorbanslardan hesaplanmış Sr-pikrat konsantrasyonu Çizelge 3.2'deki gibidir. Diğer metaller için de benzer hesaplamalar yapılmıştır.

Bölüm 3.5'te açıklandığı gibi Sr-pikrat transportunda R_d, R_m ve R_a'nın değerleri C_d, C_m ve C_a yardımıyla hesaplanarak (eşitlik 3.2) Çizelge 3.3'te verilmiştir. Donör, membran ve akseptör fazlardaki metal pikratın R değerlerinin zamanla değişim grafiği Şekil 3.7'de verilmiştir.

Çizelge 3.3 Belirli zaman aralıklarında ölçülen donör, akseptör ve membran fazlarındaki Sr-pikratın R_d, R_a ve R_m değerleri

t (dk.)	R_d	R_a	R_m
0	1.000	0.000	0.000
15	0.968	0.019	0.013
30	0.944	0.028	0.028
60	0.883	0.037	0.080
120	0.780	0.119	0.101
180	0.695	0.180	0.125
240	0.556	0.277	0.168
300	0.544	0.337	0.119
360	0.477	0.419	0.104
420	0.422	0.480	0.098
480	0.374	0.547	0.080

Donör faz: $2.5x10^{-5}$ M Sr-pikrat çözeltisi, akseptör faz: saf su, membran faz: diklormetan içindeki $5x10^{-4}$ M taşıyıcı, 300 rpm ve T=298 K.



Şekil 3.7 Sr-pikratın donör, membran ve akseptör R değerlerinin zamanla değişimi

R_d, R_m ve R_a değerleri (3.8), (3.9) ve (3.10) eşitliklerinde kullanılarak k_1, k_2 ve k_m değerleri hesaplanmıştır. SigmaPlot (SigmaPlot 2000 for Windows Version 6.00) programı yardımıyla yapılan hesaplamalarda önce k_1 değeri, daha sonra hesaplanan k_1 değerinin (3.9) ve (3.10) eşitliklerinde yerine yazılmasıyla k_2 ve k_m değerleri bulunmuştur. Sonuçta bu üç denklemden elde edilen k_1, k_2 ve k_m değerleri sırasıyla (3.11), (3.13), (3.20) ve (3.24) denklemlerinde yerine yazılarak R_m^{max}, t_{max}, J_d^{max}, J_a^{max} değerleri hesaplanmıştır. Bu değerler Çizelge 3.4'te verilmiştir.

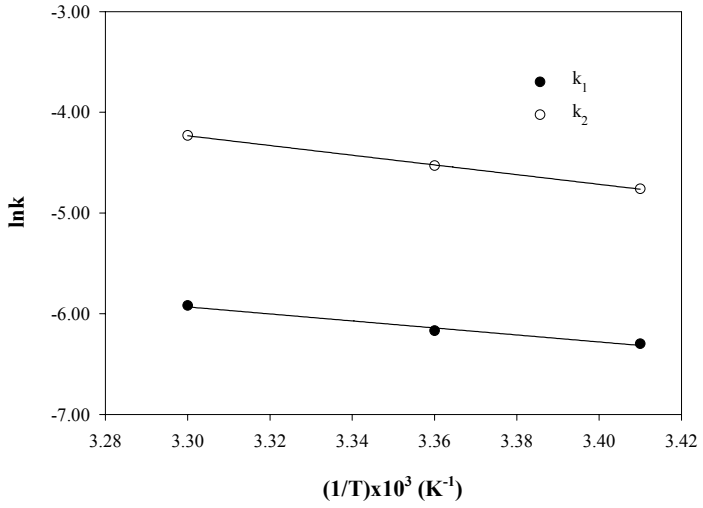
Çizelge 3.4 Sr-pikratın transportuna ait kinetik parametreler

k_1x10^4 (dk^{-1})	k_2x10^4 (dk^{-1})	k_mx10^4 (dk^{-1})	t_{max} (dk)	R_m^{max}	$J_d^{max}x10^3$ (dk^{-1})	$J_a^{max}x10^3$ (dk^{-1})
20.96	107.46	106.45	188.95	0.131	-1.41	1.41

Donör faz: $2.5x10^{-5}$ M Sr-pikrat çözeltisi, akseptör faz: saf su, membran faz: diklormetan içindeki $5x10^{-4}$ M taşıyıcı, 300 rpm ve T=298 K.

Farklı sıcaklıklardaki k_1 ve k_2 değerleri kullanılarak Arrhenius eşitliğine (3.30) göre çizilen lnk-1/T grafiklerinin (Şekil 3.8) eğiminden, ekstraksiyon ve geri ekstraksiyon için aktivasyon enerjileri sırasıyla 1.75 ve 2.43 kcal/mol olarak hesaplanmıştır.

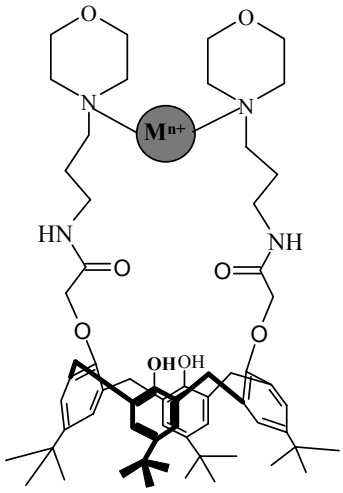
$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} \qquad (3.30)$$



Şekil 3.8 Sr-pikrat için Arrhenius grafikleri

4 ÇALIŞMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Bu çalışmada alkali ve toprakalkali metal iyonlarının çift yönlü transportu, taşıyıcı olarak *p-tert*-butil kaliks[4]aren morfolin amit türevinin kullanıldığı hacimli sıvı membranda incelenmiştir. Bozkurt ve ark. 2007, yapmış oldukları ekstraksiyon çalışmasında bu kaliksarenin alkali ve toprak alkali metal iyonları için iyi bir ekstrakte edici olduğunu ve metal iyonlarıyla kompleksleşmesinin Şekil 4.1'deki gibi olduğunu belirtmişlerdir.



Şekil 4.1 *p-tert*-butil kaliks[4]aren morfolin amit türevinin metal iyonlarıyla oluşturduğu kompleksin yapısı

Cs^+ ve Sr^{2+} iyonlarının transportu üzerine ligand konsantrasyonunun, çözücünün, karıştırma hızının ve sıcaklığın etkileri araştırılmıştır. Bu amaçla yapılan ön denemelerde optimum şartlar; membran fazdaki ligand derişimi $5x10^{-4}$ M, çözücü CH_2Cl_2, karıştırma hızı 300 rpm olarak belirlenmiştir. Sıcaklığın etkisi araştırılırken 293, 298 ve 303 K'de çalışılmıştır. Diğer metal iyonları için ise bütün çalışmalar optimum şartlarda ve 298 K'de gerçekleştirilmiştir. Bu değişkenlerden herhangi birisinin etkisini incelemek için diğer değişkenler sabit tutulup seçilen değişkenin transport üzerine etkisi araştırılmıştır. Deneylerden elde edilen sonuçlar ve bunların tartışması aşağıda yapılmıştır.

Bu çalışmada, elde edilen transport sonuçları Bozkurt ve ark. 2007, tarafından yapılan ekstraksiyon çalışması sonuçlarıyla paralellik göstermiştir.

4.1 Cs^+ ve Sr^{2+} İyonlarının Transportuna Ligand Konsantrasyonunun Etkisi

Cs^+ ve Sr^{2+} iyonlarının transportuna ligand konsantrasyonunun etkisini araştırmak amacıyla optimum şartlar kullanılarak üç farklı derişimde ($5x10^{-5}$, $1x10^{-4}$ ve $5x10^{-4}$ M) çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Transport çalışmalarından elde edilen kinetik parametreler Çizelge 4.1 ve 2'de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Farklı ligand konsantrasyonlarında Cs-pikratın transportu için elde edilen kinetik parametreler.

Konsantrasyon (M)	**k_1x10^4 (dk^{-1})**	**k_2x10^4 (dk^{-1})**	**t_{max} (dk)**	**R_m^{max}**	**$J_d^{max}x10^3$ (dk^{-1})**	**$J_a^{max}x10^3$ (dk^{-1})**
$5x10^{-5}$	7.98	66.47	362.48	0.090	-0.60	0.60
$1x10^{-4}$	11.56	89.35	262.89	0.095	-0.85	0.85
$5x10^{-4}$	25.00	118.48	166.44	0.139	-1.65	1.65

Donör faz: $2.5x10^{-5}$ M Cs-pikrat çözeltisi, akseptör faz: saf su, membran faz: diklormetan içinde farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış taşıyıcı, 300 rpm ve T=298 K.

Çizelge 4.2 Farklı ligand konsantrasyonlarında Sr-pikratın transportu için elde edilen kinetik parametreler.

Konsantrasyon (M)	**k_1x10^4 (dk^{-1})**	**k_2x10^4 (dk^{-1})**	**t_{max} (dk)**	**R_m^{max}**	**$J_d^{max}x10^3$ (dk^{-1})**	**$J_a^{max}x10^3$ (dk^{-1})**
$5x10^{-5}$	5.04	51.45	500.72	0.076	-0.39	0.39
$1x10^{-4}$	8.32	82.93	308.14	0.078	-0.64	0.64
$5x10^{-4}$	20.96	107.46	188.95	0.131	-1.41	1.41

Donör faz: $2.5x10^{-5}$ M Sr-pikrat çözeltisi, akseptör faz: saf su, membran faz: diklormetan içinde farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış taşıyıcı, 300 rpm ve T=298 K.

Çizelge 4.1 ve 2'den açıkça görüldüğü gibi, membran giriş hız sabiti (k_1) ve membran çıkış hız sabiti (k_2) ile akı değerleri (J_a^{max}, J_d^{max}) taşıyıcı konsantrasyonuna bağlı olarak, konsantrasyon artışıyla artmaktadır. Membrandaki taşıyıcı derişiminin maksimum değere ulaşması için geçen zaman (t_{max}) konsantrasyon artışıyla

azalırken, maksimum membran derişimi artmaktadır. Bunların sonucu olarak da transport hızı ve verimi konsantrasyonun artmasıyla artmaktadır. Bu sonuçlar literatürler ile uyum içindedir (Ersoz ve ark. 2002, Alpaydin ve ark. 2004, saf ve ark. 2006). En hızlı transportun gerçekleştiği $5x10^{-4}$ M taşıyıcı derişimi optimum derişim olarak belirlenmiştir.

Cs^+ ve Sr^{2+} iyonları için hesaplanan parametrelerden Cs^+ iyonunun, çok farklılık olmamasına rağmen daha hızlı transport edildiği belirlenmiştir. Bu sonuç literatürdeki eksraksiyon sonuçlarıyla uyum içindedir.

4.2 Cs^+ ve Sr^{2+} İyonlarının Transportuna Çözücünün Etkisi

Hacimlı sıvı membran sisteminde, Cs^+ ve Sr^{2+} iyonlarının transportu üzerine çözücünün etkisinin araştırılması amacıyla, optimum şartlarda CH_2Cl_2, $CHCl_3$ ve CCl_4 çözücüleriyle çalışılmıştır. Deney sonunda yapılan hesaplamalardan elde edilen kinetik parametreler Çizelge 4.3 ve 4'te verilmiştir.

Çizelge 4.3 Farklı çözücü sistemlerinde Cs-pikratın transportu için elde edilen kinetik parametreler.

Çözücü	k_1x10^4 (dk^{-1})	k_2x10^4 (dk^{-1})	t_{max} (dk)	R_m^{max}	$J_d^{max}x10^3$ (dk^{-1})	$J_a^{max}x10^3$ (dk^{-1})
CH_2Cl_2	25.00	118.48	166.44	0.139	-1.65	1.65
$CHCl_3$	7.32	72.13	353.01	0.078	-0.57	0.57
CCl_4	1.67	39.92	829.74	0.036	-0.15	0.15

Donör faz: $2.5x10^{-5}$ M Cs-pikrat çözeltisi, akseptör faz: saf su, membran faz: farklı çözücüler içindeki $5x10^{-4}$ M taşıyıcı, 300 rpm ve T=298 K.

Çizelge 4.4 Farklı çözücü sistemlerinde Sr-pikratın transportu için elde edilen kinetik parametreler.

Çözücü	k_1x10^4 (dk^{-1})	k_2x10^4 (dk^{-1})	t_{max} (dk)	R_m^{max}	$J_d^{max}x10^3$ (dk^{-1})	$J_a^{max}x10^3$ (dk^{-1})
CH_2Cl_2	20.96	107.46	188.95	0.131	-1.41	1.41
$CHCl_3$	5.60	62.11	425.77	0.071	-0.44	0.44
CCl_4	0.81	9.14	2912.60	0.070	-0.06	0.06

Donör faz: $2.5x10^{-5}$ M Sr-pikrat çözeltisi, akseptör faz: saf su, membran faz: farklı çözücüler içindeki $5x10^{-4}$ M taşıyıcı, 300 rpm ve T=298 K.

Çizelge 4.3 ve 4'ten görüldüğü gibi CH_2Cl_2 ile gerçekleştirilen transport deneyinde en yüksek transport hızı elde edilmiştir. Bu durum çözücülerin fizikokimyasal özellikleri ile açıklanabilir. Çözücünün polaritesinin artması transport verimini arttırmaktadır. Çünkü çözücünün polaritesinin artmasıyla, hacimli sıvı membran sistemlerindeki polar sulu fazlarla etkileşimi daha kolay olacaktır. Çalışmada kullanılan çözücülerin polariteleri büyükten küçüğe doğru CH_2Cl_2, $CHCl_3$ ve CCl_4 sırasında değişmektedir.

Transport hızına etki eden diğer bir faktör de çözücünün viskozitedir. Viskozitenin artması difüzyon katsayısının (Eşitlik 1.1) küçülmesine ve bunun sonucunda da transport hızının düşmesine neden olur. Çalışmada kullanılan çözücülerin viskoziteleri küçükten büyüğe doğru CH_2Cl_2, $CHCl_3$ ve CCl_4 sırasında değişmektedir.

Bu açıklamalardan transport çalışması için en uygun çözücünün CH_2Cl_2 olacağı açıkça görülmektedir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar da bu açıklamalarla uyum içerisindedir. Ersoz ve ark. 2002, Alpaydın ve ark. 2004, Saf ve ark. 2006, çalışmalarında da aynı durum tespit edilmiştir.

4.3 Cs^+ ve Sr^{2+} İyonlarının Transportuna Karıştırma Hızının Etkisi

Sıvı membran işlemlerinde transport hızı üzerine karıştırma hızının etkisini incelemek amacıyla, optimum şartlardan sadece karıştırma hızı değiştirilerek, 200, 250 ve 300 rpm'de çalışılmıştır. Hesaplanan kinetik parametreler Çizelge 4.5 ve 6'da verilmiştir.

Çizelge 4.5 Farklı karıştırma hızlarında Cs-pikratın transportu için elde edilen kinetik parametreler

Karıştırma Hızı (rpm)	k_1x10^4 (dk^{-1})	k_2x10^4 (dk^{-1})	t_{max} (dk)	R_m^{max}	$J_d^{max}x10^3$ (dk^{-1})	$J_a^{max}x10^3$ (dk^{-1})
200	18.65	66.48	265.75	0.171	-1.14	1.14
250	24.00	85.98	205.89	0.170	-1.46	1.46
300	25.00	118.48	166.44	0.139	-1.65	1.65

Donör faz: $2.5x10^{-5}$ M Cs-pikrat çözeltisi, akseptör faz: saf su, membran faz: diklormetan içindeki $5x10^{-4}$ M taşıyıcı, farklı karıştırma hızlarında ve T=298 K.

Çizelge 4.6 Farklı karıştırma hızlarında Sr-pikratın transportu için elde edilen kinetik parametreler

Karıştırma Hızı (rpm)	k_1x10^4 (dk^{-1})	k_2x10^4 (dk^{-1})	t_{max} (dk)	R_m^{max}	$J_d^{max}x10^3$ (dk^{-1})	$J_a^{max}x10^3$ (dk^{-1})
200	15.89	51.77	329.16	0.182	-0.94	0.94
250	18.36	83.98	231.71	0.143	-1.20	1.20
300	20.96	107.46	188.95	0.131	-1.41	1.41

Donör faz: $2.5x10^{-5}$ M Sr-pikrat çözeltisi, akseptör faz: saf su, membran faz: diklormetan içindeki $5x10^{-4}$ M taşıyıcı, farklı karıştırma hızlarında ve T=298 K.

Çizelge 4.5 ve 6'da görüldüğü gibi k_1 ve k_2 hız sabitleri karıştırma hızının artışıyla artmaktadır. t_{max} değerleri incelendiğinde membran fazındaki metal-pikrat derişiminin maksimum düzeye ulaşması için geçen sürenin karıştırma hızının artmasıyla azaldığı görülür. Bu da transport hızının karıştırma hızıyla arttığının diğer bir göstergesidir

Metal-taşıyıcı kompleksinin en kısa sürede oluştuğu ve en düşük R_m^{max} değerini aldığı 300 rpm'dir. Karıştırma hızının artmasıyla membran fazındaki metal-pikrat konsantrasyonunun maksimum değeri (R_m^{max}) azalmaktadır ki, bu da istenen bir durumdur (Alpoğuz ve ark. 2003). Transport hızının karıştırma hızıyla artması nedeniyle çalışmanın tamamı sistemimizin müsaade ettiği en yüksek karıştırma hızı olan 300 rpm'de yapılmıştır.

4.4. Cs^+ ve Sr^{2+} İyonlarının Transportuna Sıcaklığın Etkisi

293, 298 ve 303 K sıcaklıklarında Cs^+ ve Sr^{2+} iyonlarının transportu optimum şartlar kullanılarak çalışılmıştır. Her bir sıcaklıkta hesaplanan kinetik parametreler Çizelge 4.7 ve 8'de verilmiştir.

Çizelge 4.7 Farklı sıcaklıklarda Cs-pikratın transportu için elde edilen kinetik parametreler

Sıcaklık	k_1x10^4 (dk^{-1})	k_2x10^4 (dk^{-1})	t_{max} (dk)	R_m^{max}	$J_d^{max}x10^3$ (dk^{-1})	$J_a^{max}x10^3$ (dk^{-1})
293	21.84	93.52	202.89	0.150	-1.40	1.40
298	25.00	118.48	166.44	0.139	-1.65	1.65
303	30.09	158.13	129.58	0.129	-2.04	2.04

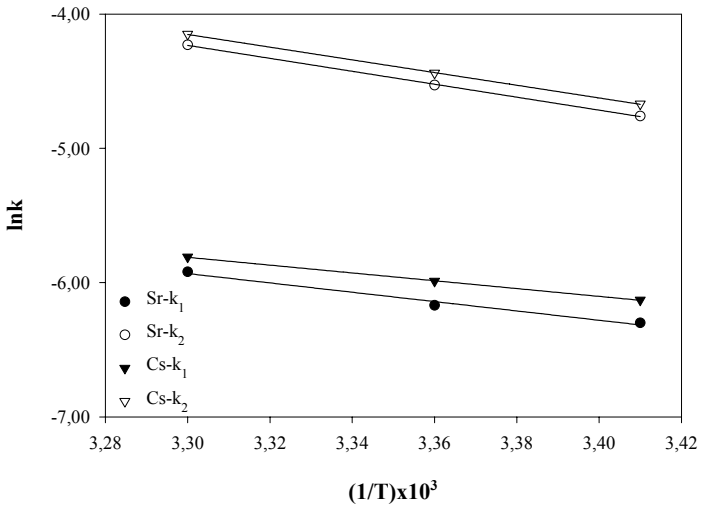
Donör faz: $2.5x10^{-5}$ M Cs-pikrat çözeltisi, akseptör faz: saf su, membran faz: diklormetan içindeki $5x10^{-4}$ M taşıyıcı, 300 rpm ve farklı sıcaklıklarda

Çizelge 4.8 Farklı sıcaklıklarda Sr-pikratın transportu için elde edilen kinetik parametreler

Sıcaklık	k_1x10^4 (dk^{-1})	k_2x10^4 (dk^{-1})	t_{max} (dk)	R_m^{max}	$J_d^{max}x10^3$ (dk^{-1})	$J_a^{max}x10^3$ (dk^{-1})
293	18.36	85.61	228.93	0.141	-1.21	1.21
298	20.96	107.46	188.95	0.131	-1.41	1.41
303	26.77	145.74	142.44	0.125	-1.83	1.83

Donör faz: $2.5x10^{-5}$ M Sr-pikrat çözeltisi, akseptör faz: saf su, membran faz: diklormetan içindeki $5x10^{-4}$ M taşıyıcı, 300 rpm ve farklı sıcaklıklarda

Her iki metal için de, sıcaklık artışının membran giriş (k_1) ve membran çıkış (k_2) hız sabitleri ile maksimum membran giriş (J_d^{max}) ve çıkış (J_a^{max}) akılarını arttırması, sıcaklıkla transport hızının arttığını göstermektedir. t_{max} sürelerinin sıcaklığın artmasıyla azalması taşıyıcı ligand ile metal iyonlarının kısa sürede kompleks oluşturması ve kompleksleşme olayının endotermik olmasını ifade etmektedir.



Şekil 4.2 Cs^+ ve Sr^{2+} transportuna ait farklı sıcaklıklardaki Arrhenius grafikleri

Ekstraksiyon ve geri ekstraksiyon aktivasyon enerjileri, farklı sıcaklıklardaki k_1 ve k_2 değerleri kullanılarak Arrhenius eşitliğine (3.30) göre çizilen lnk-1/T grafiklerinin (Şekil 4.2) eğiminden hesaplanmıştır. Bu değerler sırasıyla Sr^{2+} için 1.75 ve 2.43 kcal/mol, Cs^+ için ise 1.47 ve 2.38 kcal/mol olarak bulunmuştur. Ekstraksiyon ve geri ekstraksiyona ait k_1, k_2 ve aktivasyon enerjilerinin her iki metal iyonu için de birbirine yakın değerler olması transport olayının hemen hemen aynı

verimlilikle gerçekleştiğini göstermektedir. Yine de bu değerlere bakıldığında Cs^+ iyonlarının Sr^{2+} iyonlarına göre daha fazla taşındığını söyleyebiliriz.

Transport olayı difüzyon kontrollü olarak gerçekleştiğinde E_a değerleri oldukça düşük olurken kimyasal kontrollü transportlarda oldukça yüksek olmaktadır. Genellikle transport için aktivasyon enerjisinin değeri 10 kcal/mol'den küçük olduğu zaman transport difüzyon kontrollü olarak gerçekleştiği kabul edilmektedir (Alpaydin ve ark. 2004, Kobya ve ark. 1997). Bu çalışmada Cs^+ ve Sr^{2+} iyonlarının transportu için bulunan aktivasyon enerjisi değeri 10 kcal/mol'den küçük olduğundan Cs^+ ve Sr^{2+} iyonlarının transportunun difüzyon kontrollü olarak gerçekleştiğini söyleyebiliriz.

4.5 Seçicilik

Çalışmada taşıyıcı olarak kullanılan *p-tert*-butil kaliks[4]aren morfolin amit türevinin 1A ve 2A grubu metal iyonlarına karşı seçiciliğinin araştırılması amacıyla Li^+, Na^+, K^+, Cs^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} ve Ba^{2+} iyonlarının pikrat tuzları ile optimum şartlarda ve 298 K'de transport deneyleri yapılmıştır. Çalışmalar sonucunda elde edilen kinetik parametreler Çizelge 4.9'da verilmiştir.

Çizelge 4.9 Farklı metal pikratların transportu için elde edilen kinetik parametreler

Metal	k_1x10^4 (dk^{-1})	k_2x10^4 (dk^{-1})	t_{max} (dk)	R_m^{max}	$J_d^{max}x10^3$ (dk^{-1})	$J_a^{max}x10^3$ (dk^{-1})
Cs^+	25.00	118.48	166.44	0.139	-1.65	1.65
K^+	12.89	96.14	241.34	0.098	-0.94	0.94
Na^+	11.98	85.68	266.97	0.102	-0.87	0.87
Li^+	10.43	72.84	311.39	0.104	-0.75	0.75
Sr^{2+}	20.96	107.46	188.95	0.131	-1.41	1.41
Ba^{2+}	8.72	73.91	327.92	0.089	-0.65	0.65
Mg^{2+}	7.14	56.62	418.53	0.094	-0.53	0.53
Ca^{2+}	7.04	49.98	456.35	0.102	-0.51	0.51

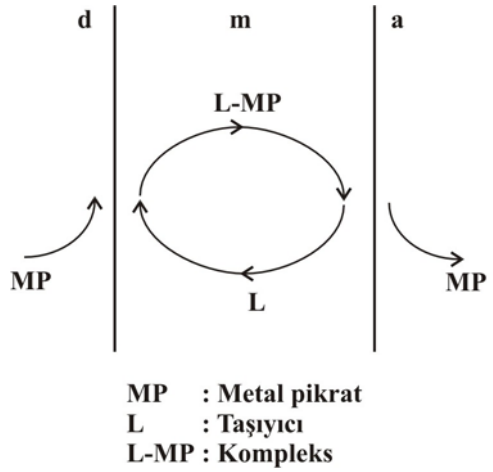
Donör faz: $2.5x10^{-5}$ M Metal-pikrat çözeltisi, akseptör faz: saf su, membran faz: diklormetan içindeki $5x10^{-4}$ M taşıyıcı, 300 rpm ve T=298 K.

Çizelge 4.9'daki kinetik parametreler incelendiğinde membran fazına giriş ve membran fazından çıkış hız sabitlerine kuvvetli bir şekilde bağlı olduğu ve tüm deneysel şartlar için $k_2>k_1$ olduğu bulunmuştur. Ayrıca, bu hız sabitleriyle birlikte t_{max}, R_m^{max}, J_d^{max} ve J_a^{max} değerleri metaller için bibirinden farklılıklar göstermektedir. Transport hızının $Ca^{2+}<Mg^{2+}<Ba^{2+}<Li^{+}<Na^{+}<K^{+}<Sr^{2+}<Cs^{+}$ sırasında olduğu ve kullandığımız taşıyıcının Cs^{+} ve Sr^{2+} iyonlarına karşı seçici davrandığı kinetik parametrelerden açıkça görülmektedir.

5 SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada membran fazında taşıyıcı olarak *p-tert*-butil kaliks[4]aren morfolin amit türevi kullanılarak hacimli sıvı membran transport çalışması yapılmıştır. Transport çalışmalarında farklı metaller, sıcaklıklar, karıştırma hızları, taşıyıcı konsantrasyonları ve çözücüler kullanılarak kinetik parametreler hesaplanmıştır. Deneysel olarak elde edilen verilerden SigmaPlot programı kullanılarak çizilen grafiklerin deneysel değerlerle uyum içerisinde olması (Şekil 3.7) bu çalışmanın kinetik modele uygunluğunu göstermiştir.

Tüm deneysel şartlar ve metaller için $k_2 > k_1$ olarak bulunmuş olması kompleksleşme reaksiyonun dekompleksleşme reaksiyonundan daha yavaş olduğunu ve transport hızında komleksleşme reaksiyonunun etkili olduğunu gösterir. Kullanılan metal iyonlarının transport mekanizmasının Şekil 5.1'deki gibi olduğu düşünülmektedir. Bu mekanizmaya göre d/m arayüzeyine gelen metal pikrat taşıyıcı ile kompleks oluşturarak m/a arayüzeyine difüzlenir ve burada kompleks bozunarak (dekompleksleşme) metal pikratı akseptör faza bırakıldıktan sonra taşıyıcı tekrar membran faz boyunca difüzlenerek tekrar d/m arayüzeyine döner ve bu mekanizma yeniden başlar.



Şekil 5.1 Metal pikratların *p-tert*-butil kaliks[4]aren morfolin amit türevi ile transport mekanizması

Transport olayının en verimli şekilde gerçekleştiği çalışma şartları çözücü olarak diklor metanın kullanıldığı, sıcaklığın 303 K, taşıyıcı konsantrasyonunun $5x10^{-4}$ M, karıştırma hızının 300 rpm'dir

Yapmış olduğumuz çalışma; transport verimine karıştırma hızının, çözücünün, konsantrasyonun ve sıcaklığın etkili olduğu ortaya konmuştur. Ayrıca Cs^{+} ve Sr^{2+} iyonlarıyla farklı sıcaklıklarda yapılan çalışmalardan elde edilen aktivasyon enerji değerlerinin büyüklük derecesinden transportun difüzyon kontrollü olduğu söylenebilir.

Bu çalışmadan elde edilen en önemli sonuç; Cs^{+} ve Sr^{2+} iyonlarının diğerlerine göre taşıyıcımız tarafından yüksek hızla taşınmış olmasıdır. Bunun sonucu olarak da şunu söyleyebiliriz; çalışmada kullandığımız metallerin karışımını ihtiva eden bir çözeltiden Cs^{+} ve Sr^{2+} iyonlarını ayrıştırılabilir.

KAYNAKLAR

Alpaydin, S., Yilmaz, M., Ersoz, M., 2004, "Kinetic Study of Hg(II) Transport Through a Bulk Liquid Membrane Containing Ester Derivative of bis-Calix[4]arene" Separation Science And Technology, 39, 2189–2206.

Alpoguz, H. K., Memon, S., Ersöz. M., Yilmaz, M., 2003, "Kinetics of Mercury (II) Transport Through a Bulk Liquid Membrane Containing Calix[4]arene Derivatives as a Carrier", Separation Science And Technology, 38, 1649-1664.

Andretti, G.D., Ungaro, R., and Pochini, A., 1979, "Crystal and Molecular Structure of Cyclo {quater[(5-t-butyl-2-hydroxy-1,3-phenylene)methylene]}Toluene (1:1) Clathrate", Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1005.

Athayde, A.L., Baker, R.W., Daniels, R., Le, M.H., Ly, J.H. 1997, "Pervaporation for Wastewater Treatment", Chemtech, 1, 34-39.

Baker, R.W. 2004, "Membrane Technology and Applications", Second Edition, John Wiley& Sons, Ltd., England.

Bandyopadhyaya, R., Bhowal, A., Datta, S. et.al. 1998, "A New Model of Batch Extraction in Emulsion Liquid Membrane: Simulation Of Globule-Globule Interaction And Leakage", Chemical Engineering Science, 53, 2799-2807.

Bartcsh, R.A., Charewicz, W.A., Kang, S. I. ve Walkowiak,W., 1987, "Proton-Coupled Transport of Alkali Metal Cations Across Liquid Membranes by Ionizable Crown Ethers", American Chemical Society, 98-110.

Bartsch R.A., Way J.D. 1995, "Preface", 209th National Meeting of the American Chemical Society, California, USA, 9-10

Bhowal, A., Datta, S. 1997, "Facilitated Transport through Liquid Surfactant Membrane: Analysis of Breakage Model", Journal of Membrane Science, 135, 245-250.

Bhowal, A., Datta, S. 2001, "Studies on Transport Mechanism of Cr (VI) Extraction from an Acidic Solution Using Liquid Surfactant Membranes", Journal of Membrane Science, 188, 1-8.

Boyadzhiev, L. ve Lazarova, Z., 1995, Liquid Membranes (Liquid Pertraction), Membrane Separations Technology, Principles and Applications, Edited by R.D. Noble and S.A. Stern, Elsevier Science, 283-352.

Bozkurt, S., Durmaz, M., Sirit, A., Yilmaz, M., 2007, "Synthesis of Calix[4]arene Mono and Diamide Derivatives and Selective Complexation of Alkali and Alkaline Earth Cations" Journal of Macromolecular Science, 44, 159-165.

Calzado, J.A., Palet, C. ve Valiente, M., 2001, "Metal Affinity Liquid Membrane, Part (III): Characterization of Transport Selectivity", Journal Separation Science, 24, 533-543.

Cardew, P.T., Le, M.S. 1998, "Membrane Processes: A Technology Guide", Athenacum Pres Ltd., Chapters 1-5, England.

Carrette, L., Friedrich, K.A., Stimming, U. 2000, "Fuel Cells: Principles, Types, Fuels, and Applications", A European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry, 1, 162-193,.

Cebe, M., 1995. "Fizikokimya" Cilt II, 42-55, Uludağ Üniversitesi Basımevi, Bursa.

Chakraborty, M., Bhattacharya, C., Datta, S. 2003, "Studies on the Applicability of Artificial Neural Network (ANN) in Emulsion Liquid Membranes", Journal of Membrane Science, 220, 155-164.

Cheremisinoff, N.P. 2002, "Handbook of Water and Waste Water Treatment Technologies", Butterworth-Heinemann, USA.

Chrisstoffels, L.A.J., Jong F., Reinhoudt, D.N. 1995, "Mechanistic Studies of Carrier Mediated Transport through Supported Liquid Membranes", 209th National Meeting of the American Chemical Society, California, USA, 18-55.

Conforth, J.W., Morgan, E.D., Potts, K.T. and Rees, R.J.W., 1973, "Preparation of Antitubeculous Polyxyethilene Ethers of Homogenous Structure" Tetrahedron, 29, 1659-1667

Cram, D. J., and Cram, J. J., 1994, "Container Molecules and Their Guests, in: Monographs in Supramolecular Chemistry", The Royal Society of Chemistry, Cambridge.

Demircioğlu, N., Levent, M., Kobya, M. and Topçu, N., 2000, "Kinetic Anaysis of Coupled Transport of Nitrite Ions Through Liquid Membranes at Different Temperatures", Filtration and Separation, 37, 51-56.

Devulapalli, R., Jones, F. 1999, "Separation of Aniline from Aqueous Solutions Using Emulsion Liquid Membranes", Journal of Hazardous Materials, B70, 157-170.

Draxler, J., Fürst W., Marr, R. 1988, "Separation of Metal Species by Emulsion Liquid Membranes", Journal of Membrane Science, 38, 281-293,.

Ediz, Ö., Tabakçı, M., Memon, S., Yılmaz, M., Roundhıll, D. M., 2004, A "Convenient Approach Towards The Synthesis of a "Proton Switchable" Chromium(VI) Extractant Based on Calix[4]arene", Supramolecular Chemistry, cilt 1-7.

Ersoz, M., Alpoğuz. H. K., Memon, S., Yilmaz, M., 2002, "Transport of Hg^{2+} Through Bulk Liquid Membrane Using a Bis-Calix[4]arene Nitrile Derivative as Carrier: Kinetic Analysis", New Journal of Chemistry, 26, 477-480.

Fedorenko, S.V., Mustafina, A.R., Ziganshina, A.U., Kazakova, E.K., Konovalov, A.I., 2001, "Calix[4]resorcinarene and Alkylaminomethylated calix[4]-resorcinarene-mediated Transport of Some Metal Complexes Through

Chloroform Bulky Liquid Membrane" Materials Science and Engineering: C, 18, 271-274.

Feng, X., Huang, R.Y.M. 1997, "Liquid Separation by Membrane Pervaporation: A Review" Industrial & Engineering Chemistry Research, 36, 1048-1066,.

Fried, J.R. 2003, "Polymer Science and Technology", Prentice-Hall PTR, Second Edition, , 485-525.

Godino, M.P., Barrag, V.M., Villaluenga, J.P.G., Ruiz-Bauz, C., Seoane, B., 2006, "Water and Methanol Transport in Nafion Membranes with Different Cationic Forms: 1. Alkali Monovalent Cations" Journal of Power Sources, 160, 181–186

Groupe Carbone Lorraine, 1995. "Vapor Permeation", Membran Trennverfahren, GFT November

Gutsche, C.D., 1983, "Calixarenes", Accounts of Chemical Research, 16, 161-170

Gutsche, C.D., 1998, "Calixarenes Revisited", The Royal Society of Chemistry Cambridge.

Gutsche, C.D., and Bauer, L.J., 1985, "Calixarenes. 14. The Conformational Properties of The Ethers and Esters of the Calix[6]arene and the Calix[8]arene", Journal of the American Chemical Society, 107, 6059-6063.

Gürel, L. ve, Büyükgüngör, H. 2006, "Liquid Membranes in Advanced Treatment", Ankara Üniversitesi Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi, 2, 30-44.

He, D. and Ma, M., 2000. "Transport of Cadmium(II) Transport Through a Liquid Membrane Containing Amine Extractants as Carriers", Journal of Membrane Science, 169, 53.

Ho, W.S.W., Poddar, T.K. 2001, "New Membrane Technology for Removal and Recovery of Chromium from Wastewaters",Environmental Progress,20,44-52

Ho, W.S.W., Sirkar, K.K. 1992, "Membrane Handbook", Van Nostrand Reinhold, New York, 976.

Izatt, R. M., Bradshaw, J. S., Pawlak, K., Bruening, R. I., and Tarbet, B. J., 1992, "Thermodynamic And Kinetic Data For Macrocycle Interaction With Neutral Molecules", Chemical Reviews, 92, 1261-1354.

Izatt, R.M., Haws, R.M., Lamb, J.D., Dearden, D.V., Brown, P.R., McBride D.W., Christensen, J.J., 1984, "Facilitated Transport From Ternary Cation Mixtures Through Water-Chloroform-Water Membrane Systems Containing Macrocycle Ligands", Journal of Membrane Science, 20, 273-284.

Izatt, R.M., LindH, G.C., Bruening, R.L., Bradshaw, J.S., Lamb, J.D. Christensen, J.J., 1986, Design of Cation Selectivity into Liquid Membrane Systems Using Macrocyclic Carriers, Pure&Appl. Chem., 58, No.11, 1453-1460.

Jonquières, A., Clément, R., Lochon, P., Néel, J., Dresch, M., Chrétien, B., 2002, "Industrial State-of-the-art of Pervaporation and Vapour Permeation in the Western Countries", Journal of Membrane Science, 206, 87-117.

Judd, S. and Jefferson, B., 2003, "Membranes for Industrial Wastewater Recovery and Re-use", Elsevier, UK, 14-74,.

Julbe, A., Farrusseng, D., Guizard, C. 2001, "Porous Ceramic Membranes for Catalytic Reactors-Overview and New Ideas", Journal of Membrane Science, 181, 3-20.

Karaküçük, A., 2002, "Yeni Bir Kiral Kaliks[4]arencrown Eter Türevinin Sentezi" Y. Lisans Tezi FBE, Konya

Kobya, M., Topçu, N., Demircioğlu, N., 1997, "Kinetic Anaysis of Coupled Transport Thiocyanate Ions Through Liquid Membranes at Different Temperatures", Journal of Membrane Science 130, 7-15.

Lamb, J.D., Bruening, R.L., Izatt, R.M., Hirashima, Y., Tse P. ve Christensen, J.J., 1988, "Characterization of a Supported Liquid Membrane for Macrocycle-

Mediated Selective Cation Transport, Journal of Membrane Science", 37, 13-26.

Lehn, J.M., 1995, " Supramolecular Chemistry", VCH, Weinheim.

Leverd, P.C., Bonnamour, I.D., Lamartine, R., and Nierlich, M., 2000, "Using a Large Calixarene as a Polyalkoxide Ligand: *tert*-Butylcalix[12]arene and Its Complex with the Uranyl Cation", Chemical Communications, 493-494.

Li, L., Dong, J., Nenoff, T.M.,2007, "Transport of water and alkali metal ions through MFI zeolite membranes during reverse osmosis", Separation and Purification Technology", 53, 42-48.

Lin, C.C., Long, R.L. 1997, "Removal of Nitric Acid by Emulsion Liquid Membrane: Experimental Results and Model Prediction", Journal of Membrane Science, 134, 33-45,.

Li, N.N., 1968, Separating Hydrocarbons with Liquid Membrane, U.S. Patent, 3, 410-794

Lin, Y.S. 2001, "Microporous and Dense Inorganic Membranes: Current Status and Prospective", Separation and Purification Technology, 25, 1-3, 39-55,

Lizon, T.G., Ortiz, E.S.P. 2000, "Drop Sizes in Liquid Membrane Dispersions", Industrial and Engineering Chemistry Research, 39, 5020-5028,.

Ma, S.L., Wang, X.Z., Fan, C.H., Qian-Ling, G., Zhu W.X., Zhang, J., 2007, "The synthesis of phenol-containing diazamacrocycles and liquid membrane transports of alkali cations". Journal of Molecular Structure. In Pres.

Ma, M., He, D., Wang, Q., Xie, Q., 2001, "Kinetics of Europium(III) Transport Through a Liquid Membrane Containing HEH(EHP) in Kerosene", Talanta 55, 1109-1117.

Miyoski, H., 1999, “Donan dialysis with ion-exchange membranes. III. Diffusion coefficients using ions of different valence”, Separation Science and Technology, 34, 231-241.

Mulder, M., 1991, “Basic Principles of Membrane Technology”, Kluwer Academic Publisher, Netherlands, 357.

Nabi, S.A., Naushad M., 2007, “Studies 0f Cation-Exchange Thermodynamics for Alkaline Earths and Transition Metal Ions on a New Crystalline Cation-Exchanger Aluminium Tungstate: Effect of The Surfactant’s Concentration on Distribution Coefficients of Metal Ions”, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 293, 175-184.

Noble, R.D. ve Koval, C.A., 1989, “Facilitated Transport Membrane Systems”, Chemical Engineering Progress, 85, 58-70

Noble, R.D., Way, J.D. June, 1986, “Liquid Membrane Technology: An Overview”, 8th Rocky Mountain Regional Meeting of the American Chemical Society, Denver, Colorado, USA, 1-26.

Noordman, T.R., Ketelaar, T.H., Donkers, F., Wesselingh, J.A. 2002, “Concentration and Desalination of Protein Solutions by Ultrafiltration”, Chemical Engineering Science, 57, 693-703.

Paul, D., Sikdar, S.K. 1998, “Clean Production with Membrane Technology”, Clean Products and Processes, 1, 39-48.

Pedersen, C. J., 1988, “The Discovery of Crown Ethers”, Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, 6, 337-350.

Peterson, R.T., Lamb, J.D. April, 1995, “Rational Design of Liquid Membrane Separation Systems”, 209th National Meeting of the American Chemical Society, California, USA, 57-74.

Pinto, C.G., Laespada, M.E.F., Pavon, J.L.P., Cordero, B.M. 1999, "Analytical Applications of Separation Techniques through Membranes", Laboratory Automation and Information Management, 34, 115-130.

Saf, A.Ö., Alpaydin, S., Sirit, A., 2006, "Transport kinetics of chromium(VI) ions through a bulk liquid membrane containing *p-tert*-butyl calix[4]arene 3-morpholino propyl diamide derivative" Journal of Membrane Science, 283, 448-455.

Sahoo, G.C., Dutta, N.N. 2002, "Perspectives in Liquid Membrane Extraction of Cephalosporin Antibiotics", Advances in Biochemical Engineering/ Biotechnology, 75, 209-242.

Salt, Y., Hasanoğlu, A., Salt, İ., Keleşer, S., Özkan S., Dinçer, S., 2005, "Pervaporation Separation of Ethylacetate-Water Mixtures Through a Crosslinked Poly(vinylalcohol) Membrane", Vacuum, 79, 215-220,

Schneider, H.J. and Dürr, H., Eds. 1991, Frontiers in Supramolecular Organic Chemistry and Photochemistry; VCH: Weinheim,

Sharma, U., Deepa, S., Mishra, D., 1999, "Carrier-Mediated Transport of Some Main Group Metal Ions Across Various Organic Liquid Membrane", Separation Science and Technology, 34, 3113-3124.

Singh, R., 1998, "Industrial Membrane Separation Processes", Chemtech, 4, 33-44.

Sirkar, K.K., Shanbhag, P.V., Kovvali, A.S. 1999, "Membrane in a Reactor: A Functional Perspective", Industrial & Engineering Chemistry Research, 38, 3715-3737.

Skelland, A:H:P. and Meng, X., 1999, Non-newtonian conversion solves problems of stability, permeability and swelling in emulsion liquid membranes. Journal of Membrane Science, 158, 1-15.

Suk, D.E., Matsuura, T., 2006, "Membrane-Based Hybrid Processes: A Review", Separation Science and Technology, 41, 595–626.

Szejtli, J., 1988, Cyclodextrin Technology. Topics in Inclusion Science; Kluwer Academic Publishers Dordrecht, Vol. 1.

Takeda, Y., Endō K., Yoshiyama D., Watanabe K., Fukada N., Katsuta S., 2007, "Quantitative Elucidation of Macrocyclic Effect on Extraction-Ability and -Selectivity. Benzo-18-crown-6 and its Open-ring Analog 1,2-bis[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]benzene–Alkali Metal Picrate Systems" Journal of Molecular Liquids, 130, 21-28.

Vögtle, F., 1993, Supramolecular Chemistry: An Introduction, J. Wiley and Sons, New York.

Wan, Y., Zhang, X. 2002, "Swelling Determination of W/O/W Emulsion Liquid Membranes", Journal of Membrane Science, 196, 185-201.

Wiencek, J.M., Hu, S-Y. April, 1995, Raghuraman B., "Use of Emulsions, Microemulsions, and Hollow Fiber Contactors as Liquid Membranes", 209th National Meeting of the American Chemical Society, California, USA, 319-328.

Xu, T. 2005, "Ion Exchange Membranes: State of Their Development and Perpective", Journal of Membrane Science, 263, 1-29.

Yaftian, M.R., Zamani, A.A., Rostamnia, S. 2006, "Thorium (IV) ion-selective transport through a bulk liquid membrane containing 2-thenoyltrifluoroacetone as extractant-carrier" Separation and Purification Technology, 49, 71-75.

Yordanov, A.T., Wolf, N.J., Georgiew, E.M., Koch, H.F., Falana, O.M. and Roundhill, D.M., 1999, "Derivatized Calix[4]arenes as Selective Phase Transfer Extractants for Hevy Metal and Oxyion Salts", Comments on Inorganic Chemistry, 20, 163-175.

Zhang, S., Drioli, E. 1995, "Pervaporation Membranes", Separation Science and Technology, 30, 1-31.