



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KROMAT İYONLARININ TRANSPORTUNUN TİYADİAZİN TÜREVİ İÇEREN POLİMER İÇERİKLİ MEMBRAN İLE İNCELENMESİ

Ahmet Özgür SAF

DOKTORA TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Ekim-2010

KONYA

Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Ahmet Özgür SAF tarafından hazırlanan "Kromat İyonlarının Transportunun Tiyadiazin Türevi İçeren Polimer İçerikli Membran ile İncelenmesi" adlı tez çalışması 04/10/2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	**İmza**
Başkan Prof.Dr. Salih YILDIZ	.....
Danışman Yrd.Doç.Dr. Sabri ALPAYDIN	.....
Üye Prof.Dr. Tevfik ATALAY	.....
Üye Prof.Dr. Mustafa ERSÖZ	.....
Üye Yrd.Doç.Dr. İ.Hilal GÜBBÜK	.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Bayram SADE
FBE Müdürü

Bu tez çalışması S.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından FBE 08101025 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.



Ahmet Özgür SAF

04.10.2010

ÖZET

DOKTORA TEZİ

KROMAT İYONLARININ TRANSPORTUNUN TİYADİAZİN TÜREVİ İÇEREN POLİMER İÇERİKLİ MEMBRAN İLE İNCELENMESİ

Ahmet Özgür SAF

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd.Doç.Dr. Sabri ALPAYDIN

2010, 117 Sayfa

Jüri
Yrd.Doç.Dr. Sabri ALPAYDIN
Prof.Dr. Salih YILDIZ
Prof.Dr. Tevfik ATALAY
Prof.Dr. Mustafa ERSÖZ
Yrd.Doç.Dr. İ.Hilal GÜBBÜK

Bu çalışmada, taşıyıcı olarak ilk kez kullanılan tiyadiazin türevleri içeren PIM ile asidik ortamdan Cr(VI)'nın uzaklaştırılması ve elektrokaplamacılık atık suyundan Cr(VI)'nın geri kazanılması araştırılmıştır. Tiyadiazin türevlerinin membran sistemlerinde Cr(VI)'nın transportu için taşıyıcı olarak kullanılabileceği gösterilmiştir. Polimer içerikli membran ile gerçekleştirilen transport deneylerinde Cr(VI)'nın transportuna plastikleştirici türünün ve miktarının etkisi, taşıyıcı konsantrasyonunun ve taşıyıcıdaki fonksiyonel grubun etkisi, membran kalınlığının etkisi, donör fazdaki asit türünün ve donör fazdaki HCl konsantrasyonunun etkisi ile akseptör fazdaki CH_3COONH_4 konsantrasyonunun etkisi araştırılmıştır.

Tiyadiazindeki amin grubuna bağlı olan grubun değişmesiyle Cr(VI)'nın geri kazanım oranının EFFAT>MFFAT>FFAT sırasında değiştiği bulunmuştur. Optimum membran bileşiminde taşıyıcı olarak kullanılan FFAT'ın konsantrasyonunun artmasıyla Cr(VI)'nın transportunda 0,7 M'a kadar bir artış, daha yüksek konsantrasyonlarda ise bir azalma görülmüştür. Cr(VI)'nın kullanılan plastikleştirici türüne bağlı olarak geri kazanım oranının NPOE>TEHP>BEHA>DBP sırasında değiştiği bulunmuştur. Cr(VI)'nın transportunu donör fazdaki asit türünün $HCl>H_2SO_4>HNO_3$ şeklinde etkilediği; asit konsantrasyonunun artması ile Cr(VI) transportunun önce arttığı 0,5 M'dan sonra azaldığı bulunmuştur. Taşıyıcı olarak kullanılan FFAT'ın elektrokaplamacılık atık suyunda bulunan Cu(II), Ni(II), Al(III) ve Fe(III) metal iyonlarını taşımadığı, sadece Cr(VI)'ya karşı seçici olduğu gözlenmiştir. Ayrıca elde edilen membrana AFM, FT-IR ve temas açısı ölçümleri yapılarak karakterize edilmiştir.

Sonuç olarak elde edilen PIM ile asidik ortamdan Cr(VI) %89,83 oranında uzaklaştırılmış, elektrokaplamacılık atık suyundan Cr(VI)'nın seçimli olarak uzaklaştırılması başarı ile uygulanmış ve %43,29 oranında geri kazanım sağlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Polimer içerikli membran (PIM), 2 amin tiyadiazin, Cr(VI)'nın uzaklaştırılması, kolaylaştırılmış transport, membran karakterizasyonu.

ABSTRACT

Ph.D THESIS

INVESTIGATION OF TRANSPORT OF Cr(VI) IONS USING POLYMER INCLUSION MEMBRANE CONTAINING THIADIAZINE DERIVATIVE

Ahmet Özgür SAF

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
DOCTOR OF PHILOSOPHY
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

Advisor: Asst. Prof.Dr. Sabri ALPAYDIN

2010, 117 Pages

Jury
Asst. Prof.Dr. Sabri ALPAYDIN
Prof.Dr. Salih YILDIZ
Prof.Dr. Tevfik ATALAY
Prof.Dr. Mustafa ERSÖZ
Asst. Prof.Dr. İ.Hilal GÜBBÜK

In this study, the transport of Cr(VI) ions from an acidic aqueous solution and recovery of Cr(VI) from electroplating wastewater through a PIM containing thiadiazine derivetives firstly used as a carrier were investigated. It was showed that thiadiazine derivatives can be used as carrier in PIMs for transport of Cr(VI). The influences of type of plasticizer and amount of plasticizer, concentration of carrier and functional groups attached to carrier, thickness of membrane, type of acid and concentration of HCl in donor phase, concentration of CH_3COONH_4 in acceptor phase was examined in the transport experiments of Cr(VI) through PIM.

The recovery factor of Cr(VI) was obtained as EFFAT>MFFAT>FFAT with the change of attached moieties on the amine group in thiadiazine molecules. The transport of Cr(VI) increases with the increase of the concentration of FFAT up to the value of 0,7 mol/dm^3 used as carrier in the optimum membrane content and it decreases at the higher concentrations. We found that the recovery factor of Cr(VI) follows the sequence of NPOE>TEHP>BEHA>DBP in different plasticizers. It was obtained that type of acid in the donor phase effects the transport of Cr(VI) with the following order of $HCl>H_2SO_4>HNO_3$, and the transport of Cr(VI) increases with the increase of concentration of acid up to the value of 0,5 mol/dm^3 while it decreases with the increase of that value. We observed that FFAT used as carrier does not transport Cu(II), Ni(II), Al(III) ve Fe(III) metal ions in electroplating wastewater, while it only shows selectivity towards Cr(VI). Also, PIM was characterized by using AFM and FTIR techniques and contact angle measurements.

In conclusion, Cr(VI) was removed from the acidic solution through PIM with the value of %89,83. And also, the removal of Cr(VI) from electroplating wastewater samples has been successfully applied with the recovery factor of %43,29.

Keywords: Polymer inclusion membrane (PIM), 2 amine thiadiazine, removal of Cr(VI), facilitated transport, membrane characterization.

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi Anabilim Dalı Öğretim Üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Sabri ALPAYDIN yönetiminde gerçekleştirilmiştir. Selçuk üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Doktora Tezi olarak sunulan bu çalışma, S.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından FBE 08101025 no'lu proje ile desteklenmiştir.

Çalışmam boyunca her konuda, yardımlarını benden esirgemeyen, bilgi ve tavsiyeleri ile beni yönlendiren değerli danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Sabri ALPAYDIN'a saygı ve şükranlarımı sunarım.

Tez konumun belirlenmesinde yardımcı olan S.Ü. Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyelerinden Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ'e, deneylerin yürütülmesinde ve geliştirilmesinde büyük yardımlarını gördüğüm S.Ü. Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi Anabilim Dalı Öğretim Üyelerinden Sayın Prof. Dr. Tevfik ATALAY'a, Doç. Dr. Emine Güler AKGEMCİ'ye ve Yrd. Doç. Dr. Haluk BİNGÖL'e saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamda kullanılan taşıyıcı maddeleri sentezleyerek çalışmamın büyük ölçüde gerçekleşmesini sağlayan, sabrını, bilgilerini ve vaktini benden esirgemeyen S.Ü. Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi Anabilim Dalı Öğretim Üyelerinden Sayın Doç. Dr. Ahmet COŞKUN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Hayatım boyunca bana sonsuz destek veren çok değerli anneme ve babama, yardımlarını ve sabrını esirgemeyen, her türlü fedakârlıkta bulunan sevgili eşime ve oğluma sevgi ve şükranlarımı sunarım.

Ahmet Özgür SAF
KONYA-2010

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **ix**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Membran Teknolojileri 4
1.2. Sıvı Membranlar 8
1.2.1. Hacimli sıvı membran 10
1.2.2. Emülsiyon sıvı membran 11
1.2.3. Destekli sıvı membran 13
1.3. Sıvı Membran Sistemlerinde Transport Mekanizmaları 17
1.3.1. Basit transport 18
1.3.2. Kolaylaştırılmış transport 19
1.3.3. Eşleşmiş transport 20
1.3.4. Aktif transport 22
1.4. Polimer İçerikli Membran (PIM) 23
1.4.1. Polimer destek maddesi 24
1.4.2. Taşıyıcılar 25
1.4.3. Plastikleştiriciler 38
1.5. Transport Olayı 42
1.5.1. Fick'in difüzyon yasaları 42
1.5.2. Transportta yürütücü kuvvet gradyanı 44
1.5.3. Transport kinetiği 45
1.6. Sulu Ortamdaki Krom Türleri 51

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **54**

3. MATERYAL VE METOT **64**

3.1. Kullanılan Kimyasallar 64
3.2. Taşıyıcıların Genel Sentezi 64
3.3. Kullanılan Cihazlar 66
3.4. Deney Düzeneği 67
3.5. Deneysel Bölüm 68
3.5.1. Kullanılan taşıyıcının dağılma katsayısının belirlenmesi 68
3.5.2. PIM'in hazırlanması 68
3.5.3. Transport çalışmaları 69
3.5.4. Kalibrasyon grafiğinin eldesi ve parametrelerin hesaplanması 70

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA **73**

4.1. Plastikleştirici Türünün Etkisi 73
4.2. Plastikleştirici Miktarının Etkisi 74
4.3. Taşıyıcı Konsantrasyonunun Etkisi 76
4.4. Taşıyıcıdaki Fonksiyonel Grubun Etkisi 77
4.5. Membran Kalınlığının Etkisi 78
4.6. Donör Fazdaki Asit Türünün Etkisi 80
4.7. Donör Fazdaki HCl Konsantrasyonunun Etkisi 81
4.8. Akseptör Fazdaki CH_3COONH_4 Konsantrasyonunun Etkisi 82
4.9. Kararlılık Çalışmaları 84
4.10. Seçicilik Çalışması ve Elektrokaplama Atık Suyuna Uygulanması 85
4.11. Yüzey Karakterizasyonu 86

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 91

KAYNAKLAR 95

ÖZGEÇMİŞ 108

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

A:	membran yüzey alanı
D:	difüzyon katsayısı
dC/dx:	konsantrasyon gradyanı
J:	akı ($m^{-2}s^{-1}$)
J_i:	başlangıç akısı (mol/sm^2)
k:	hız sabiti (1/s)
P_i:	başlangıç geçirgenlik katsayısı (m/s)
RF:	donör fazdan akseptör faza transport olan %Cr(VI) miktarı
V:	donör faz hacmi

Kısaltmalar

(a):	akseptör faz
(d):	donör faz
(m):	membran faz
BBPA:	bis(1-bütilpentil)adipat
BEHA:	bis(2-etilheksil) adipat
BEHP:	bis(2-etilheksil) fıtalat
BLM:	hacimli sıvı membran
CAB:	selüloz asetat bütarat
CAP:	selüloz asetat propionat
CTA:	selüloz triasetat
CTB:	selüloz tri bütarat
CYANEX 272:	di(2,4,4-trimetilpentil) fosfinik asit
CYANEX 301:	di(2,4,4-trimetilpentil) ditiyofosfinik asit
CYANEX 302:	di(2,4,4-trimetilpentil) monotiyofosfinik asit
d/m:	donör/membran arayüzeyi
D2EHPA:	di(2-etilheksil) fosforik asit
DBBP:	dibütil bütil fosfanat
DBP:	dibütil fıtalat
DBPT:	di-n-bütil fıtalat
DBS:	dibütil sebakat
DNNS:	3,7-dinonil-naftalen-1-sülfonik asit
DOA:	bis(2-etilheksil) adipat
DTPA:	di(2-etilheksil) ditiyofosforik asit
EB:	etil benzoat
EEB:	2-etoksietil ester benzoik asit
EFFAT:	N-etil-5-(4-fenoksifenil)-6H-1,3,4-tiyadiazin-2-amin
ELM:	emülsiyon sıvı membran
EPEG:	etil fitalil etil glikolat
FFAT:	5-(4-fenoksifenil)-6H-1,3,4-tiyadiazin-2-amin
FLM:	akıcı sıvı membran
FL-SLM:	düz tabaka destekli sıvı membran
HFCLM:	hollow fiber sıvı membran
HF-SLM:	delikli lif destekli sıvı membran
HLM:	hibrit sıvı membran

ILM:	sabitlenmiş sıvı membran
LIX 63:	5,8-dietil-7-hidroksi-6-dodesan oksim
LIX 84-I:	2-hidroksi-5-nonilasetofenon oksim
LIX 860-I:	5-dodesil salisil aldoksim
m/a:	membran/akseptör arayüzeyi
MFFAT:	N-metil-5-(4-fenoksifenil)-6H-1,3,4-tiyadiazin-2-amin
MHS:	multi membran hibrit sistem
MPEG:	metil fitalil etil glikolat
NPOE:	2-nitrofenil oktil eter
ONPPE:	2-nitrofenil pentil eter
PE:	polietilen
PIM:	polimer içerikli membran
PNPHE:	p-nitrofenil n-heptil eter
PP:	polipropilen
PTFE:	politetrafloroetilen
PVC:	polivinil klorür
SLM:	destekli sıvı membran
SW-SLM:	spiral sarmal destekli
TBEP:	tris(2-butoksietil) fosfat
TBP:	tri-n-butil fosfat
TBPO:	tri-n-bütilfosfin oksit
TDPNO:	4-(1-*n*-tridesil)piridin N-oksit
TEHP:	tris (2-etilheksil) fosfat
TIOA:	triisooktilamin
TOA:	tri-n-oktilamin
TODGA:	*N*,*N*,*N'*,*N'*-tetraoktil-3-oksapentandiamit
TOF:	tris(2-etilheksil) fosfat
TOPO:	tri-n-oktil fosfin oksit
β-diketon:	benzolaseton

1. GİRİŞ

Antik çağlarda metal cevherlerinin işlenmeye başlamasından bu yana metallerin doğal çevrimleri dışında insan faaliyetleri sonucu çevreye yayılımları artmaya başlamıştır. Günümüzde endüstrinin gelişmesiyle birlikte çevreye endüstriyel atıklarla bol miktarda bırakılan ve insanoğlu için bir tehdit unsuru olan toksik metaller su kaynaklarına, ırmak, göl ve yeraltı sularına endüstriyel atıklarla veya asit yağmurlarının toprakta bulunan ağır metalleri çözmesi ile geçtiği bilinmektedir. Toksik metallerin çevreye yayılımına sebep olan önemli endüstriyel faaliyetler çimento üretimi, demir-çelik sanayi, termik santraller, cam üretimi, çöp ve atık çamur yakma tesisleridir. Toksik ağır metallerden kaynaklanan çevre kirliliği dünya genelindeki en önemli problemlerden olduğu için bu metalleri içeren endüstriyel atıkların çevreye bırakılmadan önce temizlenmesi zorunludur. Bu nedenle endüstriyel atıklarla kirlenen toprak ve sudaki toksik metallerin uzaklaştırılması ile ilgili çalışmalar önem kazanmaktadır.

Çevreye bırakılan endüstriyel atıklardaki toksik metaller toprak ve suya geçerek kirlilik oluşturmakta, bunlar da insan vücuduna çeşitli yollarla alınarak insan sağlığını tehdit etmektedir. Vücuda alınan toksik metaller enzimlerle etkileşerek proteinlerin yapısını bozar ve dokularda birikerek zararlı etkilere yol açarlar. Ağır metallerden krom toksik metallerin en tehlikelilerinden birisidir. Krom; boya, çelik, metalurji, elektrokaplama, tekstil, deri, çimento, kağıt ve kauçuk gibi endüstrilerinden atık olarak çevreye bol miktarda yayılmaktadır. Krom, doğal ve endüstriyel kaynaklarda Cr(III) ve Cr(VI) bileşikleri şeklinde bulunur. Krom içeren minerallerin endüstriyel oksidasyonu ile fosil yakıtların, ağaç ve kağıt ürünlerinin yanması sonucunda çevredeki Cr(VI) miktarı her geçen gün biraz daha artmaktadır. Cr(VI)'nın toksik ve kanserojen etkisi olmasına karşın Cr(III) daha az toksiktir ve hatta düşük miktarlarda Cr(III) glikoz metabolizması için gereklidir. Gerçekte Cr(VI)'nın DNA'ya zarar verdiği, kansere ve alerjik hastalıklara sebep olduğu, deri, sindirim sistemi ve akciğerleri tahriş ettiği bilinmektedir (Barceloux, 1999). Bu nedenle endüstriyel atıklardan Cr(VI)'nın uzaklaştırılması yoğun bir ilgiye sahiptir. Cr(VI)'nın endüstriyel atıklardan uzaklaştırılması için sıvı-sıvı ekstraksiyon (Quejhanı ve ark., 2003), iyon değişimi (Sengupta ve ark., 1988), adsorpsiyon (Selvi ve ark., 2001), biyosorpsiyon (Kumar ve ark., 2007), elektrokimyasal çöktürme (Peng ve ark., 2004) ve membran uygulamaları

(Muthuraman ve ark., 2009; Venkateswaran ve Palanivelu, 2005; Rajasimman ve ark., 2009) gibi birçok ayırma teknikleri literatürlerde rapor edilmiştir.

Son yıllarda gelişen teknoloji ve artan nüfusla birlikte artan su ihtiyacına bağlı olarak sınırlı miktarda bulunan kaynakların tüketimi hızlanmış ve bu kaynakları kısmen de olsa geri kazanmak için bilinen arıtma yöntemleri yetersiz kalmaya başlamıştır. Ortaya çıkan kirliliğin yanı sıra doğal kaynakların da hızlı bir şekilde tüketilmesi gelecekte ortaya çıkabilecek muhtemel problemlerin habercisidir. Bu nedenle hem ekonomik açıdan uygun olan hem de mevcut kaynakların tükenmesine imkân vermeyecek sistemlerin geliştirilmesi kaçınılmaz bir hal almıştır. Bu noktada gün geçtikçe yenilenen ve ileri arıtım sistemleri olarak ele alınan membran tekniklerinin kullanımı önem kazanmaktadır ve destilasyon, adsorpsiyon, ekstraksiyon gibi klasik ayırma tekniklerine alternatif olarak görülebilmektedir.

Membran kullanımının genel amacı; saflaştırma, deriştirme ve ayırmadır. Klasik tekniklerle yarışabilen veya onlarla birlikte kullanılabilen membran sistemleri genellikle düşük enerji gerektiren ayırma teknikleridirler. Ayrıca klasik ayırma tekniklerine göre yüksek seçicilik, modülerlik gibi avantajları vardır. Ayırma işlemlerinde mikrofiltrasyon (Bruschke, 1995), ultrafiltrasyon (Lipp ve ark., 1998) ters osmoz (Nataraj ve ark., 2009), diyaliz (Castro ve ark., 2008), elektrodiyaliz (Wang ve ark., 2006), gaz ayrımı (Soni ve ark., 2009), pervaporasyon (Wu ve ark., 2008) ve sıvı membranlar (Saf ve ark., 2006) gibi çeşitli membran tekniklerinin kullanıldığı görülmektedir. Ayrıca bu tekniklerin kullanıldığı ayırma ve saflaştırma işlemlerinde kirleticilerin seçimli olarak ayrılması da büyük önem taşımaktadır.

Çözücü ekstraksiyonu ile bir ortamda bulunan türlerin ayrılması veya saflaştırılması sağlanabilir. Ancak aşırı miktarda taşıyıcı ve çözücü kullanılması gibi dezavantajları bulunmaktadır. Bu dezavantajları iyileştirmek için yüksek transport hızına, yüksek seçiciliğe sahip ve minimum taşıyıcı gereksinimine ihtiyaç duyan sıvı membranlar geliştirilmiştir (Alvarez ve ark., 2005). Hacimli sıvı membran (BLM), emülsiyon sıvı membran (ELM) ve destekli veya sabitlenmiş sıvı membran (SLM veya ILM) metal iyonlarının geri kazanımı (Ochromowicz ve Apostoluk, 2010) gazların (Zhao ve ark., 2010) ve izomerlerin (Yang ve Chung, 2007) ayrılmasında kullanılmıştır. Ancak yapılan araştırmalar sonucunda sıvı membranların da bazı dezavantajlara sahip oldukları ortaya konulmuştur. Bunlar, BLM çalışmalarında, membranın düşük ara yüzey alanına sahip olması ve kütle transfer hızının düşük olması, ELM uygulamalarında elde edilen emülsiyonların düşük kararlılığa sahip olması

(Venkateswaran ve ark., 2007), SLM'lerde membran çözücüsü ve organik taşıyıcının sulu faza kaçması ve membran kararlılığının düşük olması (Nghiem ve ark., 2006) şeklindedir.

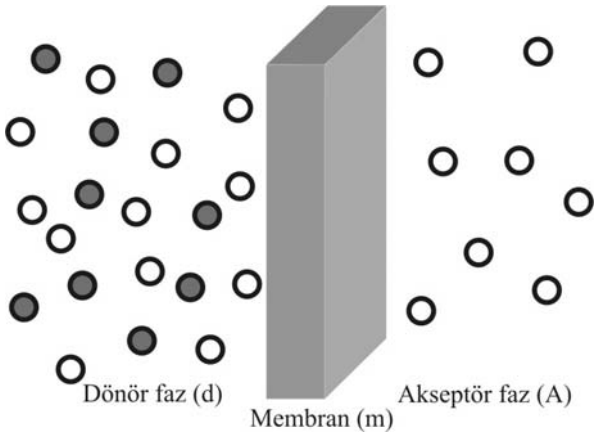
Günümüzde çok popüler bir bilim haline gelen membran teknolojisinin alternatif metotlarından biri olan sıvı membran tekniği, Li'nin (1968) yılında bu alandan aldığı ilk patentten sonra hızlı bir şekilde gelişmiştir. Son yıllarda ayırma proseslerinden olan sıvı mebran tekniklerinin uygulamalarında önemli bir artış gözlenmiştir (Jafari ve ark., 2009; Trejo ve ark., 2009; Kumbasar, 2008; Alpoğuz ve ark., 2007). Membranla gerçekleşen kütle transferi teknik olarak basit ve düşük enerji tüketimine sahip olmasından dolayı, laboratuvar düzeyinde ayırma işlemlerinin geliştirilerek verimliliğinin arttırılması ile atık sulardan toksik metallerin ayrılması gibi çevresel problemlerin çözümü için kullanılmıştır (Noble ve Stern, 1995).

Sıvı membranlar; donor ve akseptör fazı birbirinden ayıran, membran faz olarak isimlendirilen ve taşıyıcıyı içeren organik fazdan oluşur. Organik faz içerisindeki taşıyıcılar asidik, bazik ve nötral özellik gösteren maddelerdir ve bunlar geniş bir endüstriyel alanda çoğu hidrometalurjik uygulamalarda yaygın olarak çalışılmış ve kullanılmıştır (Sengupta ve ark., 2009; Ersöz, 2007; Kocherginsky ve ark., 2007).

Bu çalışmada, tiyadiazin türevlerinin kullanıldığı ve membran çeşitlerinden biri olan polimer içerikli membran (PIM) ile sulu ortamdan kromat iyonlarınının transportu ve uzaklaştırılabilirliği araştırılmıştır. Polimer içerikli membran ile gerçekleştirilen transport deneylerinde Cr(VI)'nın transportuna membran bileşiminin, taşıyıcının, plastikleştirici türünün ve miktarının, donör fazdaki asit türünün ve konsantrasyonunun ve akseptör fazdaki amonyum asetat konsantrasyonunun etkisi araştırılmıştır. Ayrıca çalışmanın uygulanabilirliği araştırılarak, elektrokaplamacılıkta kullanılan ve bol miktarda Cr(VI) içeren atık çözeltideki Cr(VI)'nın seçimli olarak geri kazanılması sağlanmıştır. Optimum membran bileşiminde hazırlanan PIM ile kararlılık çalışması gerçekleştirilmiş, membranın yapısı AFM, FT-IR ve temas açısı ölçümleri ile aydınlatılmıştır. Ayrıca, PIM çalışmalarında taşıyıcı olarak tiyadiazin türevlerinin ilk kez kullanılmış olması nedeniyle bu çalışmanın literatüre önemli bir katkıda bulunacağını düşünmekteyiz.

1.1. Membran Teknolojileri

Membran kullanılarak gerçekleştirilen ayırma işlemi, membran ayırma prosesi olarak tanımlanabilir. Bütün membran proseslerinin temelinde ayırma aracı olarak bir membran kullanılır. Kullanılan membranın kalınlığı mikron seviyesinden birkaç milimetreye kadar değişebilir. Membran, iki faz arasındaki yarı geçirgen yapıya verilen isimdir. Şematik olarak bir membranın gösterimi Şekil 1.1'de verilmiştir. Eğer karışımdaki bir bileşen membran kullanılarak diğer bileşenlerden daha hızlı taşınır ise ayırma işlemi gerçekleştirilmiş (Mulder, 1998; Ho ve Sirkar, 1992) demektir. Kısaca membranlar, seçici bir şekilde ayırmanın ve transportun gerçekleştirildiği sistemler olarak da tanımlanabilir. Şayet membranlar yarı geçirgen faz ayırıcılar olarak düşünülürse, membran kavramı birçok uygulamayı da içine alacak şekilde genişletilebilir.



Şekil 1.1. Şematik olarak bir membranın gösterimi (Mulder, 1998)

Membranlar; yapıları (gözenekli ve gözeneksiz), morfolojik özellikleri (katı ve sıvı membranlar), uygulama sahaları (gaz-sıvı, sıvı-sıvı ayırma, vb.), transport mekanizmaları (adsorpsiyon ve difüzyon) ve destek maddesinin türü (doğal ve sentetik) gibi farklı özelliklerine göre sınıflandırılabilmektedir (Cheryan, 1998). Gelişmiş ve halen gelişmekte olan birçok membran prosesi mevcuttur. Bunlar arasında tam anlamıyla gelişimini tamamlamış ve endüstriyelleşmiş olan membran prosesleri mikrofiltrasyon, nanofiltrasyon, ters osmoz ve elektrodiyalizdir. Pervaporasyon, gaz karışımlarının ayrılması, kolaylaştırılmış transport gibi membran ayırma yöntemleri endüstriyel uygulamalarının yanı sıra laboratuvar ve pilot ölçekli uygulamalarla gelişmeye devam etmektedir (Salt ve Dinçer, 2006).

Ayırma işlemi membranın hem kimyasal hem de fiziksel yapısıyla belirlenmekte olup basınç, konsantrasyon, elektriksel potansiyel ve sıcaklık farkının biri veya bir kaçıyla oluşturulan yürütücü kuvvetle gerçekleşmektedir (Mulder, 1998). Membran ile gerçekleşen transport donör fazdaki bileşenlere etki eden yürütücü kuvvetin bir sonucu olarak meydana gelir. Birçok durumda membrandan geçiş hızı yürütücü kuvvet ile orantılıdır. Örneğin; akı-kuvvet ilişkisi basit doğrusal bir eşitlikle ifade edilir. Akı ve yürütücü kuvvet arasındaki ilişki aşağıdaki eşitlikte verilmiştir.

$$J=-A(dX/dx) \qquad (1.1)$$

Bu eşitlikte; J akı, A orantı katsayısı, dX/dx transport bariyerine (membrana) dik bir x ekseni boyunca X'in (sıcaklık, konsantrasyon, basınç) değişimi olarak verilen yürütücü kuvvetin büyüklüğüdür. Eşitlik 1.1'de kullanılırken transport işleminin makroskopik olduğu ve membranın bir hacme sahip olduğu varsayılmıştır. Membran, taşınan molekül ya da parçacıkların bir sürtünme ya da dirence maruz kaldığı bir arafaz olarak düşünülür.

Eşitlik 1.1 sadece kütle akısını değil, ısı akısı, hacim akısı, moment akısı ve elektriksel akıyı da açıklamak için kullanılabilir. A katsayısı akının türüne göre; difüzyon katsayısı (D, Fick yasası), geçirgenlik katsayısı (L_p, Darcy yasası), termal yayılma (λ, Fourier yasası), kinematik viskozite ($v=\eta/\rho$, Newton yasası) ve elektriksel iletkenlik ($1/R$, Ohm yasası) katsayıları olarak isimlendirilir (Bölüm 1.5.2).

Membran prosesleri basınç, konsantrasyon, elektriksel potansiyel ve sıcaklık farkı yürütücü kuvvetlerine göre aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir (Nath, 2008)

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

- Diyaliz
- Membran ekstraksiyonu

3. Elektriksel potansiyel farkının yürütücü kuvvet olduğu membran prosesleri

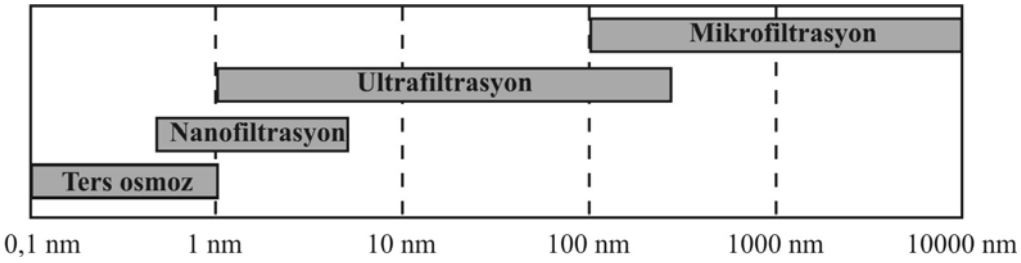
- Elektrodiyaliz

4. Sıcaklık farkının yürütücü kuvvet olduğu membran prosesleri

- Membran destilasyonu

Basınç farkının yürütücü kuvvet olduğu membran prosesleri çözünmüş veya askıda kalmış türlerin zorlanarak membrandan süzüldüğü sistemlerdir. Bu sistemler membran ile ayrılan tanecik büyüklüğü açısından birbirinden farklıdır. Bu yöntemlerin uygulanabilme aralıkları Şekil 1.2 ve Çizelge 1.1'de gösterilmiştir.

Ters osmoz yönteminde gözenekleri 0,5-2 nm çapında membranlar kullanılmaktadır. Bu membranlar suda çözünmüş olan mikro türlerin ayrılmasında kullanılır (tuz gibi). Ters osmos sisteminin temel uygulaması yer altı sularından veya deniz suyundan içme suyunun üretilmesidir.



Şekil 1.2. Basınç farkının yürütücü kuvvet olduğu membran proseslerinde parçacık boyutları (Nath, 2008)

Çizelge 1.1. Basınç farkının yürütücü kuvvet olduğu çeşitli membran proseslerinde parçacık büyüklükleri ve özellikleri (Nath, 2008)

Membran prosesi	Parçacık büyüklüğü (μm)	Parçacık özellikleri
Ters osmoz	0,0001 (0.1 nm)	İyonik
Nanofiltrasyon	0,0001-0,001 (0.1-1 nm)	İyonikten molekülere
Ultrafiltrasyon	0,001-0,1 (1-100 nm)	Molekülerden makromolekülere
Mikrofiltrasyon	0,1-10 (100-10000 nm)	Makromolekülerden hücresel yapıya
Pervaporasyon	<1 nm	Gaz/buhar molekülleri
Gaz ayırma	<1 nm	Gaz molekülleri

Nanofiltrasyon yönteminde ters osmoz ve ultrafiltrasyon membranların arasında olan yaklaşık 2 nm gözenek boyutuna sahip membranlar kullanılmaktadır. Genellikle 200'den büyük molekül ağırlığına sahip laktoz, sakkaroz ve glikoz gibi maddelerin ayrılmasında kullanılır. Nanofiltrasyon membran, şeker ve $MgSO_4$ gibi multivalent tuzları tutar, ancak NaCl gibi monovalent tuzları geçirir (Cheremisinoff, 2002).

Ultrafiltrasyon yönteminde gözenek çapının 2-100 nm olduğu membranlar kullanılmaktadır. Bu membranlar proteinler gibi çözünmüş makro moleküllerin süzülmesi için kullanılabilir. Ultrafiltrasyon peynir altı sularındaki proteinlerin toplanması ve elektrokaplamada ortaya çıkan kolloidal boya parçacıklarının geri kazanılması işlemlerinde kullanılır.

Mikrofiltrasyon yönteminde membranın gözenek çapı 0,1-10 μm arasındadır. Mikrofiltrasyon prosesinde kullanılan membranlar çözeltide asılı parçacıkları, bakterileri veya büyük boyutlu kolloidleri süzmek için kullanılır.

Pervaporasyon yöntemi sıvı karışımdaki uçucu bir veya daha fazla türün seçici olarak ayrılması için yapılan buharlaştırma işlemidir. Pervaporasyonda sıvı karışım, membranın bir tarafı ile temas edecek şekilde yerleştirilir ve ayrılmak istenen madde ortamdan buhar olarak uzaklaştırılır. Pervaporasyon endüstride %90-95'lik etil alkolün dehidrasyonunda (etil alkol-su azeotropik karışımından suyun uzaklaştırılımasında) kullanılmaktadır.

Gaz ayırma yönteminde donör fazdaki bir gaz karışımı yüksek basınçta membranın yüzeyi boyunca geçirilerek, donör fazdaki bir bileşinin seciçi olarak ayrılması olayıdır. En önemli uygulamaları azottan hidrojenin ayrılması, havadan azotun eldesi ve metandan karbondioksidin ayrılmasıdır (Baker ve ark., 1991).

Diyaliz, gözenekli membranın donör faz tarafında bulunan çözünen türlerin akseptör faz tarafına konsantrasyon gradyanının sonucu olarak difüze olması olayıdır. Çözünen türler arasındaki ayırma çözünen türlerin difüzyon hızlarındaki farklılığın sonucu olarak meydana gelir. Endüstriyel olarak birkaç uygulaması olmasına rağmen, böbrek yetersizliği olan hastalardaki kandan toksik maddelerin uzaklaştırılması gibi çok önemli bir uygulama alanına sahiptir.

Membran ekstraksiyonu, çok fazlı (genellikle üçlü) sistemler kullanılarak konsantrasyon gradyanının sonucu olarak meydana gelen ayırma işlemidir. Membran ekstraksiyonu için sıvı ekstraksiyon, yardımlı kolaylaştırılmış ekstraksiyon, kolaylaştırılmış transport vb. isimlerin kullanılmasına rağmen en çok sıvı membran olarak bilinmektedir (Noble ve Stern, 1995). Membran ekstraksiyonunda çoğunlukla

membran faz içerisinde taşınacak tür ile etkileşime giren bir taşıyıcı bulunmaktadır. Bu sistemler farklı şekilde dizayn edilerek laboratuar ölçekli uygulamalarda kullanılmaktadır. Membran ekstraksiyonundan Bölüm 1.2'de Sıvı Membranlar olarak ayrıntılı bir şekilde bahsedilmiştir.

Elektrodiyaliz yöntemi elektriksel potansiyel gradyanı ile oluşan yürütücü kuvvet altında sulu çözeltiden iyonların uzaklaştırılması için kullanılır. Bu prosesde anyon ve katyon değiştirici membran çiftleriyle oluşturulan yüzlerce küçük hücre birleştirilerek elektrodiyaliz hücresi elde edilir ve basınç-sıkıştırma prensibinden yararlanılır. Elektrodiyalizin temel uygulaması mineralli sulardaki tuzluluğun giderilmesidir. Bununla birlikte peynir altı sularını deiyonize hale getirmek gibi gıda sanayisindeki kullanım alanları da gittikçe artmaktadır.

Membran destilasyonu ile gerçekleştirilen ayırma prosesi donör fazda bulunan çeşitli bileşenlerin buharlaşması esasına dayanmaktadır. Farklı sıcaklıkta olan iki sıvı faz mikro gözenekli hidrofobik membran ile ayrılmaktadır. Sıcak olan tarafta ayrılacak olan tür buharlaşır, mikro gözenekli membran boyunca transport olur ve soğuk olan tarafın membran arayüzeyinde yoğunlaşma meydana gelir (Drioli ve ark., 1986). Bu prosesdeki buhar transportu için yürütücü kuvvet sıcaklık gradyanından dolayı meydana gelen her iki arayüzdeki buhar basıncı farkıdır. Uygulama alanı ise fermantasyon ürünlerinden alkolün uzaklaştırılmasıdır.

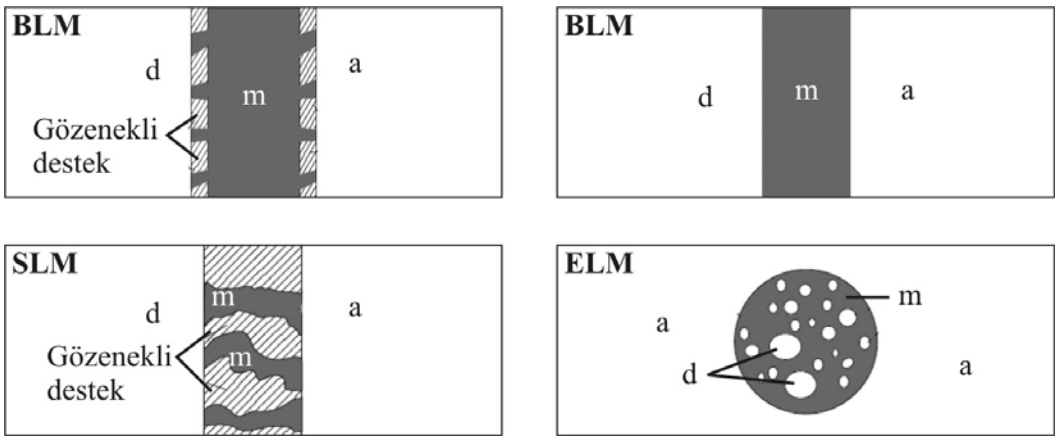
Membran ayırma proseslerinin endüstrideki uygulamaları Çizelge 1.2.'de gösterilmiştir.

1.2. Sıvı Membranlar

Yapılarına göre sıvı membranlar Şekil 1.3'de gösterildiği gibi BLM, SLM ve ELM olarak üç gruba ayrılmaktadırlar. Bazı kaynaklarda polimer içerikli membran, jel membran ve delikli lif destekli (HF-SLM) membranların bu gruplamaya dahil edildiği görülmektedir. Ancak ilk ikisi destekli sıvı membranın, üçüncüsü de hacimli sıvı membranın kısmen değiştirilmiş şekli olduğundan ayrı bir gruplamaya ihtiyaç duyulmamıştır (Kislik, 2010).

Çizelge 1.2. Membran ayırma proseslerinin endüstrideki uygulamaları (Seader ve Henley, 2006).

Ters Osmos	Tuzlu (acı) sudan tuzun uzaklaştırılması Atık suların temizlenmesi Yer altı ve yüzey sularının işlenmesi Şarap ve biradan alkolün uzaklaştırılması
Nanofiltrasyon	Suyun demineralizasyonu Ca ve Mg gibi iyonların tutularak suyun yumuşatılması Atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılması
Ultrafiltrasyon	Peynir yapmadan önce sütün ön derişikleştirme işlemi Meyve sularının arıtılması ve temizlenmesi Fermantasyon suyundan aşıların ve antibiyotiklerin geri eldesi Kağıt yapımında rengin giderilmesi
Mikrofiltrasyon	İlaçların steril edilmesi işlemi Antibiyotiklerin saflaştırılması Meşrubatların ve içeceklerin üretim esnasında temizlenmesi
Pervaporasyon	Alkol-su karışımının dehidratasyonu Organik çözücülerden suyun uzaklaştırılması Sudan organik maddelerin uzaklaştırılması
Gaz ayırma	Metan ve diğer hidrokarbonlardan CO_2 ve H_2 nin ayrılması Zenginleştirilmiş oksijen ve azot içindeki havanın ayrılması Helyumun geri alınması Biyogazdan metanın toplanması
Diyaliz	Metabolizmadan gelen atık maddelerin uzaklaştırılması Kandaki elektrolit dengesinin sağlanması Sülfürik asitten nikel sülfatın ayrılması
Membran ekstraksiyonu	Elektrokaplamacılıkta elde edilen atık sudan Ni^{2+}'nın eldesi Atık sulardan fenol, krezol, Cr(VI), U(VI), Pu(IV), alkali metal ve ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması Amino asit, amino asit esterleri ve enantiyomerlerin ayrılması O_2,CO_2, N_2 gazlarının ayrılması
Elektrodiyaliz	Deniz suyundan sofra tuzunun üretilmesi Tuzlu suyun tuzunun giderilmesi Elektro kaplamadan elde edilen atık suların işlenmesi Peynir altı sularının demineralizasyonu (mineralini giderme) Ultra saf su üretimi
Membran destilasyonu	Endüstriyel atıklardan HCl'nin eldesi



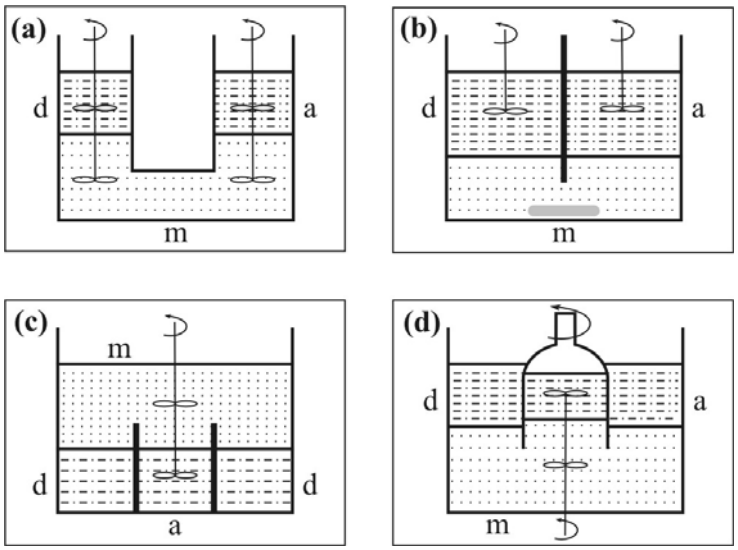
Şekil 1.3. Yapılarına göre membranlar (d:donör faz, a: akseptör faz, m: membran)

1.2.1. Hacimli sıvı membran

Hacimli sıvı membranlar donör ve akseptör fazların su ile karışmayan organik bir faz ile ayrılmasıyla meydana gelmektedir. Fazlar sıvı membrandan donör ve akseptör fazları ayıran mikro gözenekli destek maddesi ile veya mikro gözenekli destek maddesi olmaksızın ayrılabilmektedir.

Hacimli sıvı membran çalışmalarında kullanılan düzeneklerin tasarlanması donör, akseptör ve membran fazlarının yoğunlukları dikkate alınarak yapılır. Sıvı membran düzeneklerinden bazıları Şekil 1.4'te verilmiştir. Bu düzeneklerin en basit olanı Schulman köprüsü olarak isimlendirilenidir (Şekil 1.4a) (Izatt ve ark., 1986b). Schulman köprüsü hariç bu düzeneklerde, donör ve akseptör fazların karışmasını önleyen bir bariyer bulunur. Membran faz diğer iki sıvı faz ile temas halindedir ve bunlar arasındaki madde geçişini sağlar. Donör ve akseptör fazların birbirine karışmasını sağlamayacak bir hızda belirli bir faz veya bütün fazlar karıştırılabilir. Sıvı membranlar ekstraksiyon ve geri ekstraksiyon işlemlerini tek kademede gerçekleştiren sistemlerdir.

Bu sistemler basit ve ucuz olması, kolay kontrol edilmesi nedeniyle laboratuvar çalışmalarında tercih edilmektedir. Bununla birlikte düşük arayüzeye sahip olması nedeniyle düşük transport hızına sahiptirler. Bu sistemlerde arayüzey alanının artırılması, membran kalınlığının azaltılması ve karıştırılmayla transport hızı artırılabilir. Böylece çözünmüş madde konsantrasyonunda homojenlik sağlanır ve arayüz tabakaların kalınlığı en aza indirgenmiş olur (Chrisstoffels ve ark., 1996).



Şekil 1.4. Hacimli sıvı membran çalışmalarında kullanılan düzenekler

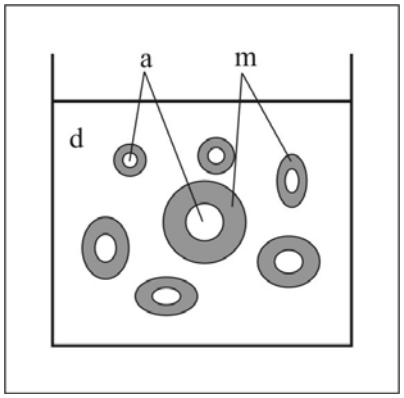
Son yüz yılda hacimli sıvı membran sistemlerine dahil edilen oldukça fazla teknoloji geliştirilmiş ve araştırmacılar tarafından kullanılmıştır. Bunlar, hibrit sıvı membran (HLM) (Kislik ve Eyal, 1996), delikli lif destekli sıvı membran (HFCLM) (Lee ve ark., 2008), akıcı sıvı membran (FLM) (Teramoto ve ark., 1989), membran esaslı ekstraksiyon ve bırakma (Schlosser ve ark., 2005), multi membran hibrit sistem (MHS) (Wodzki ve Nowaczyk, 2002) ve membran kondaktör sistemler (Krowiak ve ark., 2009) olarak adlandırılırlar.

Mikro gözenekli destek maddesi olmaksızın hazırlanan hacimli sıvı membranlar, donör ve akseptör fazlar ile bunları ayıran organik membran fazdan oluşmaktadır. Mikro gözenekli destek maddesi (kontaktör) içeren sistemlerde ise membrandaki kontaktör pasif bir bariyer olarak davranır ve iki sıvı fazın (gaz ve sıvı, sulu ve organik faz) birbiri içerisinde dağılmaksızın temasını sağlamak amacıyla kullanılır. Ara yüzeydeki faz, membran gözenek yüzeyinde sabitlenmiştir. Membran gözenekleri temas halinde olan iki sıvı fazdan biri ile doldurulmuştur. Kontaktörler yukarıda bahsedilen BLM sistemlerinin (HLM, HFCLM, HFLM, FLM, MHS, membrane-esaslı ekstraksiyon) çoğunda yapı birimi olarak kullanılmaktadır. Bu yapı birimleri içindeki membran, birbirine karışmayan iki fazın birbirleri ile etkileşim içerisinde olmasını sağlar. Hidrofobik, hidrofilik ya da iyon değiştirici membranlar seçiciliği arttırmak için bariyer olarak kullanılabilirler (Kislik, 2010).

1.2.2. Emülsiyon sıvı membran

Emülsiyon sıvı membranlar 1968 de Norman Li tarafından bulunmuş olup donör faz (dış faz), membran ve akseptör (iç faz) fazlardan meydana gelmektedir (Wan ve Zhang, 2002). Donör faz ekstrakte edilecek olan çözünmüş maddeyi içermektedir. Membran faz fiziksel olarak dış ve iç fazları ayırmakta olup emülsiyon kararlılığını sağlamak için yüzey aktif bir madde (sürfaktan) içermektedir (Uddin ve Kathiresan, 2000). Membran faz, yayınların büyük çoğunluğunda su-yağ emülsiyonları şeklinde tanımlanmış olmasına rağmen ya sulu ya da organik çözeltiler olabilir. ELM sistemleri gerçekte çoklu emülsiyonlar olup, su-yağ-su (W/O/W) veya yağ-su-yağ (O/W/O) şeklinde tasarlanabilirler. W/O/W sisteminde iki sulu fazı ayıran ve taşıyıcıyı içeren yağ membran fazı oluştururken O/W/O sisteminde ise iki yağ fazı ayıran ve taşıyıcıyı içeren su membran fazı oluşturmaktadır (Şekil 1.5).

W/O/W çoklu emülsiyonunda, içerisinde küçük su küreciklerini içeren yağ kürecikleri su fazında dağılmış halde bulunur. O/W/O çoklu emülsiyonlarında ise, içerisinde küçük yağ küreciklerini içeren su kürecikleri yağ fazında dağılmış halde bulunur (Bandyopadhyaya ve ark., 1998).



Şekil 1.5. Emülsiyon sıvı membranın şematik gösterimi

ELM çalışmalarında, emülsiyon kararlılığını sağlamak için çeşitli sürfaktanlar denenmiş ve bunlardan Span 80, ECA 4360 gibi birkaç tanesinin uygun olduğu belirlenmiştir. Sürfaktanlar genellikle organik bileşiklerdir ve hem hidrofobik gruba (kuyruk) hem de hidrofilik gruplara (kafa) sahiptirler. Bundan dolayı hem organik çözücülerde hem de suda çözünebilirler. Sürfaktanlar sıvı-sıvı ara yüzeyinde adsorbe edilerek su ve yağ arasındaki arayüzey gerilimini düşürürler. Yaygın olarak kullanılan sürfaktan türleri şunlardır; (Kislik, 2010)

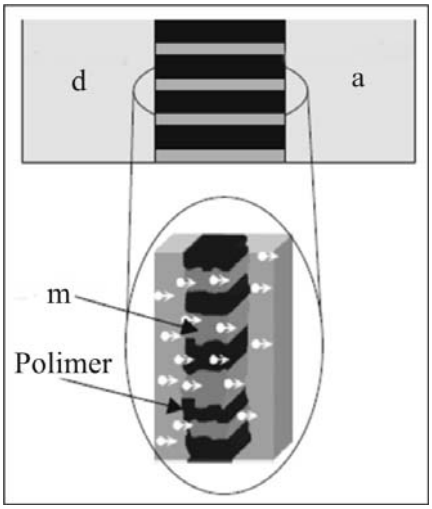
- Anyonik; Sodyum dodesil sülfat (SDS), amonyum lauril sülfat, yağ asidi tuzları
- Katyonik; Setil trimetilamonyum bromit (CTAB)
- Noniyonik; Alkil poli(etilen oksit), etilen oksit ve poli(propilen oksit), alkil poliglikozit
- Amfoterik; Dodesil betain, dodesil dimetilamin oksit, kokamidopropil betain, koko ampho glisinat

Emülsiyon sıvı membranlar bazı avantajlara ve dezavantajlara sahiptirler. Başlıca avantajları; büyük yüzey alanına sahip olmaları, hızlı ekstrakte olmaları, düşük konsantrasyonlu maddelerin geri kazanılabilmesi, düşük yatırım ve işletme maliyetlerine sahip olmalarıdır (El-Said ve ark., 2003). Dezavantajları ise; membranın kırılması, membranın şişmesi ve özellikle membran kararlılığının tam olarak

sağlanamaması nedeniyle kullanılan taşıyıcının arıtılmakta olan sıvıya geçmesidir (Turan ve ark., 2004).

1.2.3. Destekli sıvı membran

Mikro gözenekli polimer veya inorganik destek maddelerinin gözeneklerine membran fazı oluşturan ve içerisinde taşıyıcı bulunan sıvının kapiler kuvvetler ile emdirilmesiyle (veya sabitlenmesiyle) elde edilen membranlar destekli sıvı membranlar olarak tanımlanır. Sabitlenmiş sıvı, membran fazı oluşturur ve mikro gözenekli film ise membran faz için destek maddesi olarak görev yapar. Membran fazın emdirilmiş olduğu polimer destek madesi donör ve akseptör fazlar arasına yerleştirilerek, bu fazların birbirine karışması önlenmiş olur (Şekil 1.6).



Şekil 1.6. Destekli sıvı membranın şematik gösterimi (Kislik 2010)

Diğer bütün membran proseslerinde olduğu gibi SLM proseslerinde de membran, transport ve ayırma verimliliğinde anahtar rol oynamaktadır. Geçirgenlik hızı ve ayırma verimliliği SLM'nin yapısında kullanılan destek maddesine, destek maddesinin gözenek şekli ve büyüklüğüne, taşıyıcıyı içeren sıvının türüne, membranın kararlılığına ve mekaniksel kararlılığına bağlıdır. Bu yüzden sıvı membran fazın sabitlenmesi amacıyla çeşitli polimerik ve inorganik mikro gözenekli destek maddeleri kullanılmıştır. Düz tabaka destekli ve delikli lif destekli sıvı membranlarda sıklıkla kullanılan polipropilen (PP), polietilen (PE) ve politetrafloroetilen (PTFE) gibi polimerik destek maddeleri ve özellikleri Çizelge 1.3'te gösterilmiştir.

Çizelge 1.3 Düz tabaka destekli sıvı membran çalışmalarında kullanılan polimer destek maddeleri ve özellikleri (Kislik 2010)

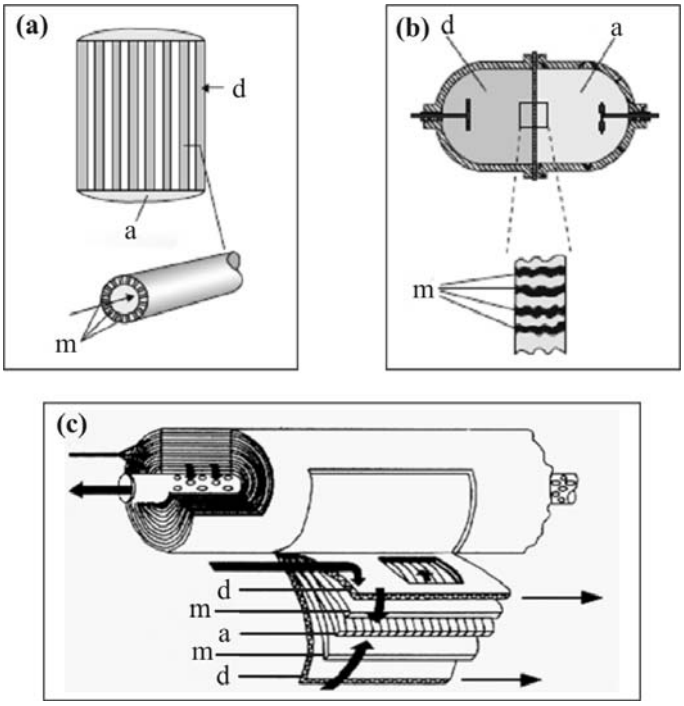
Ticari ismi	Materyal	Üretici	Kalınlık (μm)	Porozite (%)	Gözenek büyüklüğü (μm)
Celgard 2400	PP	Celanese	25	38	0,02
Celgard 2500	PP	Celanese	25	45	0,04
Accurel	PP	Enka	100	64	0,10
Accurel	PP	Enka	150	70	0,20 -0,40
Accurel	PP	Enka	160	75	0,20
Accurel 1E-PP	PP	Enka	75	73	0,10-0,30
Duragard 2500	PP	Polyplastics	25	45	0,04
FP-DCH	PTFE	Flow Lab.	150	80	0,45
FHLP	PTFE	Millipore	60	85	0,50
FP-045	PTFE	Sumimoto	80	73	0,45
Millipore	PTFE	Millipore	125	68	10
Goretex	PTFE	Gore	60	78	0,20
Fluoropore FG	PTFE/PE	Millipore	60/115	70	0,20
Fluoropore FP-200	PTFE	Millipore	100	83	2,0
Fluoropore FP-045	PTFE	Millipore	80	75	0,45
Fluoropore FP-010	PTFE	Millipore	60	55	0,10
Nucelopore	Polycarbonate	Nucelopore	10	12	0,40

Metaller, metal oksitler ve zeolitler günümüzde halen inorganik membran destek maddeleri olarak oldukça önemli bir yere sahip olmalarına rağmen SLM'nin verimliliğini artırmak için yeni polimer madde arayışı devam etmektedir. İnorganik membranların genel avantajı mekaniksel kararlılığı, sıcak ortamdaki kararlılığı, kimyasal direnç ve sterilize olabilme özellikleridir. İnorganik destek maddelerinin bu avantajlara sahip olmalarına rağmen SLM yapımı için bu membranların kullanımı ile ilgili çok fazla yayın bulunmamaktadır.

SLM'lerin avantajları az miktarda organik çözücü ve taşıyıcının kullanılması, bir basamakta kütle transferinin gerçekleşmesi, yüksek ayırma faktörüne ulaşılabilmesi, ayırma boyunca ekstrakte olan tür ve türlerin ayrılması ve düşük ayırma maliyetine sahip olmasıdır. Bununla birlikte SLM'lerin uygulamalarını kısıtlayan bazı problemler vardır. Esas problem destek maddesi içindeki sıvı membranın kararsızlığıdır. Yani, transport işlemi boyunca membran faz bileşenlerinin membrandan uzaklaşması olayıdır. Ancak uygun polimerik destek maddesinin seçimi, membran faz olarak kullanılan organik çözücü ve membran faz bileşenleri bu kararsızlığı önemli derecede azaltabilmektedir.

Yaygın olarak kullanılan SLM'ler düz tabaka destekli (FL-SLM), spiral sarmal destekli (SW-SLM) ve delikli lif destekli (HF-SLM) sıvı membranlardır (Şekil 1.7). Bunlardan düz tabaka destekli sıvı membran araştırmalar için daha kullanışlıdır. Ancak

yüzey alanının hacme oranı çok küçük olduğundan endüstriyel uygulamalarda kullanılamamaktadır. Spiral sarmal destekli ve delikli lif destekli sıvı membranlar ise sıvı membran modüllerinin en yüksek yüzey alanına sahip membranlarıdır (Sirkar, 1992). SLM kararlılığını iyileştirme amacıyla geliştirilen sıvı membranların diğer çeşitleri jel destekli sıvı membran ve polimer içerikli membranlardır.



Şekil 1.7. Destekli sıvı membran çeşitleri (a) Delikli lif destekli sıvı membran (HF-SLM), (b) Düz tabaka destekli sıvı membran (FL-SLM) (Kislik 2010), (c) Spiral sarmal destekli sıvı membran (SW-SLM)

Delikli lif destekli sıvı membran (HF-SLM): Silindirik boru şeklindeki insan saçı kalınlığında mikro gözenekli poliamid fiberlerin iki setinden oluşur (Şekil 1.7a). Setlerin arasında bulunan ve taşıyıcıyı içeren organik faz (membran faz) fiber boruların gözeneklerine dolar. Böylece delikli lif destekli sıvı membran oluşturulmuş olur. Fiber setlerden birinden donör faz diğerinden akseptör faz belirli bir basınçla geçirilir. Bu basınç organik fazın basıncından, kırılma noktası değerini aşmayacak şekilde, daha yüksek tutulur. Delikli lif destekli sıvı membranların en önemli avantajları geniş yüzey alanına sahip olmaları ve membran kalınlığından dolayı kütle transferinin yüksek hızda gerçekleşerek donör ve akseptör fazların kolayca geri kazanılabilmesidir. Bunun yanında fazla miktarda membran çözücüsü kullanılması ve sistemdeki yüzey etkileri ile parçacıklardan dolayı sık sık membran gözeneklerinin bozulması gibi bazı dezavantajları da vardır.

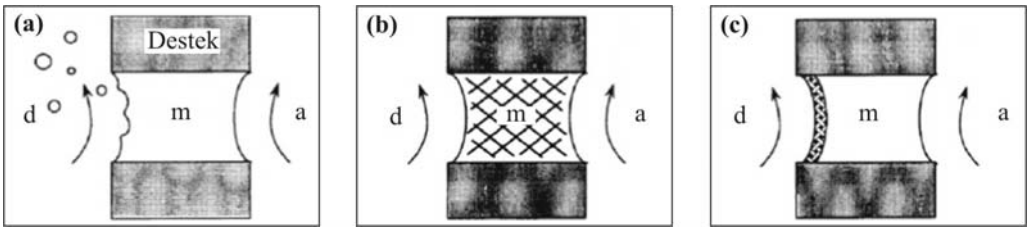
Düz tabaka destekli sıvı membran (FL-SLM): Bir polimerik destek maddesine taşıyıcıyı içeren organik faz (membran faz) emdirilerek oluşturulan düz tabaka destekli sıvı membran donör ve akseptör fazla doldurulmuş iki hücre arasına yerleştirilir (Şekil 1.7b). Basit oluşundan, az miktarlarda çözücü ve taşıyıcı madde gerektirdiğinden laboratuvar uygulamalarında kullanılabilmiştir. Bu avantajlarına karşın dayanıksız ve diğer tekniklere oranla birim hacme düşen membran yüzey alanının düşük olması gibi dezavantajları vardır. Bu nedenle endüstriyel uygulamalarda kullanmak oldukça zordur.

Spiral sarmal destekli sıvı membran (SW-SLM): Donör çözeltisinin membran boyunca dışa aktığı düz bir tabaka halindeki membranın delikli bir tüpün etrafında sarılmasıyla elde edilmiştir. Şekil 1.7c'de görüldüğü gibi dört kısımdan oluşmaktadır. Bunlar; membran, donör faz, diğer membran ve giriş kanallarıdır. Ayrılan maddelerin tümü merkezdeki delikli tüpün etrafına doğru akmaya zorlanmaktadır. Bu membran kararlılık ve yüzey alanına göre düz tabaka destekli sıvı membran ile delikli lif destekli sıvı membran arasındadır. Ancak yüksek yüzey alanı her zaman SLM dizaynında göz önüne alınması gereken tek önemli faktör değildir. Donör faz/akseptör faz oranı, numunenin hacmi, sulu fazın akış hızı gibi değişkenler de göz önüne alınmalıdır (Kislik, 2010).

Jel destekli sıvı membran: SLM'lerin kararlılığı PVC kullanılarak sıvı membran fazın jelleştirilmesi ile iyileştirilebilir (Neplenbroek ve ark., 1992). SLM nin jelleşme ile kararlı hale gelmesi iki yolla gerçekleştirilir. Bunlardan birincisi destek maddesindeki gözeneklerin homojen bir jelleştirici polimer ile doldurulması ve jelleşmenin meydana gelmesi, ikincisi membranın donör faz tarafına ince yoğun bir tabaka halinde uygulanmasıdır (Şekil 1.8). Her iki durumda da destek maddesindeki organik sıvının yer değiştirmesine karşı direnç arttırılmıştır. Yani bu durum iç bükey şeklindeki sıvı membranın bozulmasını ve emülsiyon oluşumunu etkili bir şekilde engellemiştir. Bununla birlikte PVC konsantrasyonunun artışıyla kararlılık artmaktadır. Jelleştirici miktarının artışıyla jel içerisindeki taşıyıcı moleküllerinin difüzyon hızı azalacağından düşük polimer konsantrasyonunda elde edilen jelleşmiş sıvı membranlar sadece pratik uygulamarda kullanılmaktadır (McCleskey ve ark., 2002).

Polimer içerikli membran (PIM): Bu tür membranlar ince, kararlı bir film elde etmek için taşıyıcı, plastikleştirici ve polimer destek (CTA veya PVC) maddelerini içeren çözeltinin bir kalıba dökülmesiyle oluşturulur. Genellikle polimer içerikli membran olarak adlandırılmasının yanında polimer sıvı, jelleşmiş sıvı, polimerik plastik ve çözücü polimerik membranlar gibi farklı isimlerle de ifade edilebilir (Nghiem ve

ark., 2006). PIM'ler plastikleştirici ve taşıyıcının membrandan uzaklaşmasına karşı oldukça dirençlidirler ve diğer SLM'lerden oldukça kararlıdır (Scindia ve ark., 2005). PIM, iyon seçici polimer membran elektrot olarak ta kullanılmaktadır. PIM ille ilgili ayrıntılı bilgi Bölüm 1.4'te verilmiştir.



Şekil 1.8. SLM'nin kararlılığına jelleşmenin etki (a) jelleşme yok iken (b) membran fazda meydana gelen homojen jelleşme (c) donör faza temas eden yüzeyde meydana gelen jelleşme (Kislik 2010)

1.3. Sıvı Membran Sistemlerinde Transport Mekanizmaları

Membran, iki homojen sıvı faz arasındaki yarı geçirgen yapıya verilen isimdir. Bir membran sistemindeki en önemli özellik membran içerisinde trasporta aracılık edecek olan yürütücü kuvvetin varlığıdır. Molekül veya iyon (parçacık), yüksek konsantrasyona sahip donör fazdan düşük konsantrasyona sahip akseptör faza birinci Fick yasasına göre difüzyon ile transport olabilmektedir. Akı ve yürütücü kuvvet arasındaki ilişkiyi veren Eşitlik 1.1 kütle akısına göre düzenlenirse birinci Fick yasası elde edilir (Eşitlik 1.2). Fick yasasına göre akı (J), herhangi bir fazın (membran) x kalınlığı boyunca konsantrasyon gradyanıyla orantılıdır (Ho ve Sirkar, 1992).

$$J = -D\frac{\partial C}{\partial x} \qquad (1.2)$$

Sıvı membran sistemlerinde bir türün transportu organik membran fazda taşıyıcı kullanılmaksızın gerçekleştirilebilir. Ancak, taşıyıcı kullanıldığı zaman transport artmaktadır. Bu nedenle genellikle sıvı membranlarda transport için bir taşıyıcı kullanılması tercih edilmektedir. Bu taşıyıcı, bir türün transportu için genellikle seçici olmalı ve taşınacak tür ile organik membran faz içerisinde geri dönüşümlü bir reaksiyon vermelidir.

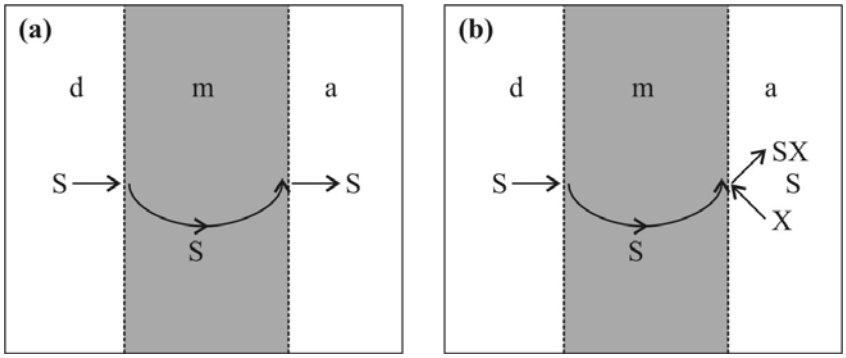
Sıvı membranda gerçekleşen transport mekenizmaları basit transport, kolaylaştırılmış transport, eşleşmiş transport ve aktif transport olmak üzere dört başlık

altında incelenebilir (Kislik, 2010). Bunlardan birincisinde transport taşıyıcısız gerçekleşirken diğerleri taşıyıcılı olarak gerçekleşmektedir.

1.3.1. Basit transport

Basit transportta organik membran faz taşıyıcı içermez. Bu nedenle basit transportta herhangi bir türün transportunun gerçekleşmesi için organik çözücüde çözünebilmesi gerekmektedir. Aksi halde transport gerçekleşmez. Basit transport, Şekil 1.9'da görüldüğü gibi iki şekilde gerçekleşebilir.

Şekil 1.9(a)'da transport olan S maddesi, membrandaki çözünürlüğünün bir sonucu olarak donör fazdan (d) membran faza (m) ekstrakte olur ve buradan da akseptör faza (a) geri ekstrakte olur. Başlangıçta S maddesinin akseptör fazdaki konsantrasyonu sıfırken, daha sonra giderek bu değer artar. Membranın her iki tarafındaki konsantrasyonlar dengelenene kadar transport devam eder. Transport işleminin en basit hali olan bu mekanizma maddelerin geri kazanımına veya konsantre edilmesine izin vermemektedir.

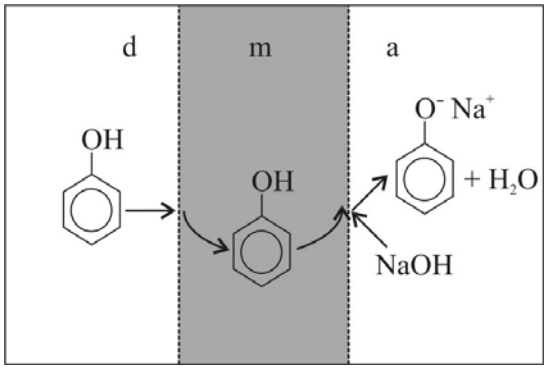


Şekil 1.9. (a) Basit transport ve (b) Akseptör fazda kimyasal reaksiyonla gerçekleşen basit transport

Şekil 1.9(b)'de, transport olan S maddesi, membrandaki çözünürlük farkından dolayı donör fazdan membran faza ekstrakte olur ve membrandan da X maddesini içeren akseptör faza geri ekstrakte olur. S molekülü akseptör fazdaki X maddesi ile tersinmez bir şekilde birleşir ve oluşan SX membran fazda çözünmez. Bu mekanizmada S çözünmüş maddesi konsantrasyon gradyanına karşılık donör fazdan akseptör faza transport edilmiş olur. Şekil 1.9(a)'daki proses, membranın her iki tarafındaki konsantrasyonlar dengelenene kadar devam ederken Şekil 1.9(b)'deki prosesdeki

mekanizmaya göre denge söz konusu değildir. Dolayısıyla maddelerin geri kazanımı veya konsantre edilmesi gerçekleştirilebilir.

Bu mekanizma ile zayıf organik asitler veya bazlar, fenoller, aminler, antibiyotikler gibi maddeler transfer edilebilir ve zenginleştirilebilir (Noble ve Stern, 1995). Bu tür transporta atık sulardan fenolün uzaklaştırılması örneği verilebilir (Şekil 1.10). Konsantrasyon gradyanından dolayı fenol membran faz boyunca difüze olur ve NaOH içeren akseptör faza geçer. Burada NaOH ile tepkimeye girerek sodyum fenolatı oluşturur. Oluşan sodyum fenolat bileşikleri membran fazda çözünmediğinden sadece akseptör faz içerisinde bulunur. Bu transport olayındaki yürütücü kuvvet donör ve akseptör fazları arasındaki fenol konsantrasyonu farkıdır (Ho ve Sirkar, 1992).



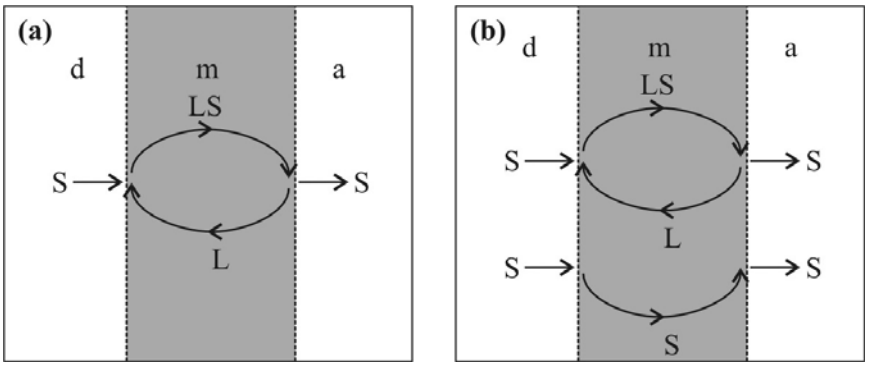
Şekil 1.10. Atıksulardan Fenolün uzaklaştırılması (Ho ve Sirkar, 1992)

1.3.2. Kolaylaştırılmış transport

Kolaylaştırılmış transport terimi genellikle taşıyıcı maddeyi içeren sıvı membranlar için kullanılmaktadır. Bir S türünün transportunu kolaylaştırmak için bu maddeyle uygun kararlılıkta (geri dönüşümlü) etkileşen bir taşıyıcı (L), organik faza eklenir. Taşıyıcı madde taşınmak istenen madde ile seçici ve aynı zamanda hem madde akısını hem de seçiciliği iyileştirmek için geri dönüşümlü bir reaksiyon verir (Izatt ve ark., 1986a).

Basit transportta S türünün sıvı membranda çözünmesi şartı varken, kolaylaştırılmış transportta böyle bir şart yoktur. Kolaylaştırılmış transportta sıvı membranda S türünün çözünmemesine ve çözünmesine bağlı olarak iki mekanizma verilebilir. S türü sıvı membranda çözünmüyor ise transport sadece taşıyıcı vasıtasıyla gerçekleşir (Şekil 1.11(a)). S türü sıvı membranda çözünüyor ise transport hem taşıyıcılı hem de taşıyıcısız olarak gerçekleşir (Şekil 1.11(b)).

Taşıyıcı madde d/m arayüzeyinde taşınacak tür ile etkileşime girer ve taşınacak türün akseptör faz tarafına bırakılmasını sağlamak için membran boyunca difüzlenir. Taşınacak tür m/a arayüzeyinde akseptör faza bırakılır ve taşıyıcı donör faz tarafına geri difüze olur. Böylece taşıyıcı, donör fazdaki bir bileşenin akseptör faza seçimli olarak transportu için gidiş-geliş yapan bir madde olarak davranır. S türü sıvı membranda çözünüyor ise bu mekanizma ile birlikte basit transport mekanizmasına göre de transport işlemi gerçekleşir (Şekil 1.11(b)). Yani, iki mekanizma aynı anda meydana gelir.

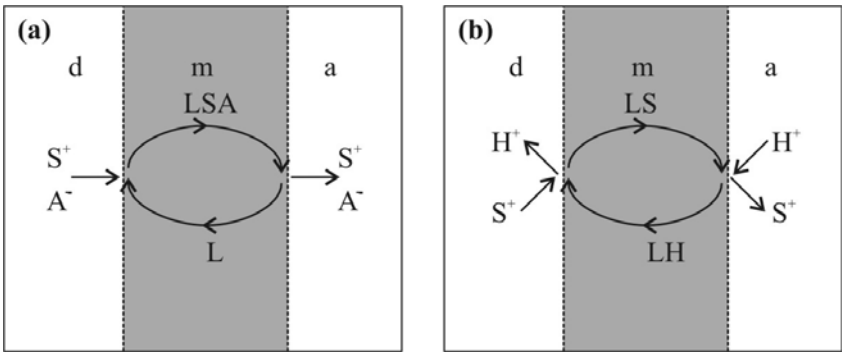


Şekil 1.11. Kolaylaştırılmış transport; (a) S türü membranda çözünmüyor ise (Hassoune ve ark., 2006) (b) S türü membranda çözünüyor ise

Metil klorat içeren sıvı membran ile şekerin kolaylaştırılmış transport mekanizması Şekil 1.11(a)'ya göre gerçekleşir. Şeker ve metil klorat molekülleri arasında d/m arayüzeyinde kompleksleşme meydana gelir. Oluşan kompleks sıvı membran boyunca akseptör faz yönüne ilerler. Kompleks, m/a arayüzeyinde bozularak şeker akseptör faza bırakılırken, metil klorat donör faz tarafına difüzlenir. Böylece şeker bir fazdan diğer faza taşıyıcı kullanılarak transport edilmiş olur (Hassoune ve ark., 2006).

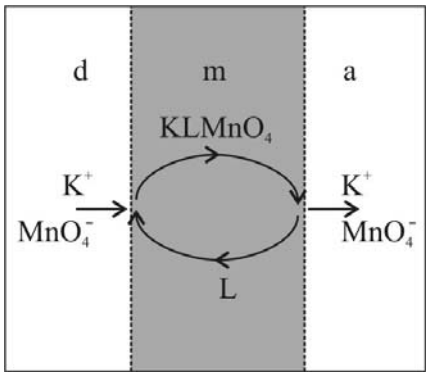
1.3.3. Eşleşmiş transport

Bir türün transportu diğer türün de transportuna bağlı ise buna eşleşmiş transport denir. Eşleşmiş transport türlerin aynı veya farklı yönde hareket edip etmediklerine göre eşleşmiş aynı yönlü transport ve eşleşmiş zıt yönlü transport olarak adlandırılmıştır (Noble ve Stern, 1995).



Şekil 1.12. Eşleşmiş transport; (a) aynı yönlü ve (b) zıt yönlü

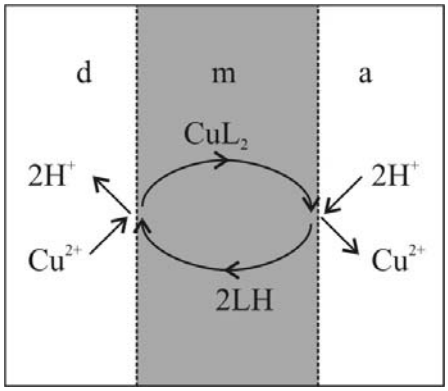
Şekil 1.12(a)'da gösterilen eşleşmiş aynı yönlü transport mekanizmasında donör fazda bulunan türün zıt yüklü başka bir tür ile birlikte eş zamanlı olarak akseptör faza transportu gerçekleşir. Tersiyer aminlerle dikromatın ve crown eterlerle alkali metal iyonlarının transportu eşleşmiş aynı yönlü transport mekanizmasına göre gerçekleşmektedir. Taşıyıcı olarak 18-crown-6 eter ile $KMnO_4$'ün transportu Şekil 1.13'teki mekenizmaya göre gerçekleşmektedir (Yoshihiro ve ark., 2003).



Şekil 1.13. $KMnO_4$'ün 18-crown-6 eter ile transportu (Yoshihiro ve ark., 2003)

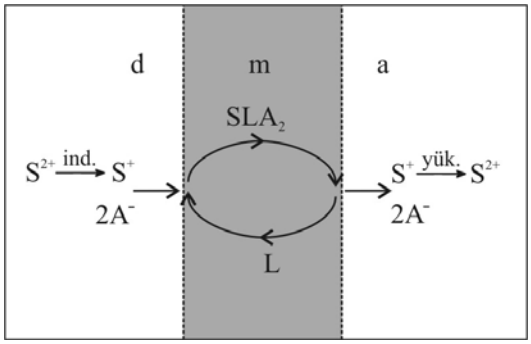
Şekil 1.12(b)'deki eşleşmiş zıt yönlü transport mekanizmasına göre, taşıyıcı taşınacak tür ile d/m arayüzeyinde etkileşime girer ve taşınacak türün akseptör faz tarafına bırakılmasını sağlamak için membran boyunca difüzlenir. Taşınacak tür m/a arayüzeyinde akseptör faza bırakılırken, akseptör fazdaki farklı bir türü alarak geri d/m arayüzeyine difüzlenir. Böylece bir tür donör fazdan akseptör faza transport olurken, diğer tür akseptör fazdan donör faza transport olur. Bu şekilde gerçekleşen transporta LIX 860-I (HL) gibi asidik taşıyıcılar kullanılarak endüstriyel atıklardan bakırın uzaklaştırılması örneği verilebilir (Şekil 1.14). Şekil 1.14'te gösterildiği gibi Cu(II) iyonu HL ligandı ile d/m arayüzeyinde reaksiyona girerek CuL_2 kompleksini oluştururken, donör faza 2 adet proton bırakılır. Oluşan CuL_2 kompleksi membran faz

boyunca difüzlenerek m/a arayüzeyine geldiği zaman kompleks bozunarak, Cu(II) iyonları ile asidik akseptör fazdaki protonlar yer değiştirir. Sonra da ligand d/m arayüzeyine geri difüzlenir. Böylece Cu(II) iyonları donör fazdan akseptör faza transport olurken, H^+ iyonları akseptör fazdan donör faza transport olur. Bunun sonucunda donör ve akseptör arayüzeyleri arasında oluşan bakır kompleksi konsantrasyonlarının farkı yüksek difüzyon hızı oluşmasını sağlar (Van de Voorde, 2008).



Şekil 1.14. Cu(II) iyonlarının LIX860-I ile transportu (Van de Voorde, 2008)

1.3.4. Aktif transport



Şekil 1.15. Aktif transport (Kislik 2010)

Şekil 1.15'te gösterilen aktif transport yükseltgenme indirgenme, katalitik reaksiyonlar ve membran arayüzeylerinde gerçekleşen biyokimyasal dönüşümler ile meydana gelir. Bu transportta başka türler taşınmadığı için oldukça seçicidir. Aktif transportta sıvı membranda gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar çoğunlukla tersinmezdir. Örnek olarak, bakırın transportunda taşıyıcı olarak tiyoeter ve pikrat anyonların transportunda taşıyıcı olarak ferrosenin kullanılması verilebilir (Kislik, 2010).

1.4. Polimer İçerikli Membran (PIM)

Geçmişten günümüze uygulanan membran sistemlerinde maksimum kararlılıkta ve seçicilikte membranlar elde edilmek istenmiştir. Bunun için de yüksek kararlılık ve seçiciliğe sahip olan PIM geliştirilmiş (Sugiura ve ark., 1987; 1989) ve birçok çalışmada kullanılmıştır (Nghiem ve ark., 2006). PIM çeşitli kimyasal sensörlerde (Radu ve ark., 2004), iyonların kolaylaştırılmış transportuna dayalı ayırma işlemlerinde (Elshani ve ark., 2005; Arous ve ark., 2004) inorganik katyon ve anyonlar ile nötral ve yüklü metal komplekslerin ve organik anyonların ayrılmasında kullanılmıştır (Seader ve Henley, 2006).

Polimer içerikli membranlar şu özelliklere sahiptir;

1. Yüksek seçicilik ve kararlılığa sahiptirler (Gardner ve ark., 2004).
2. SLM'ye göre membran ekstraksiyon prosesi boyunca taşıyıcı kaybı önemsenmeyecek kadar azdır (Tayeb ve ark., 2005; Kim ve ark., 2001).
3. Bu membranlar plastikleşmiş polimer destek maddesi içerisinde taşıyıcının fiziksel olarak sabitlenmesiyle hazırlanır ve özellikleri plastikleştirici, taşıyıcı ve destek maddesinin uygun seçimi ile ayarlanabilir. Bu yüzden bu membranlar özel uygulamalar için özel olarak hazırlanabilir (Sodaye ve ark., 2007).
4. Polimer içerikli membranlar çoğunlukla pahalı, oldukça uçucu ve kolay alev alabilen özellikteki çözücülerin aşırı miktarda kullanıldığı geleneksel çözücü ekstraksiyonuna alternatif sağlamaktadır (Nghiem ve ark., 2006). Ayrıca, PIM'de hem ekstraksiyon hem de geri ekstraksiyon eş zamanlı olarak gerçekleşmektedir. Bu işlem seçiciliği ve ayırma oranını arttırmaktadır ve endüstriyel ayırma proseslerinin karışıklığını azaltmaktadır (Wool, 1993).
5. PIM'in mekaniksel özellikleri filtrasyon membranlarınkine benzerdir. Bu da filtrasyon membranları ile gerçekleştirilmiş teknolojik ilerlemelerin PIM içinde geniş ölçekli pratik uygulamalarda kullanılabileceği anlamına gelmektedir (Nghiem ve ark., 2006).

Sonuç olarak, PIM temelli sistemler uygulama kolaylığı, zararlı kimyasalların minimum kullanımı ve istenilen seçicilik ve ayırma etkinliğini sağlamak için membran bileşiminin ayarlayabilmesi gibi birçok avantaja sahiptirler.

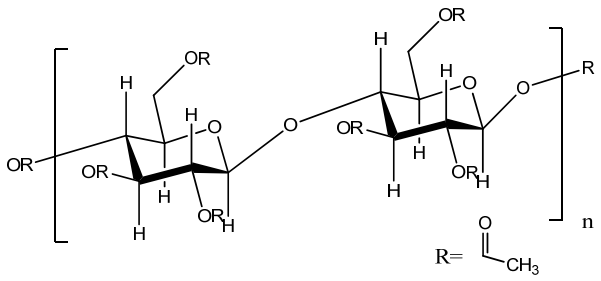
PIM polimer destek maddesi, taşıyıcı ve plastikleştiriciden oluşur. Bu bileşimin organik bir çözücüde çözülerek kalıba dökülmesiyle homojen ve ince bir film şeklinde membran elde edilir. PIM'in özelliği bu bileşenlere bağlı olarak değişiklik göstermektedir.

1.4.1. Polimer destek maddesi

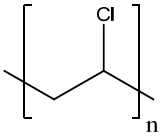
Polimer destek maddesi membrana dayanıklılık sağlamada hayati bir öneme sahiptir. Membranın mekaniksel dayanıklılığı polimer ve diğer moleküller arasındaki kuvvetlerinin birleşimi ile belirlenebilir. Bu kuvvetlerden en etkilisi olanı polar etkileşimlerdir ve kararlı polimer yapıları oluştururlar. PIM'in iskeletini oluşturan polimer maddesi, zincirler arasında çapraz bağların olmadığı doğrusal polimer zincirlerinden meydana gelen termoplastiklerdir (Billmeyer, 1984).

PIM araştırmalarının büyük bölümünde polivinil klorür (PVC) ve selüloz triasetat (CTA) destek maddesi olarak kullanılmıştır. Ayrıca destek maddesi olarak selüloz asetet propiyonat (CAP), selüloz asetat bütirat (CAB) ve selüloz tribütirat (CTB) gibi birkaç selüloz türevi çalışılmıştır (Gardner ve ark., 2004). Ancak, bunların pek çoğu uygulanabilirlik açısından yetersiz kalmıştır. Şekil 1.16'da görüldüğü gibi hem PVC hem de CTA dipol dipol etkileşimlerine katılma yeteneğine sahip polar gruplar içerirler (Pereira ve ark., 2009). CTA sahip olduğu asetil gruplarıyla güçlü hidrojen bağları oluşturabilir.

Diğer yandan CTA'dan daha az polar olan PVC'nin hidrojen bağı oluşturma kapasitesi yoktur, C-Cl fonksiyonel gruplarına sahiptir ve kısmen polardır. PVC amorf yapılı ve oldukça küçük derecede kristal özelliği gösterirken CTA oldukça kristal yapılıdır (Nghiem ve ark., 2006). Hatta CTA çok az hidrasyon olabiliyorken, PVC hemen hemen olmamaktadır. CTA polimerinin kristalli yapısı ve polaritesi hidrofobik polar olmayan taşıyıcıların yüksek konsantrasyonu ile uyumsuz hale gelebilmektedir. Örneğin, CTA membranda yüksek crown eter konsantrasyonunda crown eterin membran içerisinde kristalimsi tabakasının oluşumu incelenmiştir (Gherrou ve ark., 2004). Sonuç olarak yüksek taşıyıcı konsantrasyonunda metal iyon transferi etkisiz olmuştur.



CTA



PVC

Şekil 1.16. PVC ve CTA'nın yapısı

1.4.2. Taşıyıcılar

Çözücü ekstraksiyonunda kullanılan asidik, bazik, nötral, makrosiklik ve makromoleküler taşıyıcı türlerinin tümü PIM'de de çalışılmıştır. PIM çalışmalarında kullanılan çeşitli taşıyıcılar ile taşınmak istenen metal iyonları veya organik çözünmüş madde türleri Çizelge 1.4'de özetlenmiştir (Nghiem ve ark., 2006). PIM üzerine yapılan araştırmaların pek çoğunda ticari olarak elde edilebilen taşıyıcılar kullanılırken, bazı araştırmalarda da yeni sentezlenmiş taşıyıcılar kullanılmıştır.

PIM kullanılarak taşınacak türün uzaklaştırılmasında meydana gelen kimyasal reaksiyonlar temel olarak çözücü ekstraksiyon sistemlerine karşılık gelmektedir. Ancak iki sistem arasındaki temel fark taşınacak türün membran aracılığıyla transportu ile ilgilidir ve bu görüş PIM üzerine birçok araştırmanın odağını teşkil etmektedir. PIM araştırmalarının esas amacı maksimum membran akısı elde ederken çözücü ekstraksiyon sistemlerinin sahip olduğu etkinliği ve seçiciliği de korumaktır (Nghiem ve ark., 2006). PIM ve SLM deki transport olayı oldukça karışıktır ve hem taşıyıcının hem de taşınacak türün fizikokimyasal özelliklerinden oldukça fazla etkilenirken, donör ve akseptor çözeltileri ile membran fazın kimyasal bileşiminden de az da olsa etkilenir. Bu fizikokimyasal özelliklerin önemi bazı araştırmalarda ortaya konulmuş olmasına rağmen (Kozlowski ve ark., 2002a; Nazarenko ve Lamb, 1997) membran geçirgenliği ve seçiciliği ve bu faktörler arasındaki karışık ilişkileri açıklamak için halen birçok araştırmaya ihtiyaç duyulmaktadır. Fizikokimyasal özellikleri ve transport türü

açısından önemli derecede farklılık gösteren taşıyıcıların çeşitliliği, bu ilişkileri anlamak için oldukça önemlidir.

Çizelge 1.4. PIM çalışmalarında kullanılan çeşitli taşıyıcılar ve taşınan türler (Nghiem ve ark. 2006)

Taşıyıcı	Örnek	Taşınan tür
Bazik		
Kuarterner aminler	Aliquat 336	Au(III), Cd(II), Cr(VI), Cu(II), Pd(II), sakkaritler, amino asitler, laktik asit
Tertiyer aminler	TOA, tri alkil aminler	Cr(VI), Zn(II), Cd(II), Pb(II)
Piridin ve türevleri	TDPNO	Ag(I), Cr(VI), Zn(II), Cd(II)
Asidik ve şelatlaştırıcı		
Hidroksioksimler	LIX®84-I	Cu(II)
Hidroksikinolinler	Kelex 100	Cd(II), Pb(II)
β-Diketonlar	Benzolaseton,dibenzolaseton, benzoltrifloraseton	Sc(III), Y(III), La(III), Pr(III), Sm(III), Tb(III), Er(III), Lu(III)
Alkil fosforik asitler	D2EHPA, D2EHDTPA	Pb(II), Ag(I), Hg(II), Cd(II), Zn(II),Ni(II), Fe(III), Cu(II)
Karboksilik asitler	Laurik asit, Lasalocid A	Pb(II), Cu(II), Cd(II)
Nötral		
Fosforik asit esterleri	TBP	U(VI)
Fosfonik asit esterleri	DBBP	As(V)
Diğerleri	CMPO, TODGA, TOPO, polietilen glikol	Pb(II), Ce(III), Cs^+, Sr(II)
Makrosiklik ve makromoleküler		
Crown eter ve kaliksarenler	DC18C6, BuDC18C6	Na^+, K^+, Li^+, Cs^+, Ba(II), Sr(II), Pb(II), Sr(II), Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Ag(I), Au(III), Cd(II), Zn(II), pikrat

Taşıyıcılar fonksiyonel gruplarına göre asidik, bazik, nötral ve makrosiklik ve makromoleküler taşıyıcılar olmak üzere dört sınıfta incelenebilir. Asidik ve bazik taşıyıcılar çözücü eksraksiyonunda yaygın olarak kullanılan taşıyıcılardır ve bu taşıyıcılarlar geniş bir endüstriyel alanda çoğu hidrometalurjik uygulamalarda yaygın olarak kullanılmıştır (Rydberg ve ark., 1992). Ayrıca, makrosiklik ve makromoleküler bileşikler, host-guest kompleksleşme davranışları sonucunda çok iyi seçicilik gösterdikleri için PIM araştırmacılarının ilgisini çekmiştir (Walkowiak ve Kozlowski, 2009).

Deneysel verilerin eksikliğinden dolayı, şu anda taşıyıcıların özellikleri ile seçicilik ve transport etkinlikleri sistematik olarak ilişkilendirilemese de bazı önemli bilgiler elde edilmiştir. Örneğin düşük bazlık sabitine sahip bazik taşıyıcılar düşük seçicilik gösterirken yüksek transport hızına sahip olmaktadırlar (Kozlowski ve

Walkowiak, 2004). Farklı türdeki taşıyıcılar farklı kompleksleşme mekanizmalarına sahip olmalarından dolayı oldukça farklı transport etkinliği gösterirler.

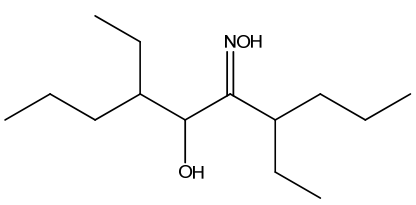
Taşıyıcının yapısı ve kompleksleşme ile transport işlemlerinde meydana gelen kimyasal değişiklikler membran seçiciliğini belirleyen en önemli faktörlerdir. Taşıyıcının yapısı özel bir seçicilik sağlaması için uygun hale getirilebilir. Örneğin, hidrofilik diazadibenzo crown eter, daha hidrofobik türevlerine göre Pb(II) için Cd(II) ve Zn(II)'ya göre daha yüksek seçicilik göstermektedir (Aguilar ve ark. 2001a). Yüksek bazlık sabitine sahip olan bazik taşıyıcılar Cr(VI) için Zn(II) ve Cd(II)'a göre daha iyi bir seçiciliğe sahiptirler. Bazik ve nötral taşıyıcılar çoğu zaman metaller için düşük seçicilik gösterirler.

Asidik taşıyıcıların seçiciliği oldukça düşüktür ve genel olarak pH ile kontrol edilir (Ulewicz ve ark., 2003). Tam tersine, bazı şelat taşıyıcılar, metal iyonlarıyla spesifik ve konformasyonal etkileşimlerden dolayı çok daha iyi bir seçicilik gösterebilmektedirler (Ulewicz ve ark., 2003; Gyves ve ark., 2006). Taşıyıcı olarak şelatlaştırıcıların kullanıldığı PIM'lerde, diğer metal iyonlarının akısı neredeyse sıfır iken, hedef metal iyonlarının seçimli bir şekilde transport edildiği görülmektedir (Aguilar ve ark., 2001; Gyves ve ark., 2006).

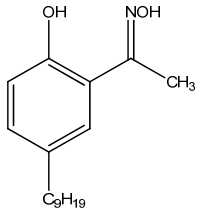
i. Asidik taşıyıcılar

Asidik taşıyıcılar genel olarak şelatlaştırıcılar ve fosfoalkil bileşiklerdir. Serbest elektron çiftine ve yanında protonu kolayca verebilen bir gruba sahip bileşikler metal şelatlaştırıcı sistemler olarak adlandırılırlar (Van de Voorde, 2008). Şelatlaştırıcı taşıyıcılara Şekil 1.17'de gösterilen 5,8-dietil-7-hidroksi-6-dodesan oksim (LIX 63), 5-dodesilsalisilaldoksim (LIX 860-I), 2-hidroksi-5-nonilasetofenon oksim (LIX 84-I) ve benzolaseton (β-diketonlar) örnek olarak verilebilir.

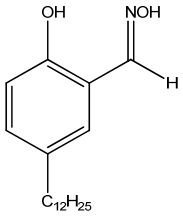
LIX 63, LIX 860-I ve LIX 84-I (hidroksim) taşıyıcıları bir hidroksil gruba ve serbest elektron çiftine sahip azot atomu içeren oksimino (-NOH) grubuna sahiptir. Hidroksil grubunun asitliği oksimino grubunun asitliğinden fazladır ve metal iyonlarının transportunda hidroksil grubu dikkate alınmaktadır. Bu yüzden kısaltmalarda HL şeklinde gösterilmektedir. Örnek olarak Cu(II)'nin Bölüm 1.3.3'de bahsedilen eşleşmiş zıt yönlü transportu verilebilir. Burada Cu(II)'nin transportunun gerçekleşebilmesi için donör ve akseptör fazları arasındaki uygun pH farkının sağlanması gerekmektedir (Van de Voorde, 2008).



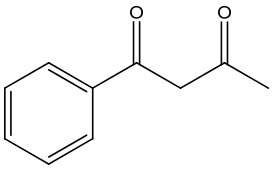
LIX 63



LIX 84-I



LIX 860-I



Benzolaseton

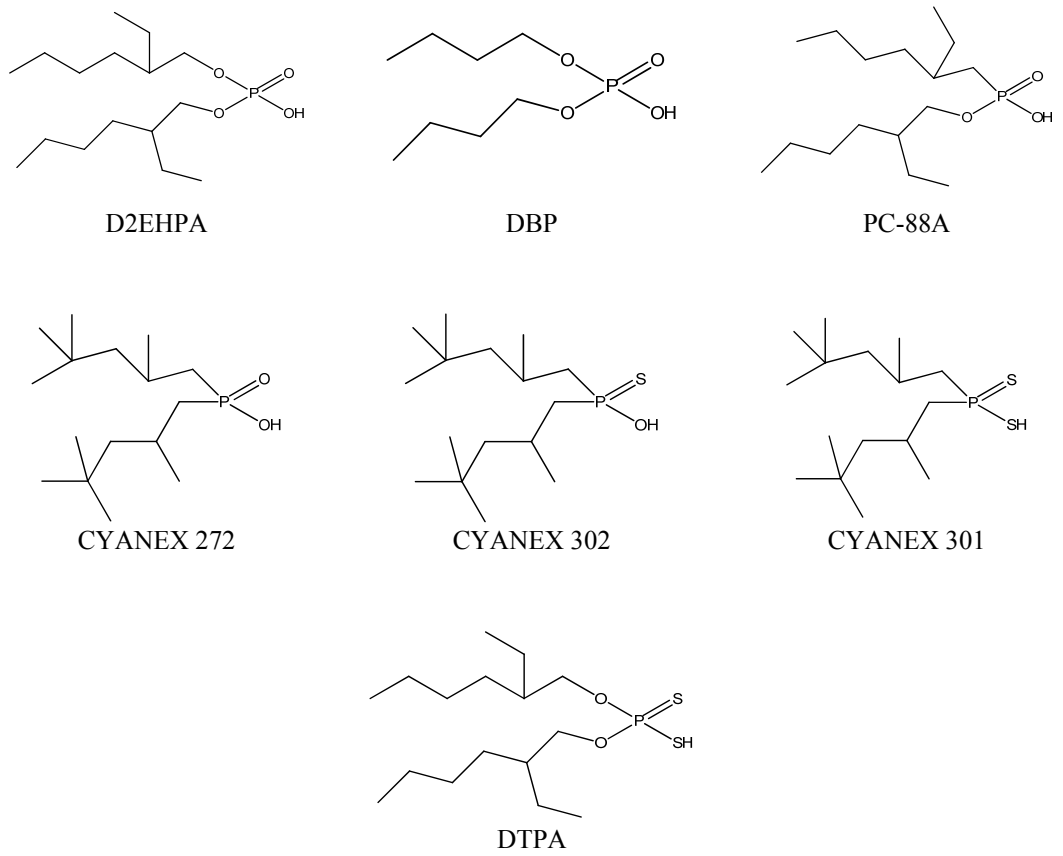
Şekil 1.17. Şelatlaştırıcı taşıyıcı moleküllerinin yapıları (Van de Voorde, 2008)

Şelatlaştırıcı taşıyıcılara oranla daha az seçici olan fosfoalkil bileşikleri hem ucuz, hem de organik çözücülerde daha iyi çözünebilen asidik taşıyıcılardır. Bunlar yapı olarak nötral taşıyıcılara benzemelerine rağmen özellik olarak şelatlaştırıcı taşıyıcılara benzemektedirler. Örnek olarak di(2-etilheksil) fosforik asit (D2EHPA), dibütil fosforik asit (DBP), di(2,4,4-trimetilpentil) fosfinik asit (CYANEX 272), di(2-etilheksil) ditiyofosforik asit (DTPA), di(2,4,4-trimetilpentil) monotiyofosfinik asit (CYANEX 302) ve di(2,4,4-trimetilpentil) ditiyofosfinik asit (CYANEX 301) verilebilir (Şekil 1.18). Bunların dışında karboksilik asit türevi olan naftenik asit ve sülfonik asit türevi olan 3,7-dinonil-naftalen-1-sülfonik asit (DNNS)'de asidik taşıyıcılara örnek olarak gösterilebilir (Nghiem ve ark., 2006).

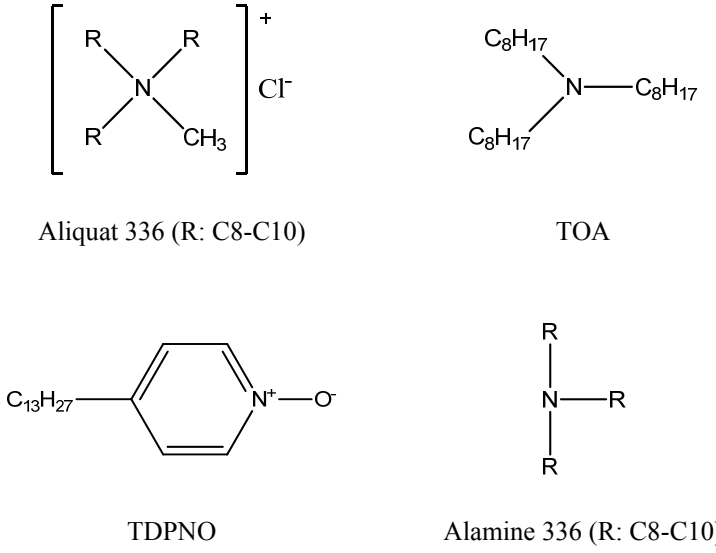
ii. Bazik taşıyıcılar

Bazik taşıyıcılar tri-n-oktilamin (TOA) gibi yüksek molekül kütleli aminleri içerirler. Bununla birlikte piridin N oksit'in alkil türevleri gibi bazik yapılar da bu gruba dahil edilmektedir. Bazik taşıyıcılar sulu çözeltilerde anyonik kompleks oluşturabilen tüm metalleri taşıyabilirler. Sulu çözeltilerde birçok metal iyonu sülfat, siyanat, tiyosiyanat, siyanit, klorür vb. anyonik türlerle çeşitli anyonik kompleksler oluştururlar. Bazik taşıyıcılarla gerçekleştirilen taşıma işlemi iyonların eşleşmesine dayanır. Buna 8-10 karbon zincirine sahip alkil grubu içeren Alamin 336 ve TOA gibi tersiyer aminler

yada 8-10 karbon zincirine sahip alkil grubu içeren Aliquat 336 (TOMAC olarakta gösterilen) gibi kuarterner amonyum bileşikleri örnek olarak verilebilir (Ho ve Sirkar, 1992). Bunların yapıları Şekil 1.19'da verilmiştir.



Şekil 1.18. Fosfoalkil bileşiklerinin yapısı (Van de Voorde, 2008)



Şekil 1.19. Bazik taşıyıcıların moleküler yapıları (Van de Voorde, 2008; Nghiem ve ark. 2006)

Substitue olmuş kuarterner amonyum bileşikleri taşıyıcı olarak kullanıldığında su fazındaki metal-anyon kompleksi ile iyon çifti oluşturarak anyon değişimini gerçekleştirir. Örnek olarak Fontas ve ark., (2005) tarafından gerçekleştirilen Pt(IV)'ün kuarterner amonyum tuzları kullanılarak gerçekleştirilen transportu verilebilir. Donör faz pH 2 de 0,5 M NaCl ve Pt(IV) içerirken akseptör faz ise pH 2 de 0,5 M $NaClO_4$'den meydana gelmektedir. Transport esnasında gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir. Burada Pt(IV)'ün transportunda yürütücü kuvvetin ClO_4^- konsantrasyon gradyanı tarafından sağlandığı söylenmiştir.

Donör fazda;

$$PtCl_{6\,(aq)}^{2-} + 2(R_4N^+Cl^-)_{(mem)} \rightleftharpoons (R_4N^+)_2PtCl_{6\,(mem.)}^{2-} + 2Cl_{aq}^- \qquad (1.3)$$

Akseptör fazda;

$$(R_4N^+)_2PtCl_{6\,(mem.)}^{2-} + 2ClO_{4\,(aq)}^- \rightleftharpoons 2R_4N^+ClO_{4\,(mem.)}^- + PtCl_{6\,(aq)}^{2-} \qquad (1.4)$$

TOA gibi bazik taşıyıcılar organik asitleri, basit mineralleri ve küçük sakkaritleri ekstrakte etmek için kullanılabilir. Tersiyer aminlerle gerçekleştirilen transportta önce amin protonlanmalıdır ve ortamdaki metal-anyon kompleksi ile veya protonlanmış metal-anyon kompleksi ile direkt olarak etkileşime girmelidir (Rydberg ve ark., 1992). Ayrıca sakkaritler hariç diğer türlerin aminlerle gerçekleştirilen ekstraksiyonunda donör fazdaki çözeltinin pH'sı taşıyıcının pK_b değerinden düşük olmalıdır (Nghiem ve ark., 2006).

Donör fazın asidik, akseptör fazın bazik olduğu ve taşıyıcı olarak tersiyer aminin kullanıldığı membran deneyinde dikromat iyonunun transportu sırasıyla ekstraksiyon ve geri ekstraksiyonlarının aynı yöndeki protonların transferi ile gerçekleşmektedir. Bu olay membran fazdaki elektriksel nötralliği sağlamak için gerçekleşmektedir ve transport mekanizması aşağıdaki gibidir (Ho ve Sirkar, 1992).

Donör fazda;

$$2H_{(aq)}^+ + Cr_2O_{7(aq)}^{2-} + 2R_3N_{(org)} \longrightarrow (R_3NH)_2Cr_2O_{7(org)} \qquad (1.5)$$

Akseptör fazda;

$$(R_3NH_2)_2Cr_2O_{7(org)} + 4(Na^+ + OH^-)_{(aq)} \longrightarrow$$

$$2R_3N_{(org)} + 2(2Na^+ + CrO_{4(aq)}^{2-}) + 3H_2O_{(aq)} \qquad (1.6)$$

a: sulu faz, o: organik faz, R_3N: tersiyer amin

Alkil türevlerini içeren piridin N oksit asidik ortamdaki metal komplekslerinin anyonik türlerinin ekstraksiyonu için kullanılmıştır. Wionczyk ve ark., (2001), taşıyıcı olarak TDPNO içeren PIM ile sülfürik asit çözeltisindeki Cr(VI)'nın 0,1 M'lık NaOH çözeltisine transportunu çalışmışlardır. Hem $HCrO_4^-$ 'ün hemde H^+'nın akseptör faza birlikte transport olduğu söylemişler ve aşağıdaki transport mekanizmasını önermişlerdir (Nghiem ve ark., 2006).

Donör fazda;

$$TDPNO_{(mem.)} + HCrO_{4(aq)}^- + H_{(aq)}^+ \rightleftharpoons TDPNOH^+HCrO_{4(mem.)}^- \qquad (1.7)$$

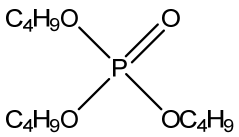
Akseptör fazda;

$$TDPNOH^+HCrO_{4(mem.)}^- + 2OH_{(aq)}^- \rightleftharpoons TDPNO_{(mem.)} + CrO_{4(aq)}^{2-} + 2H_2O_{(aq)} \qquad (1.8)$$

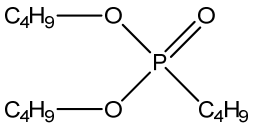
iii. Nötral taşıyıcılar

Nötral taşıyıcılar genellikle yüksüz metal komplekslerini ya da membran faz içerisindeki elektriksel nötralliği koruyabilmek için hem katyonları hemde anyonları birlikte transport ederler (Van de Voorde, 2008). Anyon ve katyonların transportunda, nötr taşıyıcılar katyonlarla birleşerek pozitif yüklü katyon-taşıyıcı kompleksini oluştururlar. Oluşan bu kompleks elektriksel nötraliteyi sağlamak için donör fazdaki anyonlarla eşleşir. Diğer bir ifadeyle taşınacak tür katyon-taşıyıcı-anyon kompleksi şeklinde taşınır. Kompleksleşmeye katılan anyon türü transport hızı, seçicilik ve transport etkinliğinin belirlenmesinde oldukça önemlidir (Izatt ve ark., 1983; Izatt ve ark., 1986a).

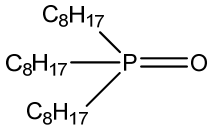
Transport çalışmalarında en çok kullanılan ve yapıları Şekil 1.20'de gösterilen nötral taşıyıcılar tri-n-butil fosfat (TBP), tri-n-oktil fosfin oksit (TOPO), dibütil bütil fosfanat (DBBP) ve tri-n-bütilfosfin oksit (TBPO) dir.



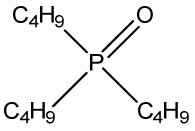
TBP



DBBP



TOPO



TBPO

Şekil 1.20. Nötral taşıyıcıların kimyasal yapıları (Nghiem ve ark., 2006)

Şekil 1.20'deki organo-fosfor bileşikleri nükleer reaktör yakıtlarındaki uranyum ve plutonyum gibi aktinitlerin ve düşük radyo aktiviteye sahip atık sulardan seryum gibi lantanitlerin geri kazanılması ve ayrılmasında kullanılmıştır. Örneğin; Matsuoka ve ark. (1980), taşıyıcı olarak TBP içeren ve CTA'dan meydana gelen membran ile uranil nitratın transportunu incelemişler, donör faz olarak UO_2^{2+} ve HNO_3, akseptör faz olarakta eşit konsantrasyonda UO_2^{2+} ve Na_2CO_3 çözeltilerini kullanmışlardır. Transport mekanizmasının eşitlikleri aşağıdaki gibidir.

Donör fazda;

$$UO_{2(aq)}^{2+} + 2NO_{3(aq)}^{-} + 2TBP_{(mem)} \rightleftharpoons UO_2(NO_3)_2 2TBP_{(mem)} \quad (1.9)$$

Akseptör fazda;

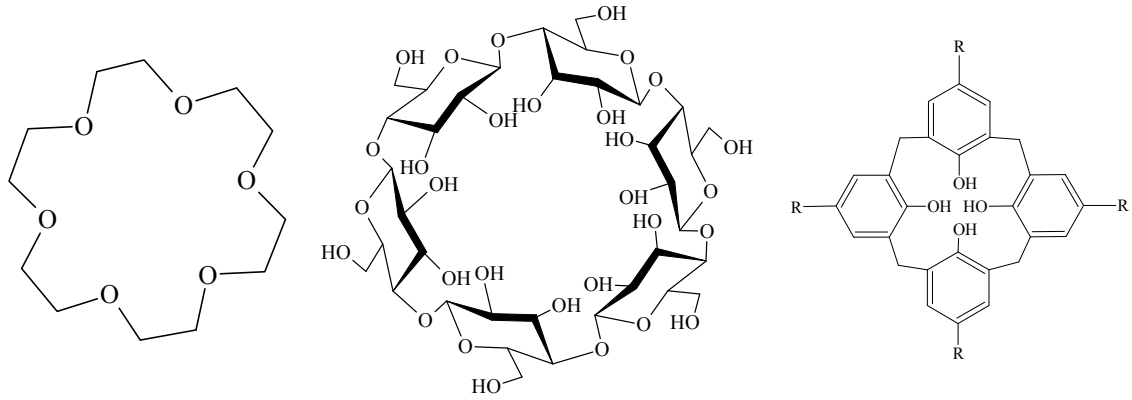
$$UO_2(NO_3)_2 2TBP_{(mem)} + 3Na_2CO_{3(aq)} \rightleftharpoons$$

$$Na_4UO_2(CO_3)_{3(aq)} + 2TBP_{(mem)} + 2Na_{(aq)}^{+} + 2NO_{3(aq)}^{-} \quad (1.10)$$

Aynı çalışmada donör faz olarak UO_2^{2+} ve Na_2CO_3, akseptör faz olarak HNO_3 çözeltisinin kullanıldığı durumda uranil transportu, sodyumuranil karbonat kompleksinin hacimli yapısından dolayı membrana geçememesi yüzünden gözlemlenememiştir.

iv. Makrosiklik ve makromoleküler taşıyıcılar

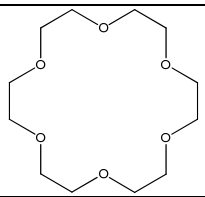
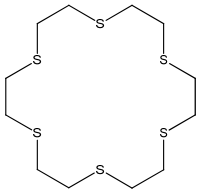
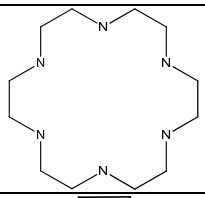
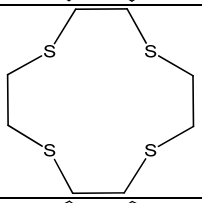
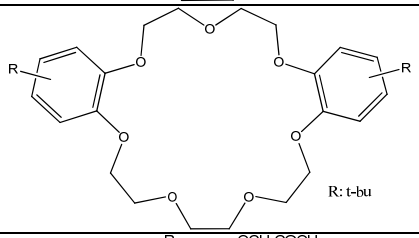
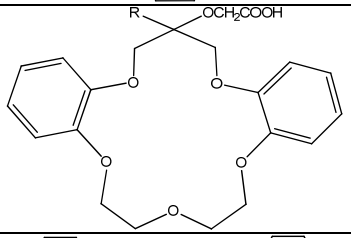
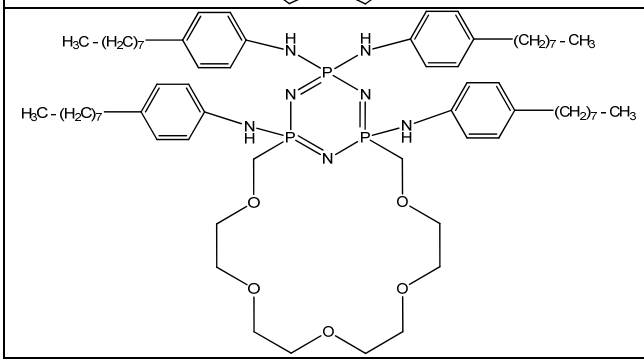
Supramoleküler kimyasında birinci ve ikinci kuşak olarak anılan crown eterler ve siklodekstrinlerden sonra üçüncü kuşak olarak da kaliksarenler tanımlanmıştır. Kaliksarenler glukoz birimlerinden oluşan siklodekstrinler ve etilen birimlerinden oluşan crown etere benzer olarak fenol ve metilen birimlerinden oluşan metasiklofan sınıfına ait bileşiklerdir (Şekil 1.21). Sabit halka yapıları nedeniyle metal iyonlarını ve nötral molekülleri seçici olarak tutma özelliğine sahiptirler. Supramoleküler kimyasında yer alan bu moleküller hidrojen bağı, iyon-dipol, dipol-dipol etkileşimleri ve Van der Waals kuvvetleri gibi zayıf kuvvetlerle etkileşerek host-guest türü kompleksler oluşturabilirler (Schneider ve Dürr, 1991; Vögtle, 1993).



Şekil 1.21. Bazı supramoleküllerin yapısı (Gutsche, 1998)

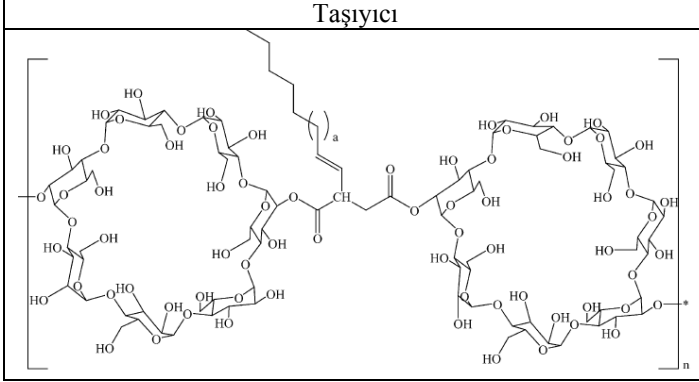
Crown eterler oksijen, kükürt ve azot atomlarını içerebilirler. Crown eterler yapılarında merkezi bir boşluğa sahiptir ve bu boşlukta metal iyonları ile kompleks oluştururlar. Oluşan crown eter metal kompleksinin kararlılığı eterdeki donör atomlarının sayısına bağlıdır. Özellikle boşluğun şekli ve büyüklüğü ile katyonun büyüklüğü arasındaki ilişki çok önemlidir. Azot içeren crown eterler (azocrown) ile kükürt içeren crown eterler (thiacrown) oksijen içeren crown eterlerden farklı iyonik seçicilik gösterirler. Crown eter üzerindeki seçiciciliği ve metal iyonlarının bağlanma gücünü arttırmak için crown eterlerin bir veya daha fazla yerinden dallanmasıyla lariat eterler elde edilir. Bunların crown eter ve dallanmış birim tarafından katyonun üç boyutlu olarak sarılmasıyla kompleksleşme ve dekompleksleşmeyi oluşturduğu kabul edilmektedir (Bartsch, 1992). Sıvı membran tekniklerinde kullanılan bazı crown eter ve lariat eter yapıları ile taşınan türler Çizelge 1.5'de gösterilmiştir.

Çizelge 1.5. Bazı crown eter ve lariat eter yapısı, kullanılan membran ve taşınan türler (Walkowiak ve Kozlowski, 2009; Nghiem ve ark., 2006)

Taşıyıcı	Taşınan tür	Membran türü
	Cd(II)	BLM
	Cs-137	ELM
	Ag(I), Cu(II), Au(III)	PIM
	Ag(I)	SLM, BLM
	Au(I)	SLM
	Ag(I), Cu(II), Au(III)	PIM
	Ag(I)	SLM
	Au(III)	BLM
	Co(II), Sr(II), Cs(I)	PIM
	Alkali metal katyonları	PIM
	Zn(II), Cd(II), Pb(II)	PIM
	Zn(II), Cd(II), Cu(II)	PIM

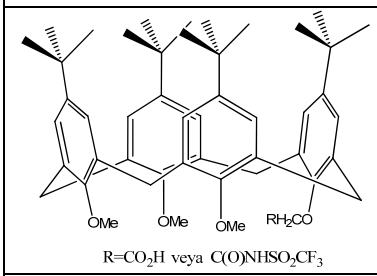
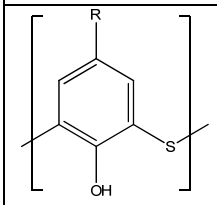
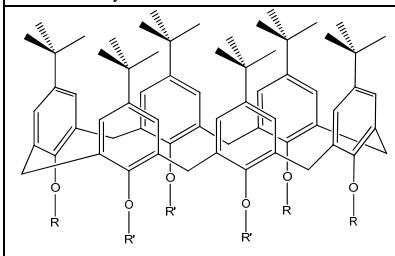
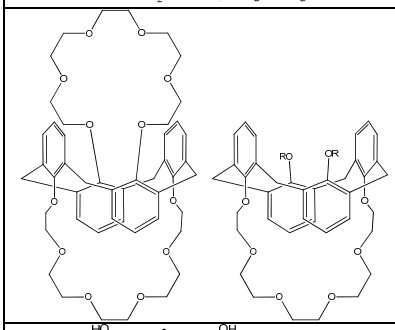
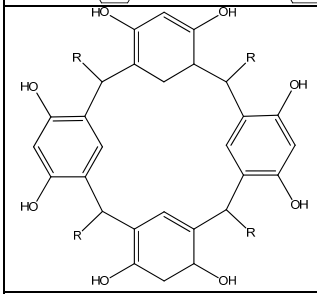
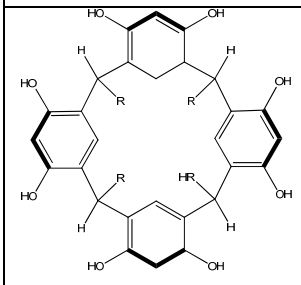
Siklodekstrinler (CDs), α-1,4 bağları ile bağlanmış 6, 7 veya 8 susuz glukopiranosil birimlerinden (sırasıyla α, β ve γ olarak bilinen) meydana gelen siklik oligomerlerdir. Glukopiranosil birimleri sandalye konformasyonunda olduğundan dolayı siklodekstrinler kesik koni şeklindedirler. CD'ler sahip oldukları hidrofobik boşlukta çeşitli organik ve inorganik maddeler ile kompleks oluşturabilirler (Walkowiak ve Kozlowski, 2009). Siklodekstrinler polimerleştirildiklerinde çözünürlükleri azalır ve daha kararlı hale gelirler. Böylece CD türevleri birçok organik ve inorganik maddeyi uzaklaştırmak için veya izole etmek için kullanlabilir (Girek ve Sliwa, 2006). Örnek olarak, hidrofobik β siklodekstrin polimeri PIM ile atık sulardan geçiş metali katyonlarının ayrılmasında taşıyıcı olarak kullanılmıştır (Kozlowski ve ark., 2005a). PIM çalışmalarında kullanılan siklodekstrinin yapısı ve taşınan türler Çizelge 1.6'de gösterildiği gibidir.

Çizelge 1.6. Siklodekstrinin yapısı, kullanılan membran ve taşınan türler (Kozlowski ve ark., 2005a)

Taşıyıcı	Taşınan tür	Membran türü
	Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II)	PIM

Kaliksarenler sabit halkalı yapıları ve kolay türevlendirilebilmeleri sebebiyle host-guest kimyasında çok çalışılan makrosiklik bileşik sınıfını oluşturmaktadırlar. Fenolik –OH'ların olduğu lower (dar) rim ve t-butil gruplarının bulunduğu *p* (para) pozisyonundaki upper (geniş) rim'den meydana gelmektedir. Kaliksarenler lower rim veya upper rim üzerinden fonksiyonladırılabilirler. Ancak yaygın olanı lower rim üzerinden gerçekleştrilen fonksiyonlandırmadır. Kaliksarenler hem polar hem de apolar bölgeleri içeren bir makromolekül sınıfıdır. Kaliksarenlerin polar bölgesi amidler, alkoller, esterler veya eter gruplarının oksijenleri arasına metal iyonlarını bağlayabilen bir boşluktan oluşur. Bu özelliğinden dolayı da organik moleküller ve metal katyonları ile kompleks yapma özelliğine sahiptirler (Gutsche, 1998). Çeşitli sıvı membran tekniklerinde kullanılan kaliksaren ve türevlerinin yapıları ile metal türleri Çizelge 1.7'de gösterilmiştir.

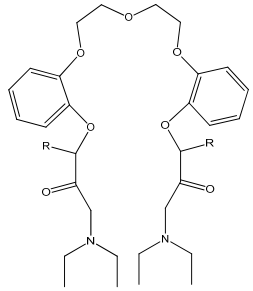
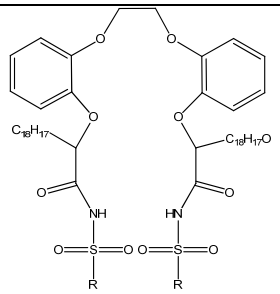
Çizelge 1.7. Çeşitli kaliksaren ve resorsiaren yapısı, kullanılan membran ve taşınan türler (Walkowiak ve Kozlowski, 2009)

Taşıyıcı	**Taşınan tür**	**Membran türü**
 R=CO_2H veya $C(O)NHSO_2CF_3$	Alkali metal katyonları	PIM
 R=H veya tBu	Cd(II)	SLM
	Au(III), Pd(II), Pt(IV)	SLM, PIM
 R=CH_2COOH veya CH_2CONEt_2	Alkali ve toprak alkali metal katyonları	BLM, PIM
	Alkali metal katyonları	PIM
	Cs+	PIM
	Pb(II)	PIM
	Metil-β-D-glukopiranosit, Metil- α -D-glukopiranosit	SLM

Resorsiarenler kaliks[4]arendeki 4 fenol grubunun resorsinol gruplarıyla yer değiştirdiği bir kaliksaren türevidir (Wieser ve ark., 1997). Bu kaliksaren türevleri yüksek lipolifilite özellikliğine sahip olmalarından dolayı sıvı membran çalışmalarında ve özellikle de metallerin ekstraksiyonunda taşıyıcı olarak kullanılmaya başlanmıştır (Yaftian ve ark., 1998).

Yukarıda bahsedilenlerden başka Makrosiklik bileşikler içerisinde asiklik polieterler (podandlar) de bulunmaktadırlar. Bunların yapısı ve bunlarla ilgili yapılan çalışmalar Çizelge 1.8'de gösterilmiştir.

Çizelge 1.8. Çeşitli Asiklik polieterler (podandlar) yapısı, kullanılan membran ve taşınan türler (Nghiem ve ark., 2006)

Taşıyıcı	Taşınan tür	Membran türü
 R: H, $C_{14}H_{29}$	Ag(I)	PIM
 R: CF_3, C_6H_5, CH_3, C_6H_4-4-NO_2	Ba(II)	PIM

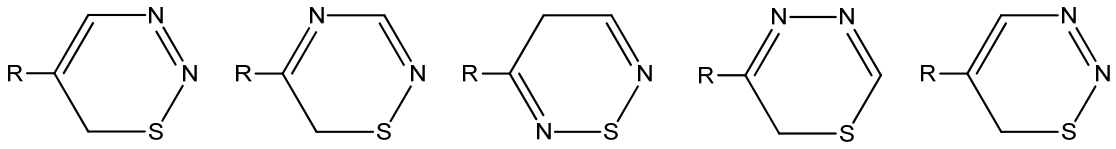
v. Heterosiklik bileşikler

Halka içi atomlarından en az biri hetero-atom olan halkalı bileşiklere "heterosiklik bileşikler" denir. Halka 3'lü, 4'lü, 5'li, 6'lı veya daha büyük olabilir. Hetero-atom iki veya üç bağ yapabilen atomlardır. Çoğunlukla O, S ve N içeren heterosiklik bileşiklerden meydana gelmektedir. 5'li ve 6'lı heterosiklik bileşikler, 3'lü ve 4'lü heterosiklik bileşiklere göre daha kararlıdırlar.

O, S ve N içeren üçlü ve dörtlü halkalı heterosiklik bileşikler oksiran, aziridin, oksetan, tietan ve azetidin'dir. Beşli halkada tek hetero-atom içeren bileşikler pirol, furan ve tiyofen, beşli halkada birden çok hetero-atom bulunduran bileşikler ise oksazol

ve tiyazol'lerdir. Altılı halkada tek hetero-atom içeren bileşikler piridin ve türevleri (kinolin, izokinolin, akridin) ile pirilyum katyonu ve türevleri (kumalin, γ-piron), altılı halkada iki azot bulunduran bileşikler ise piridiazin (1.2-), pirimidin (1,3-) ve pirazin (1,4-) dir. Diazinler, yani altılı halkada iki azot içeren heterosiklik bileşikler piridazin (1,2-diazin), pirimidin (1,3-diazin) ve pirazin (1,4-diazin) dirler. Diazinler pek çok sentetik ilacın molekül yapısında bulunurlar (Tüzün, 1996).

Tiyadiazin molekülü 6 üyeli bir halkada 2 azot ve 1 kükürt atomu ihtiva eden heterosiklik yapıya verilen isimdir. Halkadaki azot ve kükürt atomlarının yerlerinin değişmesiyle yapıların adlandırılmaları da farklı olmaktadır. Yapıların adlandırılması aşağıda verilmiştir.



1,2,3-tiyadiazin 1,2,4-tiyadiazin 1,2,6-tiyadiazin 1,3,4-tiyadiazin 1,3,5-tiyadiazin

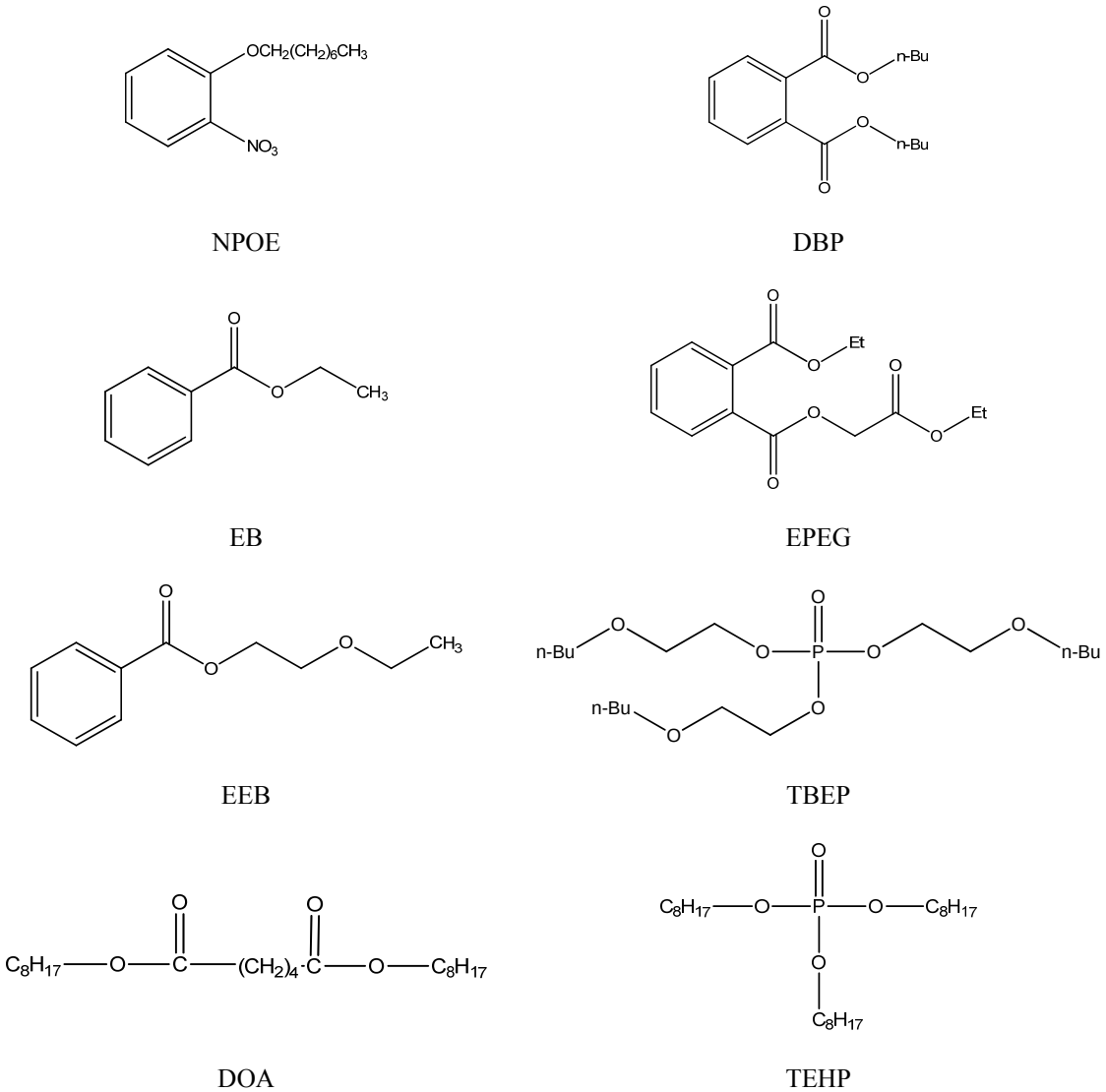
1,3,4-tiyadiazin bileşikleri ve türevleri çeşitli yöntemlerle elde edilebilmektedirler (Nami ve ark., 2007). Bu bileşikler çeşitli biyolojik aktifliğe sahip olup oldukça etkilidir. Özellikle parazit, mantar, böcek ve zararlı bitkileri yok edeci ilaç olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar (Tomalin, 1997). Çalışmamızda taşıyıcı olarak ilk kez kullanılan sübstitüe amino 1,3,4-tiyadiazinlerin sentez şeması Bölüm 3.2'de verilmiştir.

1.4.3. Plastikleştiriciler

Plastikleştirici kullanılmadan sadece polimer destek maddesi ile hazırlanan membran, ince film şeklinde esnek olmayan sert bir yapıdadır (Flory, 1953; Sears ve Darby, 1982) ve polimer destek maddesi içerisinden madde geçişi için uygun değildir (Flory, 1953). Membranın yumuşaklığını, esnekliğini ve metal türlerinin akısını arttırmak için plastikleştiriciler kullanılır. PIM'deki moleküler zincirler zayıf Van der Waals kuvvetleri ve güçlü polar etkileşimlerle bir arada tutulurlar. Plastikleştiriciler polimer moleküllerinin sahip olduğu polar grupların arasına girerek polimer molekülleri arasındaki uzaklığı arttırır ve moleküller arası kuvvetlerin gücünü azaltır. Yani plastikleştiriciler kendi polar gruplarıyla destek maddesinin polar gruplarını etkisiz hale

getirerek moleküller arası kuvvetleri azaltıp polimer zincirleri arasındaki uzaklığı arttırırlar (Sears ve Darby, 1982).

PIM çalışmalarında kullanılan plastikleştiricilerin sahip oldukları özellikler oldukça önemlidir. Bu özellikler; destek maddesi ile uygunluk, moleküler büyüklük, taşıyıcıyı çözebilme yeteneği, viskozite, dipol moment, dielektrik sabiti, buharlaşma sıcaklığı ve destek maddesinden uzaklaşmaya karşı gösterilen dirençtir. PIM ile yapılan çalışmalarda yaygın olarak kullanılan plastikleştiricilerin molekül yapıları Şekil 1.22'de gösterildiği gibidir.



Şekil 1.22. PIM de yaygın olarak kullanılan plastikleştiriciler (Nghiem ve ark., 2006; Fontas ve ark.2007)

Plastikleştiriciler birkaç polar gruba sahip olan veya yüksek çözünürlüğe sahip hidrofobik alkil zinciri içeren organik bileşiklerdir. Plastikleştirici molekülünün polar ve

apolar kısımları arasındaki denge oldukça önemlidir. Sugiura (1992) tarafından yapılan çalışmada lantanit iyon akısı farklı zincir uzunluğuna ve farklı sayıda polar gruba sahip alkil eter içeren membranlar ile ölçülmüştür. Alkil zincirindeki karbon atomları sayısının 12 ve polar grubun 2 veya 3 olduğu durumda en iyi sonuçlar elde edilmiştir. Alkil zincirinin uzunluğunun artmasıyla plastikleştiricinin polar özelliklerinin azaldığı daha hidrofobik bir yapı elde edilir. Polar grupların sayısındaki artış ise viskoziteyi azaltarak plastikleştiricinin hidrofil özelliğini arttırır ki bu da istenen bir durum değildir.

Membranın özelliği kullanılan ***plastikleştiricinin konsantrasyonundan*** etkilenmektedir. PIM'de kullanılacak plastikleştiricinin uygun konsantrasyonu genellikle plastikleştiriciye ve destek maddesine bağlı olarak değişmektedir. Düşük plastikleştirici konsantrasyonu istenen bir durum olmayan anti platikleştirici etkisi göstererek membranı daha sert ve daha kırılgan yapmaktadır (Sears ve Darby, 1982). Yüksek plastikleştirici konsantrasyonunda ise plastikleştirici membran/sıvı faz ara yüzeyine sızar ve membran yüzeyinde bir film oluştururarak metal iyonlarının transportuna karşı bir engel oluşturur. Plastikleştirici konsantrasyonunun artmasıyla metal iyonu transportunun arttığı, optimum plastikleştirici konsantrasyonunda maksimum metal iyon akısı elde edildiği ve daha sonra akının azalmaya başladığı görülmektedir (Gherrou ve ark., 2005; Kusumocahyo ve ark., 2004a; Mohapatra ve ark., 2004).

PIM çalışmalarında kullanılan plastikleştiricilerin bir başka önemli özelliği de ***viskozitedir***. Difüzyon katsayısına viskozitenin etkisi eşitlik (1.11)'de gösterilen Stokes-Einstein eşitliği ile belirlenir. Bu eşitlikte difüzyon katsayısı viskozite ile ters orantılı olarak değişmektedir. Membrandaki çözünmüş taşıyıcı konsantrasyonunun artması membranın viskozitesini etkilemektedir. Artan taşıyıcı konsantrasyonu viskoziteyi artıracağından, difüzyon sabiti ve buna bağlı olarak da akı azalır.

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \qquad (1.11)$$

D: Difüzyon katsayısı
η: viskozite
r: iyonun yarıçapı
T: sıcaklık
k: Boltzman sabiti

PIM'de difüzyon ile gerçekleşen transportta plastikleştiricinin ***dielektrik sabitinin*** önemli bir etkisi bulunmaktadır. Yüksek dielektrik sabitine sahip plastikleştiricilerde iyonlar membran içerisinde daha kolay hareket etmektedirler (Duffey ve ark., 1978). TEHPA ve NPOE'nin benzer viskoziteye sahip olmalarına rağmen, aynı deneysel şartlarda PIM ile gerçekleştirilen çalışmalarında farklı akı değerleri elde edilmiştir (Mohapatra ve ark., 2004). Bu iki plastikleştirici arasındaki en önemli fark NPOE'nin oldukça yüksek dielektrik (23,1) sabitine sahip olmasıdır.

Taşıyıcı ile transport edilen iyonun bağ oluşturma yeteneği membran fazdaki plastikleştiricinin dielektrik sabitinin büyümesiyle artmaktadır. Plastikleştiricinin yüksek polariteye sahip olması kompleks oluşumu için daha uygundur. Dielektrik sabiti ve polaritesi bis(2-etilheksil) adipat'a göre daha yüksek olan *o*-nitrofenil pentil eterdeki transport hızının daha yüksek olduğu belirlenmiştir (Kozlowski ve Walkowiak, 2005).

Dipol moment bağın polarlığı ile ilgili bir durumdur. Bağları oluşturan atomlar arasındaki elektronegatiflik farkı ne kadar büyükse bağ o kadar polardır. Dolayısıyla dipol momenti de o oranda büyüktür. Dipol momenti daha büyük olan çözücüler küçük olanlara göre daha polardır. Bundan dolayı da membran sistemindeki sıvılarla etkileşimi daha kolay olacağından membran sistemlerinde dipol momenti büyük olan çözücüler tercih edilmektedir. PIM'de kullanılan bazı plastikleştiricilerin viskozite değerleri ve dielektrik sabitleri Çizelge 1.9'da verilmiştir.

Çizelge 1.9. PIM çalışmalarında kullanılan bazı plastikleştiricilerin fizikokimyasal özellikleri
[a](Fontas ve ark., 2007), [b] (Kozlowski ve Walkowiak, 2005), [c] (Ulewicz ve ark. 2007),
[d] http://www.abbey-chemicals.co.uk/MSDS/Dibutyl-Phthalate-MSDS.pdf

Plastikleştirici	Gösterimi	η ($x10^{-3}$ Pas(cp))	ε
2-Nitrofenil oktil eter	NPOE	12,8[a]	23,1[a]
Tris (2-etilheksil) fosfat	TEHP	11[a]	4,8[a]
Dibütil sebakat	DBS	9,5[a]	4,5[a]
Bis(2-etilheksil) fıtalat	BEHP	78[a]	5[a]
Bis(1-bütilpentil)adipat	BBPA	14[a]	4[a]
2-nitrofenil pentil eter	ONPPE	7,58[c]	--
Bis(2-etilheksil) adipat	BEHA	13,7[c]	5[b]
Dibütil fıtalat	DBP	19-22 mPa[d]	4[b]

η: viskozite (20°C), ε: dielektrik sabiti (20°C),

Bunlardan başka kuarterner amonyum tuzları ve fosforik asit esterleri gibi taşıyıcıların aynı zamanda plastikleştirici gibi davrandıkları görülmüştür. Bu durumda plastikleştirici ilave etmeye gerek yoktur (Wang ve ark., 2000; Kolev ve ark., 2000).

1.5. Transport Olayı

1.5.1. Fick'in difüzyon yasaları

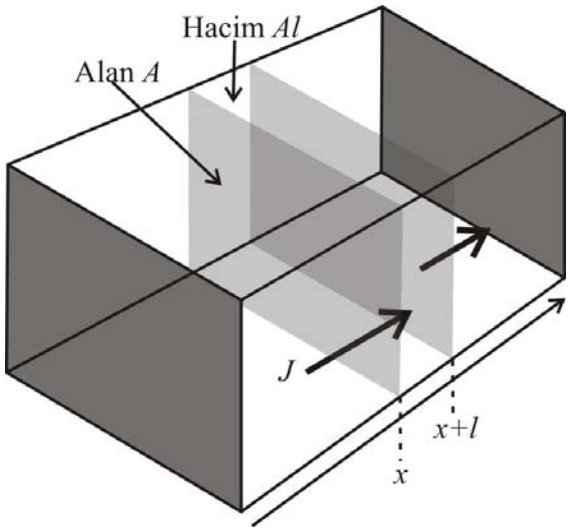
Transport (göçme) hızı, verilen bir zamanda verilen bir alandan taşınan miktarın zamana ve alana bölünmesi ile elde edilen akı (*J*) ile ölçülür. Taşınan tür madde ise; saniyede m^2 başına ne kadar moleküllük madde akısı olduğundan söz ederiz. *J*'nin SI'daki birimi saniyedeki metrekare başına (m^{-2} s^{-1}) madde miktarıdır. Taşınım üzerine deneysel gözlemler göstermiştir ki, bir özelliğin akısı ilgili diğer bazı özelliklerin birinci türevi ile doğru orantılıdır. Örneğin, bir kabın *x* eksenine paralel difüzlenen madde akısının, konsantrasyonunun birinci türevi ile doğru orantılı olduğu bulunmuştur. Madde akısının konsantrasyon gradyanı ile doğru orantılı olması durumunda bu orantı birinci Fick yasası olarak isimlendirilir. Konsantrasyon değişmiyorsa (*dC/dx=0*) net bir akı yoktur.

$$J \propto \frac{dC}{dx} \tag{1.12}$$

Bu orantıyı eşitliğe çevirmek için orantı sabiti *–D* ile çarpılırsa,

$$J = -D\frac{dC}{dx} \tag{1.13}$$

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



Şekil 1.23. Yüksek konsantrasyondan düşük konsantrasyona akı (Atkins, 1998)

Kesit alanı A olan ince bir dilimin x'ten $x+l$'ye geldiğini düşünelim (Şekil 1.23). t zamanında x konumundaki konsantrasyon C olsun. Sonsuz küçük dt zamanında seçilen (hacmi Al olan) bir dilime giren taneciklerin miktarı $JAdt$'dir. Yüksek konsantrasyondan düşük konsantrasyona akıştan dolayı dilim içerisindeki molar artış hızı

$$\frac{\partial \mathrm{C}}{\partial \mathrm{t}} = \frac{JAdt}{Aldt} = \frac{J}{l} \tag{1.14}$$

olarak verilebilir. Düşük konsantrasyondan yüksek konsantrasyona akıştan dolayı dilim içerisindeki molar artış hızı

$$\frac{\partial \mathrm{C}}{\partial \mathrm{t}} = -\frac{J'Adt}{Aldt} = -\frac{J'}{l} \tag{1.15}$$

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

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{J - J'}{l} \tag{1.16}$$

olacaktır. Fick'in birinci yasası kullanılarak

$$J - J' = -D\frac{\partial C}{\partial x} + D\frac{\partial C'}{\partial x} = -D\frac{\partial C}{\partial x} + D\frac{\partial}{\partial x}\left\{C + \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)l\right\} = Dl\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1.17)$$

eşitliği yazılabilir. Eşitlik (1.16) ile (1.17) birleştirilirse Fick'in ikinci yasası elde edilmiş olur.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1.18)$$

1.5.2. Transportta yürütücü kuvvet gradyanı

Kütlenin, enerjinin, momentumun ve hatta elektrik akımının transportunu yöneten fiziksel kanunlar yürütücü potansiyelin varlığı temeline dayanır. Bu yürütücü kuvvet iki şekilde ifade edilebilir. Birincisi akış yönündeki o potansiyelin gradyanının veya türevinin alınabildiği durumdur. Bu tür hız kanunlarının bazıları Çizelge 1.10'da verilmiştir. İkincisi gradyanın sabit alınabileceği daha özel durumdur. Bu tür hız kanunlarının bazıları Çizelge 1.11'de verilmiştir.

Çizelge 1.10. Gradyana dayalı hız kanunları (Basmadjian, 2005)

İsim	Proses	Akı	Gradyan
Fick yasası	Difüzyon	$N/A = -D\frac{dC}{dx}$	Konsantrasyon
Fourier yasası	Isı iletimi	$q/A = -k\frac{dT}{dx}$	Sıcaklık
Alternatif formülasyon		$q/A = -\alpha\frac{d(\rho(\rho Cp}{dx}$	Enerji
Newton'un viskozite yasası	Moleküler momentum transferi	$F_x/A = \tau_{qx} = -\mu\frac{dv_x}{dy}$	Hız
Alternatif formülasyon		$F_x/A = \tau_{yx} - v\frac{d(\rho(_x)}{dy}$	Momentum
Poiselli yasası	Boru içerisindeki viskoz akış	$q/A = v_x = -\frac{d^2}{32\mu}\frac{dp}{dx}$	Basınç
D'Arsi yasası	Gözenekli ortamda viskoz akış	$q/A = v_x = -\frac{K}{\mu}\frac{dp}{dx}$	Basınç

Çizelge 1.11. Gradyanın sabit olduğu hız kanunları (Basmadjian, 2005)

Proses	Akı veya akış	Yürütücü kuvvet	Direnç
Elektrik akımının akışı (Ohm yasası)	$i = \Delta V/R$	ΔV	R
Konvektif kütle transferi	$N/A = k_C \Delta C$	ΔC	$1/k_C$
Konvektif ısı transferi	$q/A = h\Delta\Delta$	ΔT	$1/h$
Suyun akışı (osmotik basınç)	$N_A/A = P_w \Delta\pi$	$\Delta\pi$	$1/P_w$

Kütle transferinde yürütücü kuvvet konsantrasyon gradyanı *dC/dx*'dir. Kütle transferi, maddenin konsantrasyonunun yüksek olduğu bölgeden membrana geçerek konsantrasyonunun düşük olduğu bölgeye doğru gerçekleşmektedir. Bu molar akış hızı *(N)* transferin gerçekleştiği alan ve konsantrasyon gradyanı ile doğru orantılıdır.

$$N \propto \quad A\frac{dC}{dx} \tag{1.19}$$

Bu oratıyı eşitliğe çevirmek için orantı sabiti *–D* ile çarpılırsa, molar akış hızı (mol/s)

$$N = -DA\frac{dC}{dx} \tag{1.20}$$

olur. Membranın birim alanından gerçekleşen akış, akıya eşittir ve molar akı (mol/m^{2}s) için

$$J = \frac{N}{A} = -D\frac{dC}{dx} \tag{1.21}$$

yazılabilir. Eşitlik (1.20) ve (1.21) Fick yasasının matematiksel ifadesidir.

1.5.3. Transport kinetiği

Membran aracılığıyla bir maddenin kolaylaştırılmış transportu, iki farklı difüzyon ile gerçekleşmektedir. Bunlar; sabitlenmiş yan atlamalı difüzyon (the diffusion by fixed-site hopping) ve taşıyıcı/kompleks difüzyonudur. Birinci difüzyon türünde,

yani taşıyıcıların kimyasal olarak polimer destek maddesine bağlandığı veya gömüldüğü sabitlenmiş taşıyıcılı membranlarda taşıyıcılar membran içerisine sabitlenmiş ve taşıyıcılar arasındaki mesafe yeterince yakın olduğundan taşınacak tür bir taşıyıcıdan diğer taşıyıcıya atlayarak taşınır (Kusumocahyo ve ark., 2004b; Riggs ve Smith, 1997; Munro ve Smith, 1997). Bu atlamalı mekanizma taşıyıcı konsantrasyonuna karşı akının fonksiyonundan süzme sınırının bulunması ile karakterize edilmektedir (Cussler ve ark., 1989).

Taşıyıcı/kompleks difüzyonunun olduğu ikinci mekanizmada, taşıyıcının ve kompleksin membran çözücüsünde serbest olarak hareket edebildiği düşünülmektedir. Bu mekanizma çoğunlukla SLM'ler için kullanılmış olmasına rağmen birçok araştırmacı tarafından SLM'ye benzerliği nedeniyle PIM içinde kullanılmıştır (Paugam ve Buffle, 1998; Schow ve ark., 1996; Aguilar ve ark., 2001b). PIM'deki taşıyıcı/kompleks difüzyon mekanizması taşıyıcıya kıyasla membranın yüksek miktarda çözücü içermesinden, taşıyıcının ve iyon-taşıyıcı kompleksin kolayca hareketine imkan vermesinden dolayı kabul görmektedir.

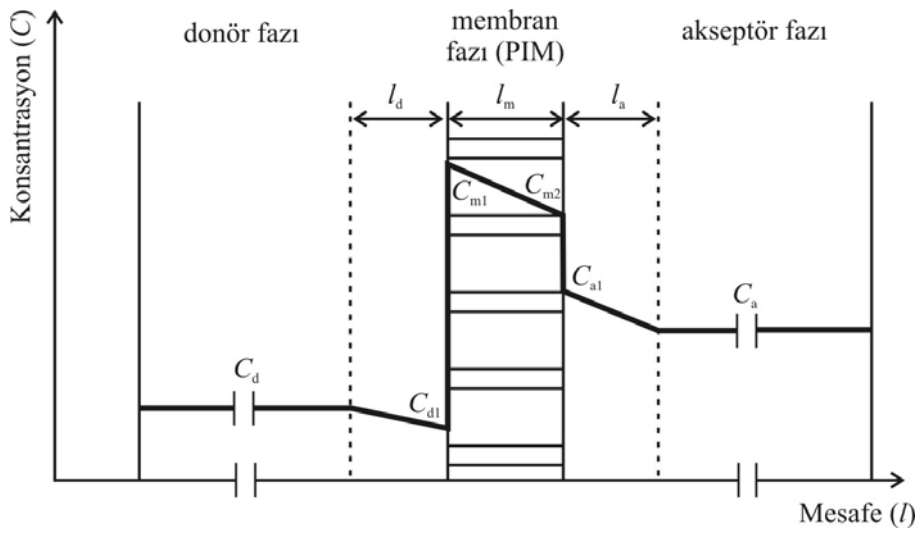
Sıvı membranlarla ilgili çalışmaların çoğunda yazarlar çalışmalarındaki farklılıkları ortaya koymak için kullandıkları tekniklere ve teknolojilerine farklı isimler vermişlerdir. Sıvı membran transport sistemleri donör ve akseptör çözeltileri ile bu çözeltilerle karışmayan bir membran çözeltisini (taşıyıcılı veya taşıyıcısız) içerir. Bu sistemler membranın hazırlanmasına göre değişik modellerle ifade edilirler (SLM, BLM, HLM vb.). Bu modellerde donör fazdaki taşınacak tür (M) d/m arayüzeyine termodinamik şartların sonucu olarak difüzlenir ve donör fazdan membran faza ekstrakte olur. Bu ekstraksiyon M'nin membranda çözünürlüğü (taşıyıcısız membranlarda) veya membrandaki taşıyıcı (L) ile çeşitli şekillerde etkileşmesi (taşıyıcılı membranlarda) ile gerçekleşebilir. M'nin L ile etkileşmesi sonucunda oluşan ML m/a arayüzeyine farklı termodinamik şartların sonucu olarak difüzlenir ve ML'nin bozunmasıyla M akseptör faza bırakılır.

Sıvı membran modellerinde transportun bu basit görünümüne rağmen transport kinetiğini tanımlamada genel bir model mevcut değildir. Gerçek bir membran prosesinin tanımlanmasında özel arayüzey prosesleri göz önünde bulundurulmalıdır. Sıvı membran transportunu modellemek için diferansiyel ve integral yaklaşımlar kullanılmaktadır. Diferansiyel yaklaşımda donör ve akseptör fazda meydana gelen (difüzyon, kimyasal reaksiyon vs.) bütün olaylar göz ardı edilir. Transfer akısının ölçümü membranda veya membranın yüzeylerinde meydana gelen olaylara bağlıdır.

İntegral yaklaşımda ise kapalı çoklu faz sistemi olan üçlü sıvı faz sistemi göz önünde bulundurulur. Yani madde giriş ve çıkışlarının olmadığı fakat diğer değişmelerin olduğu bir sistemdir. Bu yüzden sıvı fazların (üç faz) tamamındaki değişmeler değerlendirilir. İntegral yaklaşım kontrolün, doğrusal olmayan dengenin, faz etkileşimlerinin vb'lerinin birçok muhtemel tiplerini varsaydığı için çok karmaşıktır.

Sıvı membranda transport kinetiği hem sistemde meydana gelen çeşitli kimyasal reaksiyonların kinetiği hemde çeşitli türlerin difüzyon hızının fonksiyonudur. SLM ve PIM'de transportun genel olarak Şekil 1.24'e göre aşağıdaki basamaklar üzerinden gerçekleştiği düşünülmektedir (Kislik, 2010).

1- M'nin donör fazdaki durgun sınır tabakadan (l_d) geçerek difüzyonu
2- Termodinamik şartların sonucunda M'nin d/m arayüzeyinde L ile etkileşimi ML oluşumu ve bunun destek maddesinin gözeneklerindeki organik faz içerisinde dağılması
3- ML'nin destek maddesinin gözeneklerindeki organik faz içerisinde donör faz tarafından akseptör faz tarafına l_m boyunca difüzyonu (iç difüzyon)
4- Farklı termodinamik şartların sonucuda ML'nin m/a arayüzeyinde bozunması ile M ve L'nin ayrılması ve M'nin akseptör faz içerisinde dağılması
5- M'nin durgun sınır tabakadan (l_a) difüzlenerek akseptör faza geçmesi



Şekil 1.24. M türünün PIM'den transportu için konsantrasyon profili (Kislik 2010)

PIM ile transport çalışmaları için çok sayıda matematiksel model geliştirilmiştir. Bunlardan en çok kullanılanı basit kararlı hal transport modelidir. Bu model aşağıdaki varsayımlar üzerine geliştirilmiştir (Nghiem ve ark., 2006).

i) Arayüzey ve sıvı faz reaksiyonları çok hızlı olması, sistemin çalışmaya başlamasıyla kimyasal dengenin eş zamanlı olarak kurulmasına neden olur.
ii) Organik membran fazdaki L'nin konsantrasyonu M türünün konsantrasyonundan çok fazla ([M]<<[L]) ise M'nin membran fazdaki konsantrasyonu taşıyıcı konsantrasyonu yanında ihmal edilecek kadar küçüktür ve ihmal edilir. Böylece membran içindeki serbest taşıyıcı konsantrasyonu sabit olarak kabul edilebilir.
iii) Akseptör fazdaki M konsantrasyonu sıfıra çok yakın bir değerde ise ML'nin m/a arayüzeyindeki konsantrasyonu d/m arayüzeyindeki konsantrasyonu yanında ihmal edilebilir.
iv) Membran içerisine kütle transportu sadece Fick difüzyon yasasının sonucunda olur ve membran içerisinde ML'nin konsantrasyon gradyanı doğrusaldır.
v) ML'nin d/m arayüzeyindeki sulu durgun tabakadaki difüzyonu ya organik membran fazdaki difüzyonundan daha hızlıdır ya da doğrusal konsantrasyon gradyanı ile belirlenir
vi) Donör ve akseptör fazların ideal olarak karıştırılır.

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

Birincisi: d/m arayüzeyindeki akıyla ilgili olan Eşitlik (1.22)'dir.

$$J_a = -D_a \frac{dC_M}{dx} \tag{1.22}$$

İkincisi: Arayüzeylerde gerçekleşen reaksiyonlara göre arayüzeysel akı eşitliğidir.

$$J_b = k_1 C_{\mathrm{M}} - k_{-1} C_{\mathrm{ML}} \tag{1.23}$$

Burada; varsıyım (ii)'ye göre k_1 ve k_{-1} arayüzey reaksiyonlarının yalancı birinci mertebeden hız sabitleri, C_M d/m arayüzeyinin donör faz tarafındaki metal iyonları konsantrasyonunu, C_{ML} d/m arayüzeyinin membran tarafındaki metal türlerinin konsantrasyonunu göstermektedir.

Arayüzeylerde meydana gelen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir.

$M_d + L_m \xrightarrow{k_1} ML_m$	d/m arayüzeyinde
$ML_m \xrightarrow{k_{-1}} M_a + L_m$	m/a arayüzeyinde
$M_{d.a} + L_m \rightleftharpoons ML_m$	ileri yön d/m arayüzeyi ve geri yön m/a arayüzeyi

Üçüncüsü: m/a arayüzeyindeki akıyla ilgili olan Eşitlik (1.24)'tür.

$$J_c = -D_0 \frac{dC_{ML}}{dx} \tag{1.24}$$

D_0: ML'nin membrandaki difüzyon katsayısı

Kararlı halde $J_a=J_b=J_c$'dir ve doğrusal konsantrasyon gradyanı varsayılmasıyla, membran akısı (J) için

$$J = -D \frac{dC_M}{dx} \tag{1.25}$$

yazılabilir. Bu eşitliğin sınırlı integrali alınırsa,

$$J = -D \frac{\Delta C_M}{\Delta x} \tag{1.26}$$

elde edilir. Şekil 1.24'deki sistem için, kararlı halde membran içerisindeki ML konsantrasyonu sabit olduğundan membranın donör tarafından (x=0) akseptör tarafına ($x=l_m$) M türünün akısı için

$$J = -D \frac{C_{m_2} - C_{m_1}}{l_m} \tag{1.27}$$

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

$$\mathrm{K_M} = \frac{C_{m_1}}{C_{d_1}} \quad \text{veya} \quad \mathrm{K_M} = \frac{C_{m_2}}{C_{a_1}} \tag{1.28}$$

yazılabilir. Eşitlik (1.28)'den C_{m1} ve C_{m2} çekilerek Eşitlik (1.27)'de yerlerine yazılıp gerekli düzenlemeler yapılırsa akı için aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$J = \frac{DK_M}{l_m}(C_{d_1} - C_{a_1}) \tag{1.29}$$

Şekil 1.24'deki l_d ve l_a sınır tabakalarında difüzyon direnci yoksa $C_{dl}=C_d$ ve $C_{al}=C_a$ alınabilir. Ayrıca $C_a << C_d$ olması durumunda son eşitlik

$$J = \frac{DK_M}{l_m} C_d \tag{1.30}$$

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

$$J = PC_d \tag{1.31}$$

Akının membran yüzey alanına (*A*), donör faz hacmine (*V*) ve donör fazdaki türlerinin konsantrasyonuna bağlılığını gösteren eşitlik aşağıdaki gibidir.

$$J = -\frac{dC}{dt}\frac{V}{A} \tag{1.32}$$

Bu eşitlikte akı yerine Eşitlik (1.31)'den eşiti yazılır ve integrali alınırsa

$$\ln\frac{C}{C_i} = -\frac{A}{V}Pt \tag{1.33}$$

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

$$\frac{dC}{dt} = -kC \tag{1.34}$$

$$\ln\frac{C}{C_i} = -kt \tag{1.35}$$

Eşitlik (1.33) ve (1.35) karşılaştırılırsa geçirgenlikle hız sabiti arasındaki ilişkinin

$$P = \frac{V}{A}k \tag{1.36}$$

şeklinde olduğu görülebilir.

Eşitlik (1.33) veya (1.36)'ya göre hesaplanan geçirgenlikten faydalanılarak Eşitlik (1.31)'den akı hesaplanabilir.

1.6. Sulu Ortamdaki Krom Türleri

Krom, kayada, toprakta, volkanik toz ve gazlarda, hayvanlarda ve bitkilerde doğal olarak bulunan bir elementtir. Tadı ve kokusu tam olarak bilinmemektedir. Krom peryodik tablonun VI B grubunda yer almaktadır. Geçiş metali olduğundan dolayı -2'den +6'ya kadar farklı yükseltgenme basamaklarında bulunabilir. Fakat çoğunlukla 0, +3 ve +6'dan başka yükseltgenmiş hallerde bulunmaz. Krom doğada Cr(VI) veya Cr(III) bileşikleri halinde bulunabilir.

Cr(VI) sulu çözeltilerde kromat (CrO_4^{2-}), dikromat ($Cr_2O_7^{2-}$), hidrojen kromat ($HCrO_4^-$), dihidrojen kromat (kromik asit, H_2CrO_4), hidrojen dikromat ($HCr_2O_7^-$), trikromat ($Cr_3O_{10}^{2-}$) ve tetra kromat ($Cr_4O_{13}^{2-}$) şeklinde bulunmaktadır (Sperling, 2005; Tandon ve ark., 1984). Bu farklılık çözeltinin pH'sı ve çözeltideki krom miktarından kaynaklanmaktadır. Krom konsantrasyonu 1 M'dan daha düşük veya çözeltinin pH değeri 0'dan büyük olan çözeltilerde son üç tür bulunmamaktadır. Böyle ortamlarda

CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$, $HCrO_4^-$ ve H_2CrO_4 türleri göz önüne alınmak zorundadır. Ortamda diğer kimyasal türler yok ise denge reaksiyonları aşağıdaki gibidir.

$$H_2CrO_4 \rightleftharpoons HCrO_4^- + H^+ \qquad \log K=-0,8 \qquad (1.37)$$

$$HCrO_4^- \rightleftharpoons CrO_4^{2-} + H^+ \qquad \log K=-6,5 \qquad (1.38)$$

$$2HCrO_4^- \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O \qquad \log K=1,52 \qquad (1.39)$$

$$2HCr_2O_7^- \rightleftharpoons H^+ + Cr_2O_7^{2-} \qquad \log K=0,07 \qquad (1.40)$$

Asidik ortamda bunlardan sadece H_2CrO_4, $HCrO_4^-$ ve $Cr_2O_7^{2-}$ baskın türlerdir (Sperling ve ark., 1992). Sulu ortamda bulunan kromat türleri hem ortamın pH'sına hem de Cr(VI)'nın konsantrasyonuna bağlı olarak değişmektedir. Eşitlik (1.41)'da gösterilen $HCrO_4^-$ ve $Cr_2O_7^{2-}$ pH 1-6 arasında, Eşitlik (1.42) ile gösterilen H_2CrO_4 ise pH<1 olan ortamda bulunmaktadır.

$$Cr_2O_{7(aq)}^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2HCrO_{4(aq)}^- \qquad (1.41)$$

$$H_2CrO_{4(aq)} \rightleftharpoons H_{(aq)}^+ + HCrO_{4(aq)}^- \qquad (1.42)$$

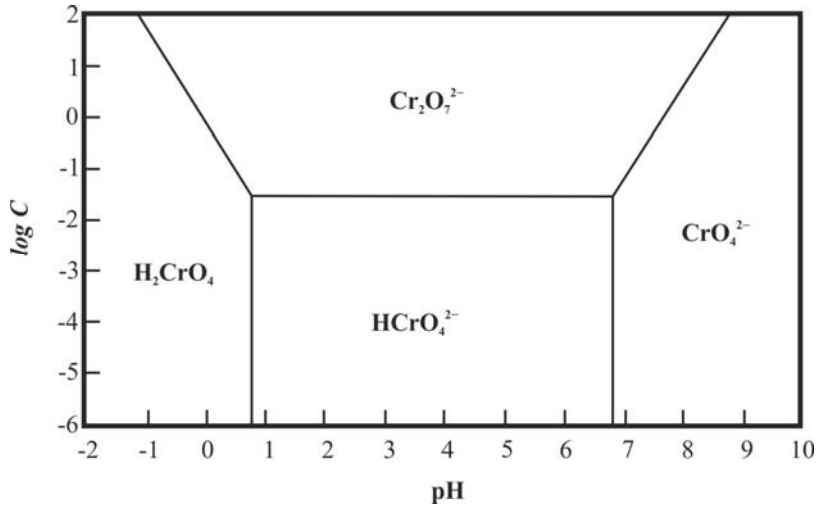
Eşitlik (1.42)'ye göre Cr(VI), ortamın pH<1 olduğu ve ortamda klor iyonunun olmadığı durumda H_2CrO_4 şeklinde ekstrakte olmaktadır. Bu durum Eşitlik (1.43) ile gösterilmiştir (Cotton ve Wilkinson, 1980).

$$HCrO_{4(aq)}^- + H_{(aq)}^+ + TBP_{(org)} \rightleftharpoons [H_2CrO_4, TBP]_{(org)} \qquad (1.43)$$

Sulu ortamın pH'sına ve kromat konsantrasyonuna bağlı olarak elde edilen diyagram Şekil 1.25'de gösterildiği gibidir. Ayrıca sulu ortamda bulunan Cr(VI) türü ortamdaki asit türüne göre de farklılık göstermektedir. Ortamda yüksek konsantrasyonda bisülfat (HSO_4^-) ve klorür (Cl^-) iyonlarının bulunması ile kromun aşağıdaki mononükleer kompleksleri oluşmaktadır. Ortamda nitrat iyonun (NO_3^-) bulunması halinde ise benzer kompleks oluşumu görülmemektedir (Salazar ve ark., 1992).

$$HCrO_4^- + HSO_4^- \rightleftharpoons CrO_3SO_4^{2-} + H_2O \quad (1.44)$$

$$HCrO_4^- + Cl^- + H^+ \rightleftharpoons CrO_3Cl^- + H_2O \quad (1.45)$$



Şekil 1.25. Cr(VI)'nın farklı pH ve konsantrasyonda bulunan türleri (Stumm ve Morgan, 1996)

Quejhani ve ark., (2003) yılında yaptıkları çalışmada Cr(VI) türlerinin sulu fazdan organik faza klor iyonu içermeyen asidik ortamda H_2CrO_4 şeklinde, klor içeren asidik ortamda ise Eşitlik 1.45 ve 1.46'ya göre $HCrO_3Cl$ şeklinde ekstrakte olduğunu söylemişlerdir. Cr(VI)'nın HCl'li ortamdan ekstraksiyonu için aşağıdaki eşitliği önermişleridir.

$$HCrO_4^-{}_{(aq)} + 2H_{(aq)}^+ + Cl_{(aq)}^- + 2TBP_{(org)} \rightleftharpoons [HCrO_3Cl,2TBP]_{(org)} + H_2O_{(aq)} \quad (1.46)$$

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Nghiem ve ark. (2006), yazdıkları reviewde; membran ayırma proseslerinden, sıvı membranlardan ve çeşitlerinden, PIM ile gerçekleştirilen küçük organik maddelerin ve çeşitli metal iyonlarının ekstraksiyonundan ve transportundan kapsamlı bir şekilde bahsetmişlerdir. PIM'in kararlılığına, seçiciliğine ve transport hızına etki eden faktörleri ortaya koymuşlardır. Bu faktörlerden olan polimer destek maddesinin etkisi, plastikleştiricinin türü, konsantrasyonu, viskozitesi ve dielektrik sabitinin etkisi, asidik, bazik, nötral, makrosiklik ve makromoleküler taşıyıcıların etkisini ayrıntılı bir şekilde açıklamışlardır. Devamında farklı deneysel şartlardaki transport çalışmalarına örnekler vermişlerdir. Ayrıca PIM'de gerçekleşen transport için matematiksel modellemeler yapıldığından ve bunun oldukça karışık matematiksel işlemler içerdiğinden bahsetmişlerdir.

Kozlowski ve Walkowiak (2005), tersiyer amin ve kuarterner amonyum tuzu içeren PIM ve SLM ile Cr(VI)'nın asidik ortamdan bazik ortama transportunu çalışmışlardır. Cr(VI)'nın başlangıç akı değerinin farklı zincir uzunluğuna sahip tersiyer aminlerin oktanol-su sistemindeki dağılma katsayısının logaritması ile doğrusal olarak azaldığını bulmuşlardır. Destek maddesi olarak CTA yerine PVC kullanıldığında kromat iyonlarının daha düşük bir hızda transport olduğunu, farklı plastikleştiricinin kullanılmasıyla da Cr(VI)'nın başlangıç akılarındaki azalmanın *o*-nitrofenil pentil eter>bis(2-etilheksil)adipat>dibütil fıtalat şeklinde olduğunu belirlemişlerdir. Cr(VI)'nın transport çalışmaları PIM, SLM ve BLM gibi farklı membran türleri ile gerçekleştirilmiş, en yüksek geçirgenlik katsayısı değerinin SLM'de olduğunu bulmuşlardır. PIM ve SLM ile tekrarlanan transport çalışmalarında PIM'in SLM'den daha kararlı olduğunu belirlemişlerdir.

Kim ve ark. (2001), gümüş iyonlarının asiklik polieter diamin bileşiği içeren PIM ile donör fazdan akseptör faza transport davranışlarını incelemişlerdir. En iyi transportun donör fazdaki gümüş iyonu ve membrandaki asiklik polieter konsantrasyonunun 10 mM olduğunda gözlemlemişlerdir. Aynı deneysel şartlarda SLM ve PIM'in kararlılıklarını araştırmışlardır. Bunun için CTA, 2-NPOE ve makrosiklik taşıyıcı içeren PIM ile hiç ara vermeden gerçekleştirdikleri transport deneyinde 15 gün içerisinde herhangi bir akı azalması veya madde kaybının olmadığını, ancak SLM de 48 saat sonunda organik maddenin membrandan uzaklaştığını, madde kaybının olduğunu ortaya koymuşlardır.

Kim ve ark. (2002), hem karboksilik asit hem de karboksamit içeren kaliks[6]aren bileşikleri sentezlemişlerdir. Sentezledikleri bu bileşiklerin Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} ve Ba^{2+} iyonları ile BLM ve PIM sisteminde olan etkileşimlerine bakarak transportlarını incelemişlerdir. İncelenen metaller arasında hem BLM hem de SLM de en iyi transport olan türün Ba^{2+} iyonu olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca elde ettikleri PIM'in 30 günden fazla dayanıklılığa sahip olduğunu belirlemişlerdir.

Kozlowski ve ark. (2002b), radyoaktif olan ^{137}Cs, ^{90}Sr ve ^{60}Co'ın atık sulardan uzaklaştırılmasının yanı sıra Cr(VI), Cd(II) ve Zn(II) gibi toksik metal iyonlarının asidik klorlü sulu ortamdan PIM ile transportunu çalışmışlardır. Destek maddesi olarak CTA ve plastikleştirici olarak o-nitrofenil pentil eter kullanılarak hazırlanan PIM'de anyonik metal türleri kompleksi için taşıyıcı olarak tri-n-oktilamin, katyonik metal türleri içinse dibenzo-21-crown-7, tersiyer bütil-dibenzo-21-crown-7 ve dinonilnaftalen sülfonik asid'i kullanmışlardır. Cr(VI)'nın çinko ve kadmiyum klorür iyonlarına göre daha seçici olarak uzaklaştırıldığını bulmuşlardır. Taşıyıcı olarak dinonilnaftalen sülfonik asit ve dibenzo-21-crown-7 karışımını kullandıklarında Cs(I)>Sr(II)>Co(II) şeklinde olan bir seçicilik elde etmişlerdir.

Kozlowski ve Walkowiak (2002), PIM ile sulu asidik ortamdan Cr(VI)'nın seçimli olarak uzaklaştırılmasını çalışmışlardır. Optimum PIM bileşimini, destek maddesi olarak %41 CTA, taşıyıcı olarak %23 TOA ve plastikleştirici olarak %36 ONPE olarak belirlemişlerdir. Çalışmada geçirgenlik katsayısı ve başlangıç akı değerlerinin donör fazın pH'sının artmasıyla doğrusal bir azalma gösterdiğini belirlemişlerdir. Ayrıca başlangıç akısının Cr(VI) konsantrasyonu ile arttığını gözlemlemişler ve d/m arayüzeyindeki TOA ile Cr(VI)'nın etkileşiminin birinci mertebeden reaksiyonlara göre hesaplayarak belirlemişlerdir. Cr(VI), Cd(II), Zn(II) ve Fe(III)'ün bulunduğu sulu asidik ortamda Cr(VI) ve Cd(II)'nin %99 oranında seçimli olarak uzaklaştırılmasını başarmışlardır.

Gherrou ve ark. (2005), dibenzo-18-crown-6, NPOE ve CTA'dan meydana gelen polimerik plastikleştirilmiş membran yapmışlardır. Cu(II) iyonunun transportuna membran bileşiminin etkisini araştırmışlardır. Elde edilen sonuçlardan difüzyon hızının membran kalınlığına bağlı olduğunu, taşıyıcı miktarının ve plastikleştiricinin membranda hayati bir rol oynadığını ve transportun membran bileşiminden oldukça fazla etkilendiğini ortaya koymuşlardır. Elde ettikleri membranı FTIR, X–ray, TGA ve SEM gibi teknikler kullanarak karakterize etmişlerdir.

Gardner ve ark. (2004), farklı selüloz türevi içeren destek maddeleri ile farklı PIM'ler hazırlamışlar ve bunların özelliklerini CTA'dan yapılmış membran ile kıyaslamışlardır. Çalışmada taşıyıcı olarak bis-tert-butilsikloheksan-18-crown-6 ve destek maddesi olarak selüloz türevleri olan CAP, CAB ve CTB'yi kullanarak PIM ile K^+ iyonunun transportunu çalışmışlardır. K^+ iyonunun transportunun destek maddesindeki zincir sayısının artışı ile azaldığını belirlemişlerdir. Ayrıca elde edilen membranların asidik ortamda hidroliz olup olmadıklarını incelemişler, kullanılan destek maddesinin türüne ve ortamın pH'sına bağlı olarak membran kararlılığının etkilediği sonucuna varmışlardır.

Pereira ve ark. (2009), herhangi bir plastikleştirici kullanmadan, Aliquat 336, Cyanex 272, Cyanex 923, D2EHPA, P50 Oksim, TBP ve TOPO gibi ticari olarak satılan taşıyıcılar ile CTA, PVC, vinil alkol, vinil asetat ile polimerleştirilmiş PVC ve karboksilik asitli PVC gibi destek maddeleri ile polimer içerikli membranlar elde etmişlerdir. Bu membranlardaki taşıyıcıların ve destek maddelerinin fizikokimyasal özellikleri ve moleküler yapılarının membranın homojenlik, esneklik ve sağlamlık üzerine etkilerini araştırmışlardır. Deney sonunda protonlanmış Alamin, Aliquat 336, Cyanex 272, P50 Oxime ve TBP'nin PVC ve CTA için uyumlu olduğu, Cyanex 923'ün sadece CTA, D2EPHA'nın ise sadece PVC ile uyumlu olduğu sonucuna varmışlardır. Ayrıca Elde edilen membranlardaki taşıyıcının lipofilisitesinin, hidrojen bağlama kapasitesinin, dipol-dipol etkileşimde bulunabilme yeteneğinin ve oda sıcaklığındaki durumunun membranın yapısı açısından çok önemli olduğu sonucuna ulaşmışlardır.

Sugiura ve ark. (1987) tarafından yapılan çalışmada, taşıyıcı olarak bathofenantrolin içeren selüloz triasetat membran ile Zn iyonunun transportuna ONPPE, ONPOE, PNPHE, TBEP, TEHP, DBPT ve MPEG gibi farklı türdeki plastikleştirin ve bunların karışımının (ONPOE-TBEP, ONPOE-TEHP, PNPHE-TBEP, TEHP-TBEP vs.) etkisini incelemişlerdir. En iyi transport değerini ONPPE'de ve ONPPE ile TBEP'nin birebir karışımda elde etmişlerdir. Bu durumun nitrofenol türevi içeren plastikleştiricilerin yüksek dielektrik sabitlerinden kaynaklandığını belirtmişlerdir. Ayrıca kullanılan plastikleştiriciye bağlı olarak membranın lipofilisitesinin iyonların transportunu etkilediğini belirterek iyonik geçirgenliğin uygun plastikleştiricinin seçilmesi ile arttırılabileceğini ve plastikleştirici türünün transport için oldukça önemli olduğunu söylemişlerdir.

Kozlowska ve ark. (2007), yaptıkları çalışmada taşıyıcı olarak D2EHPA, Cyanex®272, 301 ve 302 kullanmışlardır. Bu taşıyıcıların katyonların seçicilik ve

transport etkinliği üzerine etkilerini araştırmışlar, Cyanex®301 ve 302'nin Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) için seçiciliklerinin Pb(II)>Cd(II)>Zn(II) şeklinde olduğunu söylemişlerdir. Ayrıca PIM ile Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının transportuna plastikleştirici türünün etkisini incelemişlerdir. Metal iyonlarının başlangıç akısındaki hızın kullanılan plastikleştirici türüne göre DOA<TOF<ONPOE şeklinde olduğunu göstermişlerdir. Aynı zamanda plastikleştiricilerin viskozitelerinin de transport için önemli olduğu söylemişlerdir. Polimer içerikli membran ile teknolojik çamurdan Pb(II)'nin %92'sini, Cd(II)'nin ise %96'sını uzaklaştırmışlardır.

Fontas ve ark. (2007), polimer içerikli membran ile metal iyonlarının kolaylaştırılmış transport mekanizmasını, akı ölçümlerini temel alarak ve molekül içi etkileşimler ile difüzyona duyarlı yeni bir teknikle incelemişlerdir. Bunun için taşıyıcı olarak Aliquat 336 ve Lasalocid A içeren aynı bileşimdeki SLM ve PIM'lerin metal iyonlarını taşıyabilme yeteneklerini kıyaslamışlardır. Akı ve FCS ölçümleriyle tüm PIM sistemlerinde akının oluşabilmesi için membrandaki taşıyıcının belirli bir eşik konsantrasyon değerine sahip olması gerektiğini ve plastiklestiricinin kimyasal yapısının metal iyonunun akısı üzerine etkili olduğunu bulmuşlardır. Elde edilen deneysel veriler sonucunda PIM'in bileşenleri arasında kimyasal bir etkileşimin olduğunu ortaya koymuşlar plastikleştiricinin viskozitesinin ve özellikle de dielektrik sabitinin çok etkili olduğunu söylemişlerdir. Son olarak sabit yan atlamalı transport mekanizmasını içeren yeni bir difüzyon mekanizması önermişlerdir.

Kolev ve ark. (2009), taşıyıcı olarak PVC membran içerisine konulmuş olan %45 D2EHPA içeren PIM yaparak Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II) ve Fe(II)'nin bulunduğu sulu ortamdan Zn(II)'nin seçimli olarak uzaklaştırılmasını çalışmışlardır. Transport hücresi ile gerçekleştirilen çalışmalarda Zn(II) akısının SLM'dekine benzer olduğunu göstermektedir. Özellikle D2EHPA'nın PVC destekli membranlarda plastikleştirici gibi davrandığı sonucuna da ulaşmışlardır.

Benosmane ve ark. (2009), yaptıkları çalışmada taşıyıcı olarak kaliks[4]resorsiaren, destek maddesi olarak CTA ve plastikleştirici olarak kendilerinin sentezlediği 2-NPOT (2-nitrofenil oktanat) ile ticari olarak satın aldıkları 2-NPOE'i kullanarak membran elde etmişlerdir. Bu membranları Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının nitratlı ortamdan transportunu için kullanmışlardır. Metal iyonlarının transportuna akseptör fazın pH'sı, kaliks[4]resorsiaren'deki alkil gruplarının sayısı, plastikleştirici türü ve taşıyıcı konsantrasyonu gibi değişkenlerin etkisini incelemişlerdir. Özellikle 2-NPOT içeren PIM'in Pb(II) iyonuna karşı daha seçici

davrandığını ve membranın daha kararlı olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca elde etikleri membranları FTIR, SEM, DRX ve TGA ile karakterize etmişlerdir.

Miguel ve ark. (2008), Plastikleştirici olarak TEHP, TBEP ve NPOE kullanarak, CTA membran ile In(III)'ün transportunu incelemişlerdir. Yaptıkları çalışmada PIM'deki plastikleştirici türünün metal iyonlarının transportuna etkisini EIS (electrochemical impedance spectroscopy) ve TIMM (transmission infrared mapping microspectroscopy) ile ortaya koymuşlardır. Taşıyıcı olarak Cyanex 272 kullanılan CTA membrandan In(III) transportunu farklı türdeki plastikleştiricilerin transport profillerini etkilediklerini ve farklılıklar oluşturduğunu belirlemişlerdir. Buna ilaveten difüzyon ile ilgili eşitlikleri ve perkolasyon teorisini kullanarak bu sistemlerde gerçekleşen geçirgenliği modellemişler ve transport işlemlerine daha derin bir bakış açısı getirmişlerdir. PIM'lerin uzaysal yapıları ile transport profilleri arasında EIS ve TIMM karakterizasyon teknikleri ve teorik kabullenmeleri kullanarak başarılı bir ilişki kurmuşlardır.

Mohapatra ve ark. (2004), crown eter, NPOE ve CTA'dan oluşan PIM elde ederek Sr(II) iyonlarının sulu nitratlı ortamdan transportunu çalışmışlardır. Transport üzerine membran kalınlığının etkisini, plastikleştirici türünün ve konsantrasyonunun etkisini ve donör fazın pH'sının etkisini incelemişlerdir. Sr(II) için seçicilik çalışması yaparak UO_2^+, Zr_4^+, Ce_3^+, Nd_3^+, Ru_3^+, Pd_2^+, Ba_2^+ ve Cs^+ metallerin içerisinden Sr(II) iyonu 24 saatte yaklaşık olarak %70'inin seçimli olarak uzaklaştırılabildiğini bulmuşlardır.

Gyves ve ark. (2006) destek maddesi olarak CTA, plastikleştirici olarak tris(2-n-bütoksietil) fosfat, katkı maddesi olarak etanol ve taşıyıcı olarak LIX®84-I'in kullanıldığı PIM ile klor ve sülfatlı ortamdan Cu(II)'nin transportunu çalışmışlardır. Cu(II)'nin transportuna donör faz bileşiminin (anyon türü, pH, tampon konsantrasyonu) etkisi ile membran bileşiminin (plastikleştirici ve taşıycı konsantrasyonu) etkisini inceleyerek membranın geçirgenlik, kararlılık ve seçicilik çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. İlaveten membrana etanolun eklenmesiyle, metal iyon akısında bir artışın olduğunu, membrandaki metal iyonu birikmesinde azalmanın olduğunu bulmuşlar ve membran kararlılığının arttığını belirtmişlerdir. Cu(II) iyonlarının Zn(II) ve Fe(III) iyonlarına göre daha seçimli olarak ayrıldığı sonucuna ulaşmışlardır. Özellikle deney sonunda sülfatlı ortamdaki sistem için çeşitli kabullemeler yaparak transport modeli önermişlerdir.

Kozlowski ve Kozlowska (2009), taşıyıcı olarak PNP lariat eter ve türevleri, plastikleştirici olarak o-nitrofenil pentil eter ve destek maddesi olarak selüloz triasetat kullanarak hazırladıkları PIM ile nitratlı ortamdan Pb(II), Zn(II) ve Cd(II) iyonlarının transportunu çalışmışlardır. Transport üzerine fosfaza-16-crown-6 eter (PNP-lariat eter) molekülündeki moleküler grupların etkisini, sıvı faz bileşenlerinin ve membran faz bileşenlerinin etkisini incelemişlerdir. Farklı moleküler gruba sahip PNP lariat eterlerdeki seçicilik Pb(II)>Cd(II)>Zn(II) şeklinde iken, bir diğer farklı grupları içeren lariat eterler için seçiciliğin Zn(II)>Cd(II)≥Pb(II) şeklinde olduğunu bulmuşlardır. Sonuç olarak plastikleştirilmiş membranın etkinliğinin ve seçiciliğinin sadece destek maddesinin çeşidine ve plastikleştiriciye bağlı olmadığını aynı zamanda kullanılan makrosiklik yapıların durumuna da bağlı olduğunu ortaya koymuşlardır.

Mohapatra ve ark. (2009), taşıyıcı olarak çeşitli crown eter (di-benzo-18-crown-6 (DB18C6), di-benzo-21-crown-7 (DB21C7) ve di-*tert*-bütilbenzo-18-crown-6 (DTBB18C6) içeren PIM ile ^{137}Cs'nin nitrik asitli ortamdan transportunu araştırmışlardır. Polimer içerikli membranı CTA, çeşitli crown eter ve plastikleştiricilerden hazırlamışlardır. Taşıyıcı olarak DTBB18C6, plastikleştirici olarak TBP kullandıklarında diğer taşıyıcı ve plastikleştiricilere göre ^{137}Cs için en yüksek transport hızı elde etmişlerdir. Ayrıca Cs'un transport hızına crown eter konsantrasyonun, nitrik asit konsantrasyonun, plastikleştirici ve CTA konsantrasyonunun etkisini de araştırmışlardır. Özellikle membranda kullanılan plastikleştirici türünün hem Cs'un seçiciliğini hemde transport hızını etkilediğini bildirmişlerdir. Plastikleştirici olarak TBP kullandıklarında oldukça iyi transport hızı elde etmiş olmalarına rağmen düşük seçicilik elde etmişlerdir.

Wang ve ark. (2000), Aliquat 336 içeren PVC destekli membran kullanarak hidroklorik asitli sulu ortamdan Cu(II) ve Cd(II)'nin ekstraksiyonunu çalışmışlardır. Ekstraksiyon üzerine membran kalınlığının, bileşiminin ve membran yüzeyinin etkisini incelemişlerdir. Asidik ortamda Cd(II)'nin $CdCl_3^-$, Cu(II)'nin $CuCl_3^-$ şeklinde bulunduğunu söyleyerek, miktarca fazla olan Cd(II)'nin Cu(II)'den daha hızlı transport olduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca Cd(II)'nin transportu için hem kimyasal kinetik hem de membran difüzyon prosesi ile sağlanan ekstraksiyon mekanizmasına dayalı matematiksel bir model de kullanmışlardır.

Nezhadali ve Akbarpour (2008), polimer içerikli membran elde ederek Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Ag(I), Cd(II) ve Pb(II) katyonları içeren sulu ortamdaki Ag(I)'in seçimli olarak uzaklaştırılmasını çalışmışlardır. Donör ve akseptör fazlar sırasıyla pH 5

ve pH 3'de asetikasit/asetat tamponuyla sabit tutulmuştur. Membranda taşıyıcı olarak kullanılan makrosiklik tiyoeter yapısındaki kükürt atomunlarının sayısının ve halka büyüklüğünün transport üzerine etkisini incelemişler ve Ag(I)'in 9 üyeli S3 taşıyıcısı kullanıldığında 16 üyeli S4 taşıyıcıdan daha etkili bir şekilde taşındığını bulmuşlardır.

Walkowiak ve ark. (2000), Na^+ iyonu için iyi bir seçicilik sağlayan ve taşıyıcı olarak sym-(alkil)-dibenzo-16-crown-5-oksiasetik asidin kullanıldığı PIM ile alkali metal katyonlarının transportlarını çalışmışlardır. Aynı zamanda Cr(VI)'nın asidik sulu ortamdan uzaklaştırmasını araştırmışlar, TOA içeren PIM ile 30 saatlik transport sonunda 1 ppm olan Cr(VI) miktarını 0,01 ppm'e indirmeyi başarmışlardır. PIM ve SLM ile asidik sulu ortamdan Cr(VI) ve Cr(III) arasındaki rekabetçi transportu incelemişler ve TOA içeren PIM ile Cr(VI)/Cr(III) ayırma oranını 4800 bulmuşlardır. Aynı zamanda sulu asidik ortamda bulunan Zn(II), Cd(II) ve Cr(VI) arasındaki rekabetçi transportu TOA içeren PIM ile araştırmışlardır. Metal iyon transportu için seçicilik sırasının $HCrO_4^->CdCl_4^{2-}+CdCl_3^->ZnCl_4^{2-}+ZnCl_3^-$ şeklinde olduğunu söylemişlerdir.

Mitiche ve ark. (2008), HPBI (3-fenil-4-benzolisoksiazol-5-van) taşıyıcısını çözücüsü $CHCl_3$, NPOE ve DNPE olan destekli sıvı membran ile Cu(II) iyonlarının transportunda ilk kez kullanmışlardır. Cu(II) iyonlarının transportuna pH, sıcaklık, sulu faz ve membran faz bileşiminin etkisini araştırmışlardır. Kullanılan çözücülerde en iyi Cu(II) transportunun $CHCl_3$>DNPE>NPOE sırasında olduğunu bulmuşlardır. Deney sonunda Cu(II) iyonunun transportunun membranın içindeki $Cu(PBI)_2$ kompleksinin difüzyonu ile gerçekleştiğini söylemişlerdir. Cu(II) iyonlarının PIM ve SLM'deki transportlarını SLM'de çözücü olarak, PIM'de plastikleştirici olarak NPOE ve DNPE kullanarak karşılaştırmışlardır. En iyi transport değerini NPOE ile hazırlanmış SLM'de elde etmişlerdir.

Ulewicz ve ark. (2007), taşıyıcı olarak imidazol azocrown eter molekülü içeren PIM ile eşit miktarda Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarını içeren sulu ortamdaki Pb(II)'nin transportu ile sadece Pb(II) iyonu içeren sulu ortamdaki Pb(II) iyonlarının transpotunu araştırmışlardır. Pb(II) iyonlarının transportuna CTA, NPOE ve üç farklı taşıyıcıdan oluşan PIM'in bileşiminin etkisini incelemişlerdir. Pb(II)'nin transportunun etkinliğine ve seçiciliğine CTA, NPOE ve üç farklı taşıyıcıdan oluşan PIM'deki makrosiklik molekülerin lipofilisitesinin etkisini incelemişlerdir. Azocrown 3 molekülünün lipofilisitesinin Pb(II)'nin seçiciliği ve etkinliği üzerine azocrown 1'den oldukça etkili olduğunu belirlemişlerdir. Pb(II) iyonlarının en hızlı transportunu azocrown 3 molekülü

içeren PIM ile elde etmişlerdir. Ayrıca azocrown 3 ile hazrlanmış PIM'in seçiciliğinin Pb(II) > Zn(II) > Cd(II) şeklinde olduğu bulmuşlardır.

Tasaki ve ark. (2007), N-(6-alkilamido)-2-piridin karboksilik asit bileşiğinin iki farklı türevini sentezleyerek Cu(II)'nin sulu ortamdan transportunu ve ekstraksiyonunu çalışmışlardır. Sentezledikleri bu maddelerden olan EHPA'nın metal iyonlarına karşı seçiciliğinin Cu(II)>>Zn(II)≈Pb(II)≈Ni(II)≈Co(II)>Cd(II)>Mn(II) şeklinde olduğunu bulmuşlardır. 303 K'de EHPA ve t-DAPA'yı kullanarak Cu(II)'nin ekstraksiyon dengesini kesikli yöntem ile belirlemişlerdir. Bu değerden faydalanarak t-DAPA'yı PIM'de kullanarak Cu(II) iyonlarına karşı mükemmel seçiciliğe sahip olan membran elde etmişlerdir.

Kocherginsky ve ark. (2007), yazdıkları makalede, SLM'lerin analitik, organik, inorganik, biyoteknoloji, kimya ve biyomedikal mühendisliği gibi birçok alanda çalışıldığından bahsetmişlerdir. SLM prosesinin yüksek seçicilik, kolay kurulum, düşük enerji gereksinimi ve düşük maliyet gibi avantajlarının bulunduğunu söylemişlerdir. Ayrıca SLM'nin kinetik çalışmaları ve transport mekanizmaları hakkında da genel bilgiler vermişlerdir. SLM'lerin en büyük dezavantajının kararlılık olduğunu söylemişler ve bunun üstesinden gelmek için daha kararlı olan yeni membran türlerinin geliştirildiğinden bahsetmişlerdir.

Kebiche-Senhadji ve ark. (2008) taşıyıcı olarak D2EHPA ve Aliquat 336 kullanarak sulu ortamda M^{2+} katyonu ve MCl_3^- ile MCl_4^{2-} anyonları şeklinde bulunabilen Cd(II), Pb(II) ve Zn(II) metallerinin kolaylaştırılmış transportunu araştırmışlardır. Asidik özellik gösteren D2EHPA'nın metalleri M^{2+} katyonları şeklinde taşıdığı, bazik özellik gösteren Aliquat 336'nın metalleri MCl_3^- ile MCl_4^{2-} kompleksleri şeklinde taşıdığını söylemişlerdir. Ayrıca elde ettikleri membranı FTIR ile karakterize ederek, kararlılık çalışmasını gerçekleştirmişlerdir.

Tor ve ark. (2009), taşıyıcı olarak D2EHPA içeren polimer içerikli membran ile Cr(III)'ün transportunu çalışmışlardır. Elde ettikleri membranların FTIR, AFM ve temas açısı ölçümlerini yaparak karakterize etmişlerdir. Cr(III)'ün transportuna donör fazdaki Cr(III) konsantrasyonunun etkisi, membran fazdaki D2EHPA konsantrasyonunun etkisi ve akseptör fazdaki HCl konsantrasyonunun etkisini incelemişlerdir. Aynı deneysel şartlar altında PIM, SLM ve ACM ile gerçekleştirilen deneylerde en yüksek Cr(III) akısının SLM'de olduğunu gözlemlemişlerdir.

Pospiech ve Walkowiak (2007), polimer içerikli membran ile klorür içeren çözeltiden Cu(II), Co(II) ve Ni(II)'nin uzaklaştırılmasını çalışmışlardır. Membranda

taşıyıcı olarak tersiyer amin türevi olan TOA ve TIOA kullanmışlardır. Çalışmada öncelikli olarak farklı amin türleri için Co(II) ve Cu(II)'nin geçirgenlik ve akı değerlerini hesaplamışlar ve en yüksek akı değerini TIOA'da elde etmişlerdir. Ayrıca metal iyonlarının transportuna ve seçiciliğine asit konsantrasyonunun etkisini incelemişlerdir. Çalışmanın sonucunda Co(II) ve Cu(II)'nin uygun şartlarda donör fazdan akseptör faza etkili bir şekilde transport olduğunu, Ni(II)'nin ise aynı şartlarda transport olmadığını görmüşlerdir. Ayrıca Co(II) ve Cu(II)'nin transportunun donör fazdaki HCl konsantrasyonunun artmasıyla arttığını gözlemlemişlerdir.

Pont ve ark. (2008), yaptıkları çalışmada polimer içerikli membran ile Cd iyonlarının transportunu çalışmışlardır. Membran destek maddesi olarak CTA, plastikleştirici olarak NPOE ve taşıyıcı olarak Aliquat 336 kullanmışlardır. Cd iyonunun transportuna taşıyıcı konsantrasyonu, plastikleştirici türü ve miktarı gibi membran bileşiminin etkisi incelemişlerdir. Diğer taraftan Cd'un transportuna Ni, Cu ve Pd gibi metallerin etkisini araştırmışlardır. Sonuç olarak donör fazdaki Cl^- iyonlarının bulunmasının Cd'un ekstraksiyonu için gerekli olduğunu, ancak metal iyonlarının transportu için hem NaCl'nin hemde HCl'nin ortamda bulunması gerektiğini vurgulamışlardır.

Kozlowski ve ark. (2009), plastikleştirici olarak 2-NPPE (2-nitrofenil pentil eter), taşıyıcı olarak DNNS (dinonilnaftalen sülfonik asit) içeren plastikleştirilmiş selüloz triasetat membran ile sodyum nitratlı ortamda Cs-137, Sr-90 ve Co-60 radyoizotoplarının sorpsiyonunu, seçiciliğini ve transportunu çalışmışlardır. Her bir radyoizotop maddenin dağılma katsayısını hesaplanarak, dağılma katsayısına sodyum nitrat derişiminin etkisini incelemişlerdir. Transport olabilen metal katyonlarının seçicilik sırasının Co(II)>Cs(I)>Sr(II)>Na(I) şeklinde olduğunu bulmuşlardır. Cs-137, Sr-90 ve Co-60 radyoizotoplarının sorpsiyonunda en yüksek dağılma katsayısı değerleri PIM'deki DNNS konsantrasyonunun 0,5 mol/dm^3 olduğunda elde edilmiştir. 72 saatlik transport çalışması sonucunda Co(II)'nin %95'i uzaklaştırılmışken, Sr(II)'nin %50'si uzaklaştırılabilmiştir.

Kusumocahyo ve ark., (2006), destek maddesi olarak CTA, plastikleştirici olarak NPOE ve taşıyıcı olarak TODGA kullanıldığı polimer içerikli membran ile Ce(III) iyonlarının kolaylaştırılmış transport kinetiğini çalışmışlardır. PIM'de gerçekleşen transport olayını değerlendirmek için Fick'in birinci yasasından ve ekstraksiyon eşitliklerden yararlanarak matematiksel bir model geliştirilmiştir. Bu modelle difüzyon katsayısı değerleri hesaplanmış ve akının deneysel şartlara bağlılığı ortaya konulmuştur.

Ayrıca modelin düşük seviyedeki radyoaktif atıkların PIM uzaklaştırılması çalışmaları için çok uygun ve kullanışlı olduğunu söylemişlerdir.

Alvarez ve ark. (2005), PIM ile Pb(II) iyonunun kolaylaştırılmış transportunu çalışmışlar ve transport üzerine membran ve sulu faz bileşenlerinin etkisini incelemişlerdir. Membrandaki Pb(II)'nin transportunu tanımlayan bir model geliştirmişlerdir. Bu modeldeki parametreler deneysel verilerin kullanılmasıyla maksimum akı, kalınlık ve sınır tabakalarının direncini belirlemek için kullanılmıştır. Pb(II) iyonlarının transportunun membran difüzyon mekanizmasına göre gerçekleştiği varsayılarak aktivasyon enerjisi değeri hesaplanmıştır. AFM, SEM ve termal analiz gibi çeşitli teknikler kullanılarak membran karakterizasyonu yapılmıştır.

Aguilar ve ark. (2001a), yaptıkları çalışmada ticari olarak satılan Kelex 100'ü PIM ve SLM sistemlerinde taşıyıcı olarak kullanarak Cd(II) ve Pb(II)'nin transportunu çalışmışlardır. Her iki membran sisteminin performansını karşılaştırarak ortamın pH'sının, membran kalınlığının ve taşıyıcı konsantrasyonunun geçirgenlik üzerine etkisini incelemişlerdir. Pb(II) iyonlarının PIM ile oldukça seçici olarak transport olduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca membrandaki ayırma için uygun deneysel şartları belirlemek amacıyla çözücü ekstraksiyon çalışması yapmışlardır. Deney sonunda elde ettikleri verileri kullanarak SLM ve PIM sistemlerindeki Cd(II) ve Pb(II)'nin transportu için bir matematiksel model önermişlerdir.

Sakai ve ark. (2010), tiyoürenin ekstraksiyonuna ve PIM ile gerçekleştirilen transportuna TOMA tuzlarını kullanarak $CH3COO^-$, Cl^-, NO_3^- ve ClO_4^- anyonlarının etkisini araştırmışlardır. Bu anyonların tiyoürenin transport hızına ve ekstraksiyonuna $CH3COO^->Cl^->NO_3^->>ClO_4^-$ şeklinde etki ettiğini bulmuşlardır. Tiyoürenin transportu için donör ve akseptör faz çözeltilerinin ideal olduğunu varsayarak ve deneysel verileri kullanılarak matematiksel bir model de geliştirmişlerdir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Kimyasallar

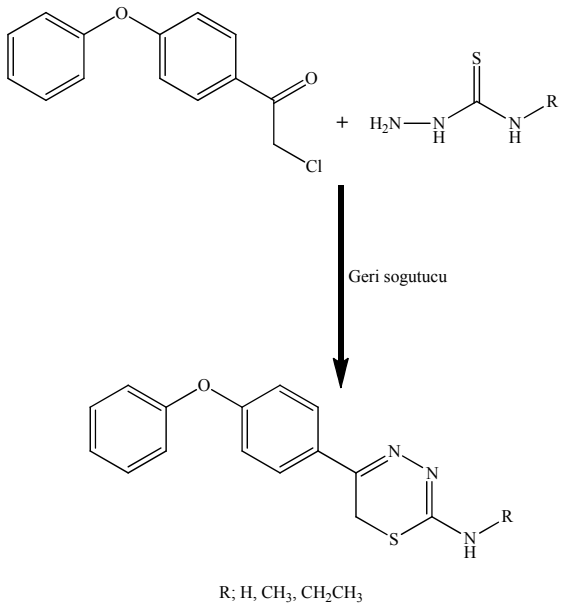
Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ve çözücüler Merck, Fluka ve Acros firmalarından temin edilmiştir. Taşıyıcı olarak kullanılan tiyadiazin bileşikleri ise bölümümüz organik kimya araştırma grubu tarafından sentezlenmiştir.

Çalışmada Cr(VI) kaynağı olarak kullanılan $7x10^{-4}$ $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi 0,5 M HCl çözeltisi içerisinde, $FeCl_3$, $CuCl_2$, $NiCl_2$ ve $AlCl_3$ çözeltileri ise 0,5 M HCl ile 0,125 M NaCl içerisinde hazırlanarak donör faz olarak kullanılmıştır. Akseptör faz olarak 0,5 M CH_3COONH_4 çözeltisi kullanılmıştır. Çözeltilerin tamamının hazırlanmasında deiyonize su kullanılmıştır.

Elektrokaplamacılık atık çözeltisinden Cr(VI)'nın ayrılması için gerçekleştirilen transport çalışmasında ise donör faz olarak sanayiden temin edilen elektrokaplamacılık atık çözeltisinin 0,5 M HCl ve 0,125 M NaCl içerecek şekilde 800 kat seyreltilmesiyle elde edilen çözelti kullanılmıştır.

3.2. Taşıyıcıların Genel Sentezi

PIM çalışmalarında taşıyıcı olarak ilk kez kullanılan sübstitüe amino tiyadiazinlerin sentez şeması Şekil 3.1'deki gibidir.

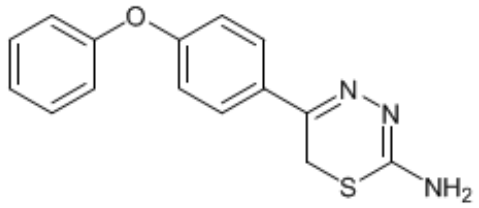
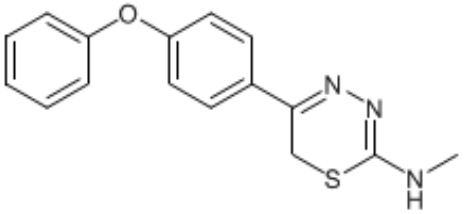
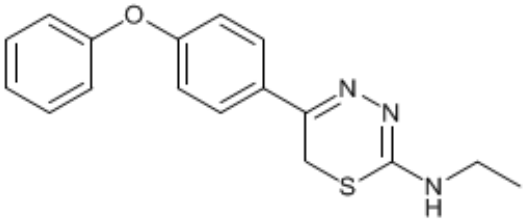


Şekil. 3.1. Tiyadiazin türevlerinin sentez şeması

100 mL'lik dibi düz balona 1,38 mmol (0,34 g) 2-kloro-1-(4-fenoksifenil) etanon ve 1,52 mmol tiyosemikarbazit veya türevleri (N-metiltiyosemikarbazit ve N-etiltiyosemikarbazit) konulup üzerine 20 mL mutlak etanol eklendi. Elde edilen karışım geri soğutucu altında 5 saat refluks edildi. Oluşan çökelti süzüldü ve etanolde yıkanıp etüvde kurutuldu.

Elde edilen maddelerin isimleri, kapalı formülleri, molekül yapıları, mol kütleleri, fiziksel özellikleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Sentezlenen tiyadiazin türevlerinin özellikleri

5-(4-fenoksifenil)-6H-1,3,4-tiyadiazin-2-amin (FFAT)	
	M_K: 283,35 g/mol
	$C_{15}H_{13}N_3OS$
	Beyaz renkli
	Erime Nok.: 127-128^{0}C
N-metil-5-(4-fenoksifenil)-6H-1,3,4-tiyadiazin-2-amin (MFFAT)	
	M_K: 297,37 g/mol
	$C_{16}H_{15}N_3OS$
	Açık Sarı Renkli
	Erime Nok.: 137-138^{0}C
N-etil-5-(4-fenoksifenil)-6H-1,3,4-tiyadiazin-2-amin (EFFAT)	
	M_K: 311,40 g/mol
	$C_{17}H_{17}N_3OS$
	Açık Sarı Renkli
	Erime Nok.: 120-121^{0}C

Ayrıca elde edilen bu taşıyıcıların elementel analiz, ^{1}H NMR ve ^{13}C NMR değerleri Çizelge 3.2, 3.3 ve 3.4'te verilmiştir.

Çizelge 3.2. ^{1}H NMR Değerleri

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25 ^{o}C), (δ: ppm)	
FFAT	8,75 (s, 2H, NH_2), 7,62-7,24 (m, 9H, Ar–H), 2,26 (s, 2H, CH_2S)
MFFAT	8,61 (s, 1H, NH), 7,62-7,25 (m, 9H, Ar–H), 3,26 (d, 3H, NCH_3), 2,23 (s, 2H, CH_2S)
EFFAT	8,56 (s, 1H, NH), 7,61-7,26 (m, 9H, Ar–H), 3,80-3,69 (m, 2H, NCH_2), 2,23 (s, 2H, CH_2S), 1,30 (t, 3H, CH_3)

Çizelge 3.3. ^{13}C NMR Değerleri

^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, 25 ^oC), (δ: ppm)	
FFAT	179,38; 147,60; 139,93; 135,31; 133,96; 132.80; 129,70; 129,48; 128,27; 127,17; 13,71
MFFAT	179,04; 146,05; 139,43; 135,66; 134,16; 132,66; 129,70; 129,48; 128,18; 127,07; 31,52; 13,52
EFFAT	177,92; 146,01; 139,44; 135,69; 134,14; 132,71; 129,87; 129,63; 128,20; 127,08; 39,72; 14,69; 13,57

Çizelge 3.4. Elementel Analiz Sonuçları

Değerler	Taşıyıcı	% Bileşen				
		C	H	O	N	S
Teorik	**FFAT**	63,53	4,59	5,65	14,82	11,29
	MFFAT	64,57	5,04	5,38	14,12	10,76
	EFFAT	65,51	5,46	5,14	13,49	10,28
Analiz	**FFAT**	63,37	4,46	5,82	14,65	11,04
	MFFAT	64,38	4,91	5,21	13,89	10,87
	EFFAT	65,73	5,59	5,31	13,57	10,49

3.3. Kullanılan Cihazlar

- Sentez aşamasında;

Sentezlenen maddelerin ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları dötero kloroform içerisinde çözülüp, 400 MHz'lik Varian marka cihazdan alınmıştır. Sentezlenen taşıyıcıların erime noktaları EZ-Melt (Automated Melting Point Apparatus) marka digital erime noktası tayin cihazı ile belirlenmiştir.

- Transport çalışmalarında;

Cr(VI) konsantrasyonunu belirlemek için çeşitli zamanlarda donör fazdan alınan numunelerin UV-Visible spektrumları çift ışık yollu Shimadzu 1800 spektrofotometresinde alınmıştır. Cu(II), Fe(III), Al(III) ve Ni(II) konsantrasyonları ve elektrokaplamacılık atıklarındaki metal türleri ile konsantrasyonları uygun standartlar kullanılarak ICP-OES (Perkin Elmer Optima 2100) cihazı ile Halk Sağlığı Labotaruvarında gerçekleştirilmiştir.

Donör ve akseptör fazların pH değerleri Mettler Toledo InLab422 model mikro cam elektrot kullanarak Crison micro pH2002 digital pH metresi ile takip edilmiştir. Transport deneylerinin sabit sıcaklıkta gerçekleştirmek için sirkülatörlü ve termostatlı su banyosu (MT Lauda) kullanılmıştır.

- Membran kalınlığının belirlenmesinde;

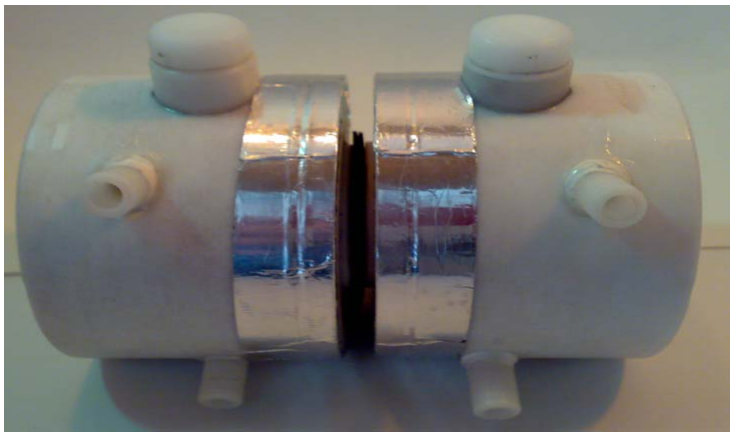
Elde edilen membranın kalınlığı gerekli kalibrasyon işleminin yaptırılmasından ve TÜRKAK belgesinin alınmasından sonra Mitutoyo (∓0,0001 mm) marka digital mikrometre ile ölçülmüştür.

- Yüzey karakterizasyonunda;

Optimum şartlarda elde edilen PIM'i karakterize etmek için AFM (Atomic Force Microscobe), FT-IR ve Temas Açısı (Contact Angel) ölçümleri gerçekleştirilmiştir. AFM görüntüleri 2 kHz. tarama hızında ve Veeco diCaliber marka cihaz ile alınmıştır. FT-IR spektrumları Perkin Elmer Spektrum 100 FT-IR spektrometresi kullanılarak 4000-650 cm^{-1} aralığında elde edilmiştir. Hazırlanan membranın temas açısı membran üzerine 4 µL deiyonize su damlatılarak durağan damla metodu ile ölçülmüştür (KSV CAM 200).

3.4. Deney Düzeneği

Transport deneyleri iki bölmeden oluşan, su ceketli ve teflondan özel olarak yapılmış Şekil 3.2'de gösterilen düzenek kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bölmelerden biri donör fazı oluşturan çözelti ile diğeri de akseptör fazı oluşturan çözelti ile doldurulmuştur. Elde edilen polimerik membran bu bölmelerle temas halinde olacak şekilde hücrenin ortasına yerleştirilmiştir. Ayrıca numune almak ve pH değişimini takip etmek amacıyla her iki bölmeye kapakları olan delikler yaptırılmıştır. Donör ve akseptör fazların deney boyunca homojen olarak karışması için çok noktalı manyetik karıştırıcı (Variomag Poly H+P) kullanılmıştır.



Şekil 3.2. Transport çalışmalarında kullanılan hücre

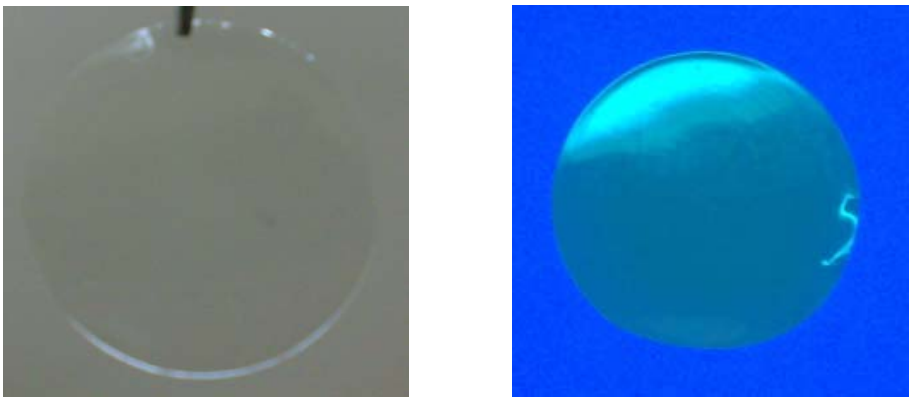
3.5. Deneysel Bölüm

3.5.1. Kullanılan taşıyıcının dağılma katsayısının belirlenmesi

Çalışmamızda taşıyıcı olarak kullanılan FFAT'ın dağılma katsayısı bilgisayar destekli olarak belirlendi. Bunun için Tetko ve Tanchuk (2006) tarafından sağlanan ve 7 farklı program (ALOGP, IALOGp, ABLogP, COSMOFrag, miLogP, KOWWIN, XLOGP) ile hesaplanmış değerleri veren yazılım kullanıldı. Ancak burada elde edilen değerler oktanol/su sistemi için hesaplandığından elde edilen sonuçlar yaklaşık sonuçlardır. Yapılan hesaplamalar sonucunda FFAT için dağılma katsayısının logaritması için yaklaşık olarak 3,45 değeri elde edilmiştir.

3.5.2. PIM'in hazırlanması

0,0600 g CTA 5 mL diklormetan içerisinde 6 saat boyunca karıştırılarak oda sıcaklığında çözünmesi sağlandı. Ayrı bir kapta 2 mL diklormetan içerisine 0,100 mL NPOE ile 0,0198 g taşıyıcı olarak kullanılan FFAT bileşiğinden ilave edilerek 2 saat karıştırıldı. Daha sonra CTA içeren çözeltinin üzerine NPOE ve taşıyıcıyı içeren çözelti ilave edilerek hızlı bir şekilde yaklaşık olarak 3 saat daha karıştırıldı. Elde edilen çözelti 56 mm çapındaki petri kabına dökülerek üzeri saat camı ile kapatıldı. Diklormetanın tamamının uzaklaşması için 1 gece beklendi. Diklormetanın tamamının uzaklaşmasıyla katı, pürüzsüz ve esnek yapıda olan bir membran elde edildi (Şekil 3.3). Petri kabına soğuk su ilave edilerek membran Petri kabından çıkartıldı.



Şekil 3.3. Elde edilen membranın şekli

Yukarıda verilen membran bileşimi optimum membran bileşimi olarak belirlendi. Membranın değişkenlerden herhangi birisinin etkisini incelemek için diğer değişkenler sabit tutulup seçilen değişkenin miktarı veya türü değiştirilerek farklı membranlar hazırlandı.

Elde edilen membranın kalınlığı digital mikrometre ile 5 farklı noktadan ölçülerek ortalama membran kalınlığı hesaplandı. Yapılan ölçümler sonucunda elde edilen membran kalınlığının yaklaşık olarak 48 μm olduğu bulundu.

3.5.3. Transport çalışmaları

Şekil 3.2'de görülen deney düzeneği kullanılarak gerçekleştirilen deneyde, hücrenin birinci bölmesine donör faz olarak 0,5 M HCl'de hazırlanmış $7x10^{-4}$ M $K_2Cr_2O_7$ çözeltisinden 40 mL konuldu. Hücrenin ikinci bölmesine akseptör faz olarak 0,5 M CH_3COONH_4 çözeltisinden 40 mL konuldu. Elde edilen membran transport hücresinin iki bölmesi arasına yerleştirilerek donör ve akseptör fazlar ile temas etmesi sağlandı (temas yüzey alanı $7,07x10^{-4}$ m^2). Deney termostatlı su banyosu kullanılarak 25°C'de gerçekleştirildi. Ayrıca donör ve akseptör fazlar manyetik karıştırıcı ile 600 rpm'de karıştırıldı. Bu şartlar optimum transport şartları olarak belirlendi. Bu şartlarda 600 dakikalık zaman periyodunda gerçekleştirilen deneyde 60'ar dakika arayla donör fazdan alınan numunenin absorbans değeri ölçüldü. Numune ölçümden sonra tekrar sisteme ilave edildi. Aynı çalışma taşıyıcı içermeyen membran ile de gerçekleştirildi.

Her bir değişkenin etkisini incelemek için diğer değişkenler sabit tutulup seçilen değişkende değişiklik yapılarak transport çalışmaları yapıldı.

Cu(II), Fe(III), Ni(II) ve Al(III) metalleri ile yapılan çalışmada diğer şartlar sabit tutularak 0,5 M HCl ve 0,125 M NaCl içeren $7x10^{-4}$ M metal çözeltileri donör faz olarak kullanıldı.

Elektrokaplamacılık atık çözeltisinden kromun ayrılması için yapılan transport çalışmasında ise donör faz olarak, elektrokaplamacılık atık çözeltisinin 0,5 M HCl ve 0,125 M NaCl içeren çözelti ile 800 kat seyreltilmesinden elde edilen çözelti kullanıldı.

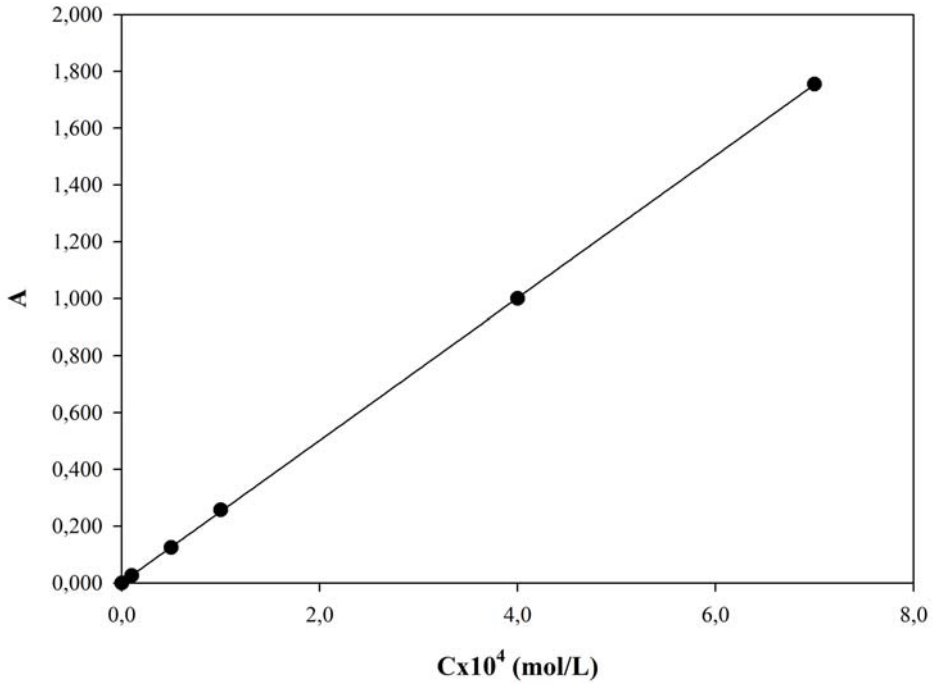
Cu(II), Fe(III), Ni(II) ve Al(III) metalleri ve elektrokaplamacılık atık numunesi ile yapılan çalışmalarda 600 dakika sonunda her iki fazdan alınan numunelerin metal analizleri ICP-OES ile yapıldı. Her bir çalışma en az üç kez tekrarlanarak hesaplamalarda ortalama değerler kullanıldı.

3.5.4. Kalibrasyon grafiğinin eldesi ve parametrelerin hesaplanması

$1x10^{-5}$ ile $7x10^{-4}$ M aralığındaki 0,5 M HCl'de hazırlanmış $K_2Cr_2O_7$ çözeltilerinin 350 nm'de absorbans değerleri ölçüldü (Çizelge 3.5). Daha sonra konsantrasyon değerlerine karşılık ölçülen absorbans değerleri grafiğe geçirilerek A=2502,7C + 0,0019 (R^2=0,999) olan doğru denklemi elde edildi (Şekil 3.4). Bu doğru denklemi 0,5 M HCl ortamında gerçekleştirilen deneylerdeki kromat konsantrasyonunun hesaplanmasında kullanıldı. Çalışmada kullanılan donör fazdaki farklı asit türleri ve farklı HCl konsantrasyonları içinde aynı şekilde kalibrasyon grafikleri çizilerek konsantrasyon ile absorbans arasındaki doğru denklemleri bulundu.

Çizelge 3.5. Farklı konsantrasyonlardaki $K_2Cr_2O_7$ çözeltisinin (0,5 M HCl'de) absorbans değerleri (λ=350 nm)

Konsantrasyon (mol/L)	Absorbans (nm)
$1,0x10^{-5}$	0,026
$5,0x10^{-5}$	0,125
$1,0x10^{-4}$	0,257
$4,0x10^{-4}$	1,000
$7,0x10^{-4}$	1,755



Şekil 3.4.0,5 M HCl'de hazırlanan $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi için kalibrasyon grafiği

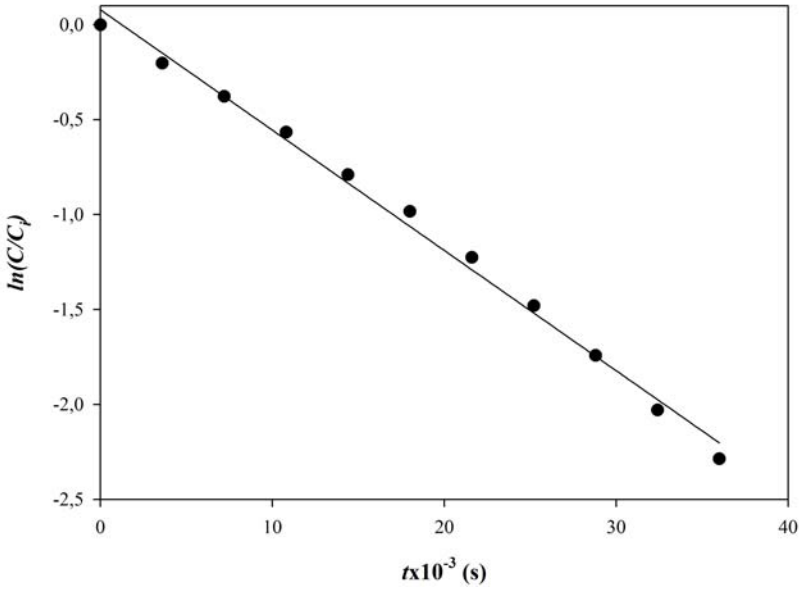
Deney anında donör fazdan her 60 dakikada bir numune alınarak yapılan ölçümler sonucunda absorbans değerleri ve kromat konsantrasyonu Çizelge 3.6'daki gibi hesaplandı. Diğer bütün çalışmalar için de benzer hesaplamalar yapıldı.

Çizelge 3.6. Donör fazdan alınan numunelerin ölçülen absorbans, hesaplanan kromat konsantrasyonu ve *ln*(*C/Ci*) değerleri

Zaman t (dk)	A_d	$Cx10^4$ (mol/L)	$\ln(C/C_i)$
0	1,763	7,00	0
60	1,432	5,71	-0,203
120	1,203	4,80	-0,378
180	0,997	3,98	-0,566
240	0,797	3,18	-0,790
300	0,657	2,62	-0,984
360	0,516	2,05	-1,226
420	0,401	1,59	-1,479
480	0,309	1,23	-1,741
540	0,232	0,92	-2,030
600	0,180	0,71	-2,286

Donör faz: $7x10^{-4}$ M $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi (0,5 M HCl'de), akseptör faz: 0,5 M CH_3COONH_4 çözeltisi, membran bileşimi: 0,060 g CTA, 0,100 mL NPOE ve 0,0198 g FFAT, 600 rpm, 25°C

Eşitlik 1.35'e göre *t*'ye karşı $ln(C/C_i)$ grafiğinin eğiminden hız sabiti *k* değeri hesaplanmıştır (Şekil 3.5). Bu eşitlikteki C_i donör faz başlangıç metal iyonu konsantrasyonu ve *C* herhangi bir andaki metal iyonu konsantrasyonudur.



Şekil 3.5. *t*'ye karşı $ln(C/C_i)$ grafiği

Hesaplanan k değerinin Eşitlik 1.36 kullanılmasıyla başlangıç geçirgenlik katsayısı P_i hesaplanmıştır. Bu eşitlikte V değeri transport hücresindeki donör faz hacmi olup $4{,}0 \times 10^{-5}$ m^3'tür ve A değeri donör ve akseptör faz ile temas halinde olan membran alanı olup $7{,}07 \times 10^{-4}$ m^2'dir.

P_i değerinin eşitlik 1.31 kullanılmasıyla da başlangıç akı değeri J_i hesaplanmıştır.

Ayrıca Cr(VI) iyonlarının donör fazdan akseptör faza taşınmasının yüzde olarak değeri

$$RF = \frac{(C_i - C)}{C_i} \text{x} 100 \qquad (3.1)$$

eşitliği ile hesaplanmıştır. Bu değerler Çizelge 3.7'de verilmiştir.

Çizelge 3.7. Cr(VI) iyonunun transportuna ait sayısal değerler

$k \text{x} 10^5$ (1/s)	$J_i \text{x} 10^6$ (mol/sm^2)	$P_i \text{x} 10^6$ (m/s)	RF
6,337	2,51	3,59	89,83

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Çalışmada kromat iyonunun transportuna plastikleştirici türünün ve miktarının, taşıyıcı konsantrasyonunun ve taşıyıcıdaki fonksiyonel grubun, membran kalınlığının, donör fazdaki asit türünün ve HCl konsantrasyonunun, akseptör fazdaki CH_3COONH_4 konsantrasyonunun etkileri araştırılmıştır. Bu değişkenlerden herhangi birisinin etkisini incelemek için diğer değişkenler sabit tutularak seçilen değişkenin transport üzerine etkisi incelenmiştir. Bütün çalışmalar 25^oC ve 600 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca membranın Cu(II), Fe(III), Ni(II) ve Al(III) metallerine karşı seçiciliği araştırılarak kararlılık çalışması yapılmıştır. Kullanılan membran çeşitli yöntemlerle (AFM, FT-IR ve temas açısı ölçümü) karakterize edilmiştir. Son olarak çalışmanın uygulanabilirliği araştırılarak, elektrokaplamacılıkta kullanılan ve bol miktarda Cr(VI) içeren atık çözeltideki Cr(VI)'nın geri kazanılması çalışması yapılmıştır. Sonuçlar aşağıda tartışılmıştır.

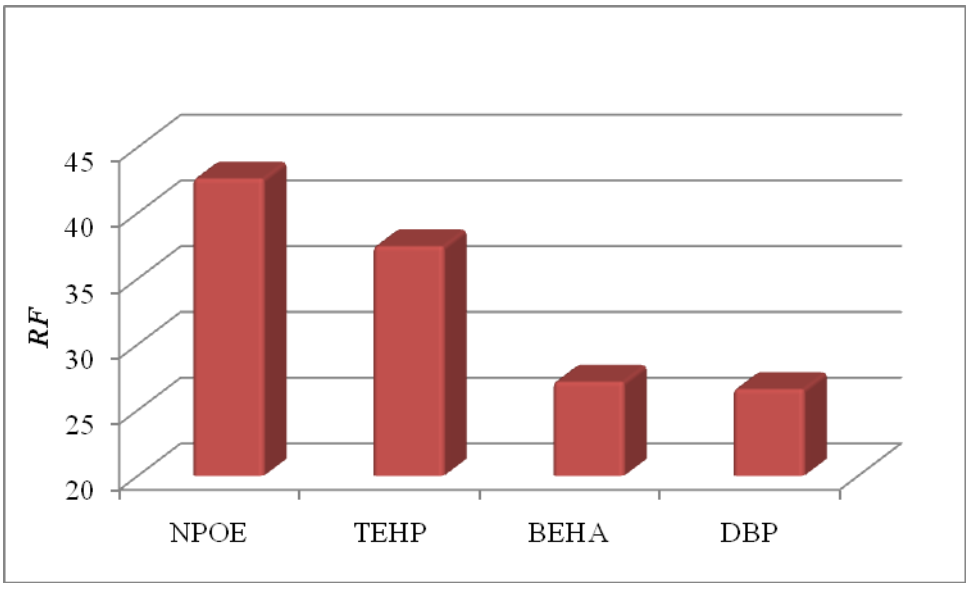
4.1. Plastikleştirici Türünün Etkisi

PIM bileşenlerinden önemli bir etkiye sahip olan plastikleştiricilerin yapısı kütle transferini oldukça etkilemektedir. Bu etkiyi belirlemek için CTA ve taşıyıcı miktarını değiştirmeden aynı miktarda farklı plastikleştiriciler kullanılarak membranlar hazırlanmıştır. Belirlenen deney şartlarında 4 farklı plastikleştirici (NPOE, TEHP, BEHA ve DBP) ile hazırlanmış PIM kullanılarak transport çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Deney sonunda yapılan hesaplamalardan elde edilen kinetik parametreler Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Cr(VI) iyonlarının transportuna plastikleştirici türünün etkisi

Plastikleştirici	k x10^5 (1/s)	J_ix10^7 (mol/sm^2)	P_i x10^7 (m/s)	*RF*
NPOE	1,560	8,83	8,83	42,62
TEHP	1,317	7,46	7,46	37,46
BEHA	0,876	4,96	4,96	27,15
DBP	0,845	4,78	4,78	26,60

Donör faz: 1x10^{-3} M $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi (0,5 M HCl), akseptör faz: 0,5 M CH_3COONH_4 çözeltisi, membran bileşimi: 0,0600 g CTA, 0,048 mL değişik türde plastikleştirici, 0,0136 g FFAT, 600 rpm, 25^oC



Şekil 4.1. Kromat iyonunun transportuna plastikleştirici türünün etkisi

Çizelge 4.1 ve Şekil 4.1'den görüldüğü gibi plastikleştirici olarak NPOE kullanıldığında elde edilen membran ile gerçekleştirilen transport deneyinde en yüksek verimliliğe ulaşılmıştır. Bu durum Bölüm 1.4.3'de verilen plastikleştiricilerin sahip olduğu fiziksel özellikler göz önünde bulundurularak açıklanabilmektedir. Bu plastikleştiricilere ait özelliklerden dielektrik sabiti, polarite ve viskozitenin transport verimi üzerinde çok etkili olduğu anlaşılmaktadır (Gardner ve ark., 2006). Plastikleştiricinin sahip olduğu dielektrik sabiti değeri iyonların taşıyıcı tarafından tutulmasını (kompleksleşme) ve serbest bırakılmasını (dekompleksleşme) etkilemektedir (Fontas ve ark., 2005). Kullanılan plastikleştirciler arasında NPOE'nin dielektrik sabiti 23,1 iken diğer plastikleştiricilerin dilektrik sabiti 4-5 arasında değişmektedir. Kozlowski ve Walkowiak (2005) taşıyıcı olarak farklı amin türevleri içeren PIM ile Cr(VI) iyonun transportu çalışmasında benzer sonuçlar bulmuşlardır. Hatta bu araştırmacılar sadece yüksek polariteye sahip plastikleştiricilerin PIM çalışmalarında tercih edilebileceğini söylemişlerdir.

Ayrıca plastikleştircilerin viskozite değerlerinin artmasıyla ölçülen başlangıç akılarında bir azalma görülmüştür. Bu da iyonların hareketliliği ile ilgili bir durumdur.

4.2. Plastikleştirici Miktarının Etkisi

Membrana ilave edilen plastikleştirici miktarının etkisi optimum membran bileşimi ve optimum deney şartları altında araştırılmıştır. Bunun için diğer bileşenler

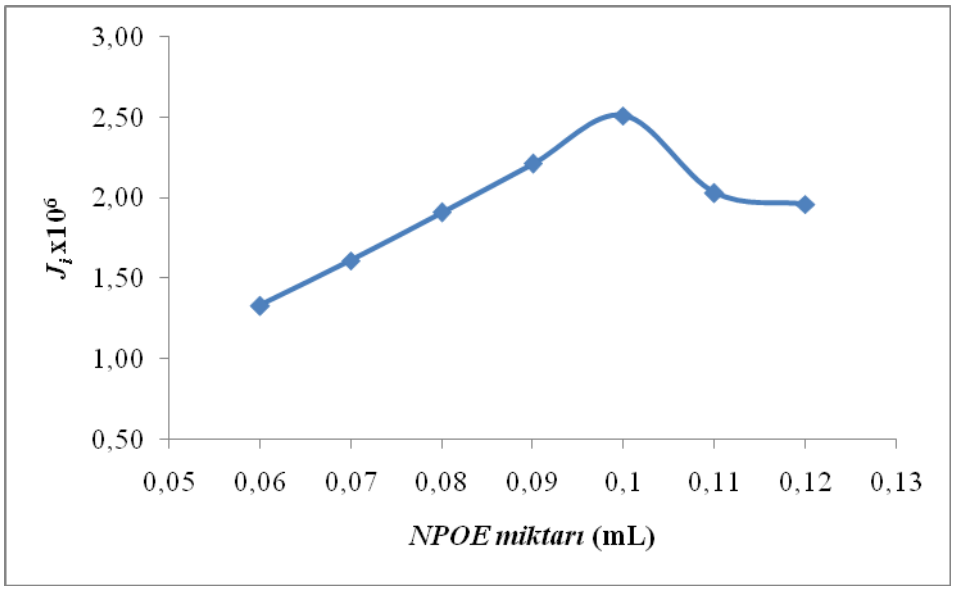
sabit tutulup farklı miktarda plastikleştirici içeren membranlar hazırlanarak transport deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonrasında yapılan hesaplamalarla geçirgenlik katsayısı, akı değeri ve 10 saat sonunda donör fazdan akseptör faza transport olan Cr(VI) miktarı (RF), Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Cr(VI) iyonlarının transportuna NPOE miktarının etkisi

NPOE miktarı	k x10^5 (1/s)	J_ix10^6 (mol/sm^2)	P_i x10^6 (m/s)	*RF*
0,060	3,363	1,33	1,90	69,86
0,070	4,055	1,61	2,30	77,28
0,080	4,829	1,91	2,73	82,53
0,090	5,583	2,21	3,16	86,81
0,100	6,337	2,51	3,59	89,83
0,110	5,120	2,03	2,90	84,53
0,120	4,950	1,96	2,80	82,41

Donör faz: 7x10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi (0,5 M HCl), akseptör faz: 0,5 M CH_3COONH_4 çözeltisi, Membran bileşimi: 0,0600 g CTA, farklı miktarda NPOE, 0,0198 g FFAT, 600 rpm, 25ºC

Plastikleştirici miktarının artışıyla membranda oluşan kompleksin hareketliliği artmaktadır ki, bu da Cr(VI) iyonunun transport hızının artmasına sebep olmaktadır. Şekil 4.2'de görüldüğü gibi akı değeri başlangıçta NPOE miktarının artışıyla artmakta, belirli bir değerden sonra azalmaktadır. Bu durumun artan NPOE miktarıyla birlikte taşıyıcı konsantrasyonunda meydana gelen azalmadan ve membran kalınlığındaki artışdan kaynaklandığı düşünülmektedir (Mohapatra ve ark., 2009).



Şekil 4.2. Cr(VI) transportuna plastikleştirici miktarının etkisi

Ayrıca artan plastikleştirici miktarı ile birlikte plastikleştiricinin membrandan uzaklaşarak membran kararlılığını bozacağı ve transportun azalacağı düşünülmektedir (Gherrou ve ark., 2005). Çalışmada elde edilen sonuçlar, Sugiura (1992) tarafından yapılan çalışmalarda elde edilen verilerle uyum içerisindedir.

4.3. Taşıyıcı Konsantrasyonunun Etkisi

Kromat iyonunun transportuna taşıyıcı konsantrasyonunun etkisini araştırmak amacıyla optimum deney şartları kullanılarak diğer bileşenler sabit tutulup beş farklı taşıyıcı konsantrasyonunda çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Deney sonunda yapılan hesaplamalardan elde edilen kinetik parametreler Çizelge 4.3'de verilmiştir. Ayrıca transportun taşıyıcı tarafından gerçekleştirildiğini göstermek amacıyla, taşıyıcısız olarak hazırlanan membran ile çalışma gerçekleştirilmiş ve önemsenmeyecek kadar az (% 4-5) bir transportun gerçekleştiği görülmüştür.

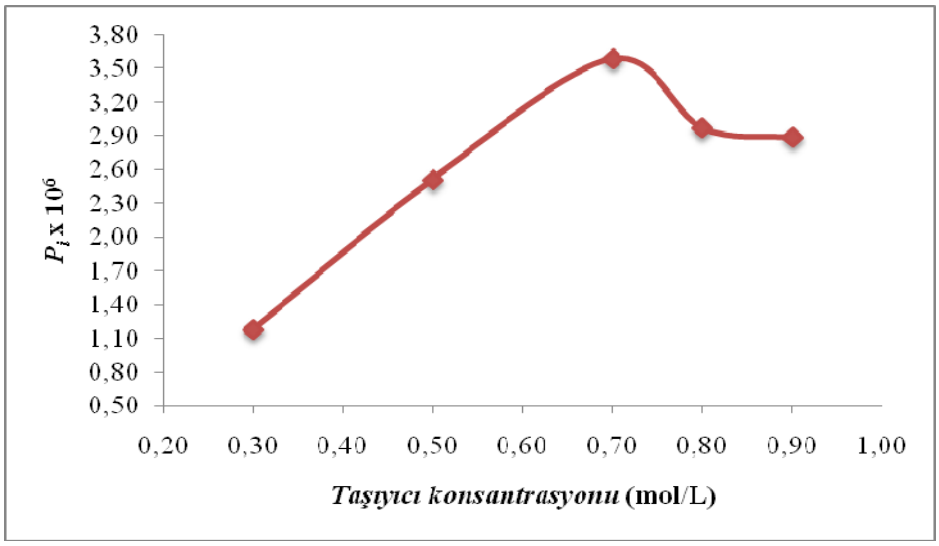
Çizelge 4.3. Cr(VI) iyonlarının transportuna taşıyıcı konsantrasyonunun etkisi

Taşıyıcı konsantrasyonu (mol/L)	k x10^5 (1/s)	J_ix10^6 (mol/sm^2)	P_i x10^6 (m/s)	*RF*
0,3	2,085	0,83	1,18	53,19
0,5	4,433	1,76	2,51	80,07
0,7	6,337	2,51	3,59	89,83
0,8	5,247	2,08	2,97	85,15
0,9	5,100	2,02	2,89	84,70

Donör faz: 7x10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi (0,5 M HCl), akseptör faz: 0,5 M CH_3COONH_4 çözeltisi, membran bileşimi: 0,0600 g CTA, 0,100 mL NPOE, farklı miktarlarda FFAT, 600 rpm, 25^{o}C

Membranda kullanılan taşıyıcı miktarının artmasıyla hız sabitinde, buna bağlı olarak da J_i, P_i ve *RF* değerlerinde değişme gözlenmektedir. Bu değişim P_i değeri için Şekil 4.3'de gösterildiği gibidir.

Şekil 4.3'de görüldüğü gibi membrandaki taşıyıcı miktarının artışıyla membranın geçirgenliğinde önce bir artış, daha sonra ise bir azalış görülmektedir. Bu durumun taşıyıcı konsantrasyonunun artmasıyla membranın viskozitesinin artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Kebiche-Senhadji ve ark., 2008). Yani membrandaki yüksek viskozite membran içerisindeki iyon-taşıyıcı kompleksinin difüzyonunu engellemektedir.



Şekil 4.3. Geçirgenlik katsayısına taşıyıcı kosantrasyounun etkisi

Ayrıca taşıyıcı miktarının artmasıyla, membran içerisinde taşıyıcının doygunluğa ulaşması; bunun sonucunda da membran yüzeyinde taşıyıcının birikmesi sağlayabilmektedir. Bu da membran yüzeyinin homojen yapısını bozarak membranın aktifliğini ve transport özelliğini azaltan bir durum oluşturabilmektedir (Mitichea ve ark., 2008).

4.4. Taşıyıcıdaki Fonksiyonel Grubun Etkisi

Bir anyonun (kromat veya metallerin klor komplekslerinin) taşınabilmesi için, taşıyıcıda pozitif yüklü yapının bulunması gerekmektedir. Çalışmada kullanılan taşıyıcılardaki amin grupları protonlanarak pozitif yüklü yapıyı oluştururlar. Bu protonlanma ne kadar kolay gerçekleşirse anyonu taşıma yeteneği de o oranda artmaktadır. Amin grubunun protonlanabilme yeteneği ise azot üzerindeki elektron yoğunluğuna bağlıdır. Çalışmamızda amin grubu çeşitli yapılarla (etil, metil) sübstitüe edilmiştir. Sübstitüentin elektron çekme veya verme özelliğine bağlı olarak, amin grubundaki azot atomunun elektron yoğunluğunda değişmeler söz konusudur.

Bilindiği gibi alkil grupları indüktif olarak elektron sağlayıcı gruplardır. Amin grubuna bağlı olan alkil grubu sayısı arttıkça azot atomu üzerindeki yük yoğunluğu artmaktadır. Böylece azot atomu daha kolay protonlanarak kromatla en yüksek seviyede etkileşime girecektir.

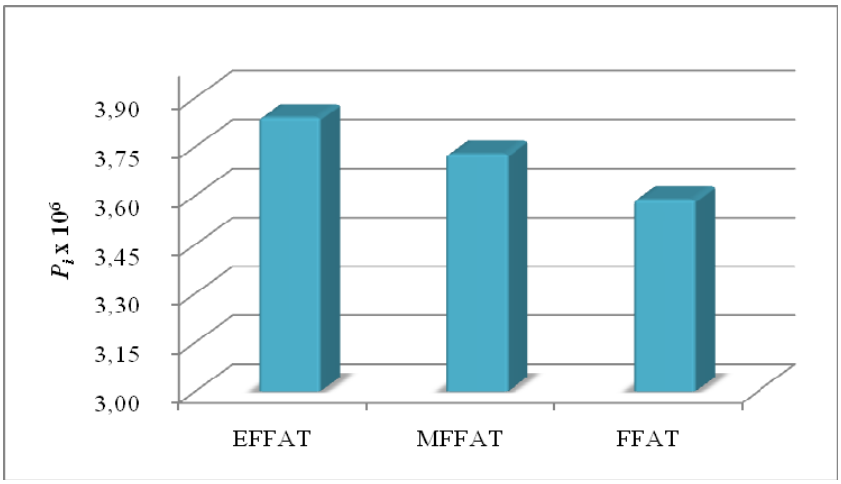
Transport çalışmasında kullanılan taşıyıcılar Çizelge 3.1'de verilmiştir. Bu taşıyıcılardaki azot atomunun elektron yoğunluğu FFAT, MFFAT ve EFFAT sırasında

artmaktadır. Bunun sonucu olarak da bu taşıyıcıların kromatla etkileşimlerinin ve transport yeteneklerinin aynı sırada artması beklenir; bu düşünceyi deney sonuçları desteklemektedir. Bu taşıyıcılarla gerçekleştirilen transport deneyleri neticesinde elde edilen değerler ile P_i'de meydana gelen değişmeler sırasıyla Çizelge 4.4 ve Şekil 4.4'de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Cr(VI)'nın transportuna taşıyıcıdaki fonksiyonel grubun etkisi

Taşıyıcı türü	k x10^5 (1/s)	J_ix10^6 (mol/sm^2)	P_i x10^6 (m/s)	*RF*
EFFAT	6,781	2,69	3,84	91,60
MFFAT	6,584	2,61	3,73	90,46
FFAT	6,337	2,51	3,59	89,83

Donör faz: 7x10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi (0,5 M HCl), akseptör faz: 0,5 M CH_3COONH_4 çözeltisi, membran bileşimi: 0,0600 g CTA, 0,100 mL NPOE, farklı grup içeren taşıyıcı, 600 rpm, 25°C



Şekil 4.4. Geçirgenlik katsayısına taşıyıcıdaki fonksiyonel grubun etkisi

Bu çalışmanın tamamı en iyi taşıyıcı olmamasına rağmen FFAT ile gerçekleştirilmiştir. Çünkü taşıyıcıda bulunan amin grubuna bağlı etil ve metil gruplarının eklenmesiyle taşıyıcının sudaki çözünürlüğü artmaktadır. Bu da membran kararlılığını buna bağlı olarak transport verimliliğini etkilemektedir. Bu nedenle çalışmaların tamamında sudaki çözünürlüğü en az olan FFAT kullanılmıştır.

4.5. Membran Kalınlığının Etkisi

Optimum membran bileşimindeki CTA, NPOE ve FFAT miktarları aynı oranda değiştirilerek farklı kalınlıklarda (optimum membran bileşiminin 0,5; 1,0; 1,3; 1,7 ve

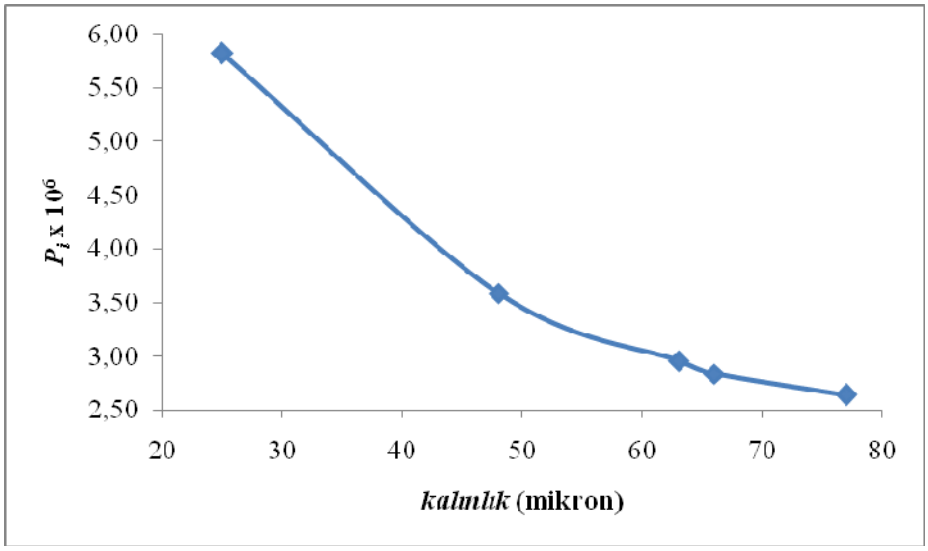
2,0 katları alınarak) membranlar hazırlanmış, optimum deney şartlarında transport deneyleri gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Çizelge 4.5'de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Cr(VI)'nın transportuna membran kalınlığının etkisi

Membran kalınlığı (μm)	k x10^5 (1/s)	J_ix10^6 (mol/sm^2)	P_i x10^6 (m/s)	*RF*
25	0,103	4,07	5,82	96,80
48	6,337	2,51	3,59	89,83
63	5,225	2,07	2,96	85,21
66	5,012	1,99	2,84	83,73
77	4,660	1,85	2,64	81,44

Donör faz: 7x10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi (0,5 M HCl), akseptör faz: 0,5 M CH_3COONH_4 çözeltisi, membran bileşimi: farklı bileşende CTA, NPOE ve FFAT, 600 rpm, 25°C

Eşitlik 1.30'a göre membran kalınlığı akıyla ters orantılı olduğundan kalınlık azaldıkça akının artması beklenir. Çizelge 4.5'deki değerler bu beklentiyi doğrular yöndedir. Şekil 4.5'de görüldüğü gibi en iyi transport 25 mikron kalınlığındaki membranda gözlenmiştir. Ancak aynı bileşimde ve taşıyıcı olmadan elde edilen membran ile gerçekleştirilen transport deneyinde, Cr(VI)'nın yaklaşık olarak %20'sinin transport olduğu görülmüştür. Oysa 48 mikron kalınlığındaki taşıyıcı içermeyen membran ile geçiş önemsenmeyecek bir değer olan %4-5 civarında idi. Bundan dolayı çalışmamızda optimum membran kalınlığı 48 mikron olarak seçilmiştir. Membran kalınlığı ile ilgili elde edilen sonuçlar (Paugam ve Buffle, 1998) ile (Schow ve ark., 1996) tarafından yapılan deneyler ile uyum göstermektedir.



Şekil 4.5. Geçirgenlik katsayısına membran kalınlığının etkisi

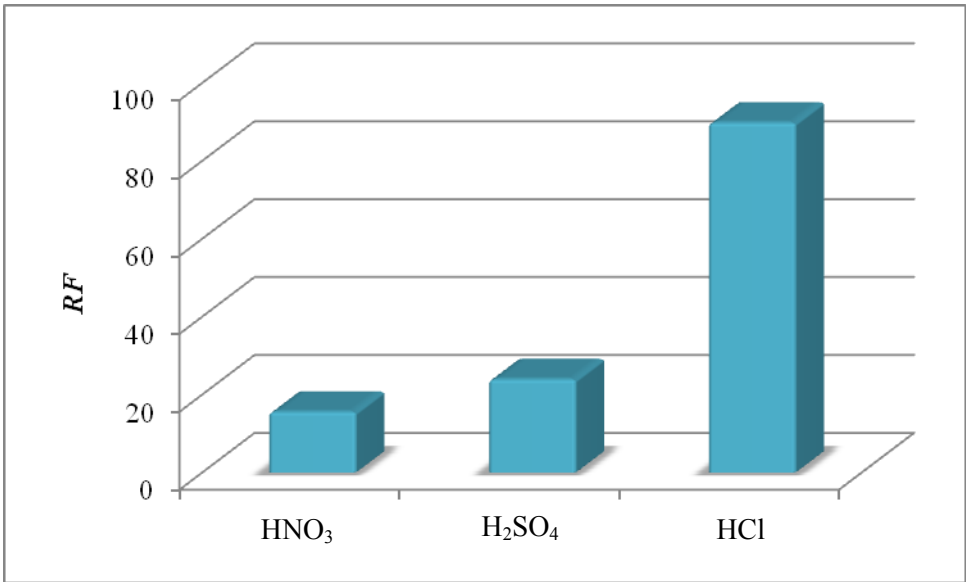
4.6. Donör Fazdaki Asit Türünün Etkisi

Cr(VI)'nın transportuna, optimum deney şartlarındaki diğer değişkenler sabit tutularak, donör fazda bulunan HCl, H_2SO_4 ve HNO_3 gibi mineral asitler ile Cl^-, SO_4^{2-} ve NO_3^- anyonlarının etkisi incelenmiştir. Donör faz çözeltisi olarak aynı konsantrasyona sahip farklı türde asitlerle hazırlanmış; Cr(VI) çözeltileri kullanılarak gerçekleştirilen transport deneylerinde elde edilen kinetik parametreler Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. Cr(VI)'nın transportuna donör fazdaki asit türünün etkisi

Asit adı	k x10^5 (1/s)	J_ix10^6 (mol/sm^2)	P_i x10^6 (m/s)	*RF*
HNO_3	0,713	0,28	0,40	15,61
H_2SO_4	0,869	0,34	0,49	23,96
HCl	6,337	2,51	3,59	89,83

Donör faz: 7x10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi (0,5 M farklı mineral asitleri), akseptör faz: 0,5 M CH_3COONH_4 çözeltisi, membran bileşimi: 0,0600 g CTA, 0,100 mL NPOE, 0.0198 g FFAT, 600 rpm, 25°C



Şekil 4.6. Cr(VI)'nın transportuna donör fazdaki asit türünün etkisi

Şekil 4.6'da görüldüğü gibi Cr(VI)'nın transportu ortamdaki anyona bağlı olarak Cl^-> SO_4^{2-} > NO_3^- sırasına göre değişmektedir. Farklı anyon türü kullanıldığında transportta meydana gelen bu değişme, kromun ortamdaki anyon türüne göre Bölüm

1.6'da belirtildiği gibi farklı kompleksler şeklinde bulunmasından kaynaklanmaktadır. Cr(VI)'nın NO_3^- anyonuyla kompleks oluşturmaması, transportunun en düşük olmasına sebep olmaktadır.

Sonuç olarak FFAT ile gerçekleştirilen transport deneylerinde kromatın CrO_3Cl^- iyonu şeklinde, hidroklorik asitli ortamdan CH_3COONH_4'lü ortama transport olduğu düşünülmektedir.

4.7. Donör Fazdaki HCl Konsantrasyonunun Etkisi

Kromat iyonunun transportu üzerine donör fazdaki HCl konsatrasyonunun etkisini incelemek amacıyla, optimum deney şartlarında diğer değişkenler sabit tutularak, donör fazdaki HCl derişimi 0,10 M, 0,25 M, 0,50 M, 0,75 M ve 1,0 M olacak şekilde değiştirilerek transport deneyleri gerçekleştirilmiştir. Donör fazdaki HCl konsantrasyonuna bağlı olarak hesaplanan kinetik parametreler Çizelge 4.7'de verilmiştir.

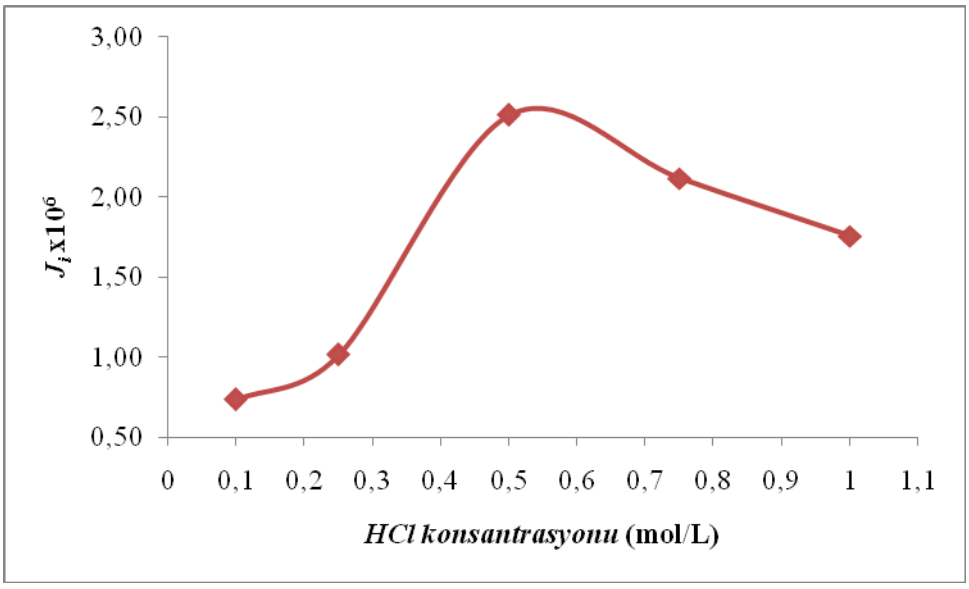
Çizelge 4.7. Cr(VI)'nın transportuna donör fazdaki HCl konsantarsyonunun etkisi

.

HCl konsantrasyonu (mol/L)	k x10^5 (1/s)	J_ix10^6 (mol/sm^2)	P_i x10^6 (m/s)	*RF*
0,10	1,853	0,74	1,05	48,45
0,25	2,564	1,02	1,45	63,41
0,50	6,337	2,51	3,59	89,83
0,75	5,341	2,12	3,02	85,78
1,00	4,427	1,75	2,51	80,83

Donör faz: 7x10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi (farklı HCl derişiminde), akseptör faz: 0,5 M CH_3COONH_4 çözeltisi, membran bileşimi: 0,0600 g CTA, 0,100 mL NPOE, 0.0198 g FFAT, 600 rpm, 25^{o}C

Cr(VI)'nın donör fazdan membrana ekstraksiyonu için, d/m arayüzeyinde çalışmada kullanılan ve amin türevi olan taşıyıcının önce protonlanması gerekmektedir. Bunun için de d/m arayüzeyinin asidik karakterde olması zorunludur. Şekil 4.7'den görüldüğü gibi donör fazın HCl konsantrasyonunun artışıyla, akı ve dolayısıyla transport hızı önce artmakta; 0,5 M'dan sonra da azalmaktadır.



Şekil 4.7. Cr(VI)'nın transportunda donör fazdaki HCl konsantrasyonu ile akının değişimi

Donör fazın pH'sının artmasıyla d/m arayüzeyindeki FFAT taşıyıcısının protonlanması zorlaşacaktır. CrO_3Cl^-'nin protonlanmış amin tarafından taşındığı bilindiğine göre, amin'in protonlanmasının zorlaşmasıyla d/m arayüzeyindeki ekstraksiyon da azalacaktır. Diğer taraftan akseptör fazın pH'sı değişmediğine göre kromat iyonunun akseptör faza geri ekstraksiyon hızını etkileyen faktör donör ve akseptör fazın pH farkı olmalıdır. Çünkü pH farkı azaldıkça transport hızı azalmaktadır. Buna göre kromat iyonun bu çalışmadaki transportunda yürütücü kuvvet pH farkıdır. Çalışmada elde edilen bu sonuç, daha önce yapılan çalışmalarla uyum içerisindedir (Kozlowski ve ark., 2002; Alvarez ve ark. 2005). Ayrıca Eşitlik 1.42'deki denge tepkimesine göre ortamdaki asit konsantrasyonunun artması ile ortamdaki $HCrO_4^-$ miktarı azaltacaktır. Bunun sonucunda Eşitlik 1.45'deki CrO_3Cl^- miktarı azalacaktır. Sonuç olarak ortamdaki taşıyıcı ile kompleks oluşturacak CrO_3Cl^- miktarının azalması, transport verimini düşürecektir.

4.8. Akseptör Fazdaki CH_3COONH_4 Konsantrasyonunun Etkisi

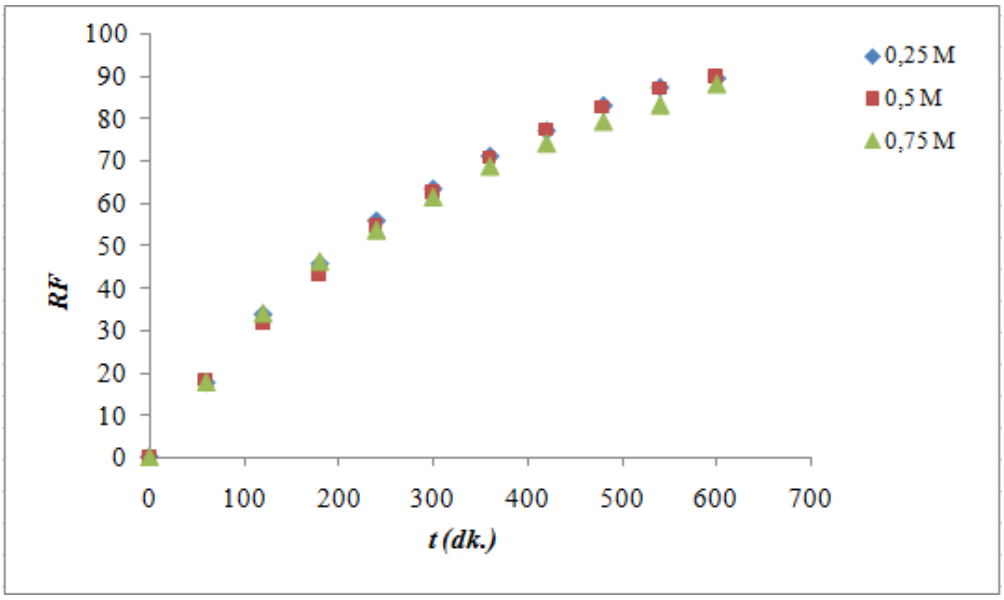
Kromat iyonunun transportu üzerine akseptör fazın CH_3COONH_4 konsantrasyonunun etkisini incelemek amacıyla, optimum deney şartlarında diğer değişkenler sabit tutularak, akseptör fazdaki CH_3COONH_4 konsantrasyonu 0,25 M, 0,50 M ve 0,75 M olacak şekilde değiştirilerek çalışılmıştır. Akseptör fazın

konsantrasyonuna bağlı olarak hesaplanan kinetik parametreler, Çizelge 4.8'de verilmiştir. Ayrıca belirli zamanlarda Cr(VI)'nın geri kazanılan miktarındaki değişmeler, Şekil 4.8'de verilmiştir.

Çizelge 4.8. Cr(VI)'nın transportuna akseptör fazdaki CH_3COONH_4 konsantrasyonunun etkisi

CH_3COONH_4 konsantrasyonu (mol/L)	k x10^5 (1/s)	J_ix10^6 (mol/sm^2)	P_i x10^6 (m/s)	*RF*
0,25	6,289	2,49	3,56	89,38
0,50	6,337	2,51	3,59	89,83
0,75	5,674	2,25	3,21	88,29

Donör faz: 7x10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi (0,5 m HCl), akseptör faz: farklı konsantrasyonda CH_3COONH_4 çözeltisi, membran bileşimi: 0,0600 g CTA, 0,100 mL NPOE, 0.0198 g FFAT, 600 rpm, 25°C



Şekil 4.8. Farklı CH_3COONH_4 konsantrasyonunda Cr(VI)'nın RF miktarındaki değişme

Çizelge 4.8'den de görüldüğü gibi akseptör fazın CH_3COONH_4 konsantrasyonunun değişimi, transport olan Cr(VI) miktarında önemli bir değişmeye neden olmamaktadır. Bu da, akseptör fazın CH_3COONH_4 konsantrasyonunun çalışılan aralıkta Cr(VI)'nın akseptör faza bırakılması üzerine, önemsenmeyecek bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir.

Cr(VI)'nın membrandan akseptör faza geri ekstraksiyonun gerçekleşebilmesi için, m/a arayüzeyinin bazik karakterde olması gerekir. Çünkü taşıyıcının Cr(VI)'yı bırakabilmesi için d/m arayüzeyinde protonlanan amin grubunun protonu tekrar bırakması gerekir. Bu protonu bırakması da ortamın pH'ına bağlıdır. Deney boyunca

akseptör fazın pH'sının hemen hemen sabit kalmasından dolayı akseptör fazda amonyum asetat kullanılmıştır. Ayrıca amonyum asetatın kullanılmasının bir diğer nedeni de, farklı metallerle (Cu(II), Ni(II), Al(III), Fe(III)) gerçekleştirilen transport deneylerinde metallerin akseptör fazda hidroksitleri şeklinde çökmesini engellemektir. Birçok araştırmacı tarafından da amonyum veya sodyum asetat tuzları PIM deneylerinde başarıyla kullanılmıştır (Pospiech ve Walkowiak, 2007; Kozlowski ve ark., 2002).

4.9. Kararlılık Çalışmaları

Elde edilen membranın kararlılığını belirlemek için optimum deney şartlarında transport deneyleri gerçekleştirilmiştir. Transport hücresinde kullanılan membran sabit kalmak şartıyla her 10 saat sonrasında donör ve akseptör faz çözeltileri yenilerek 10 saat sonundaki RF değerleri eşitlik (3.1) kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.9'da verilmiştir.

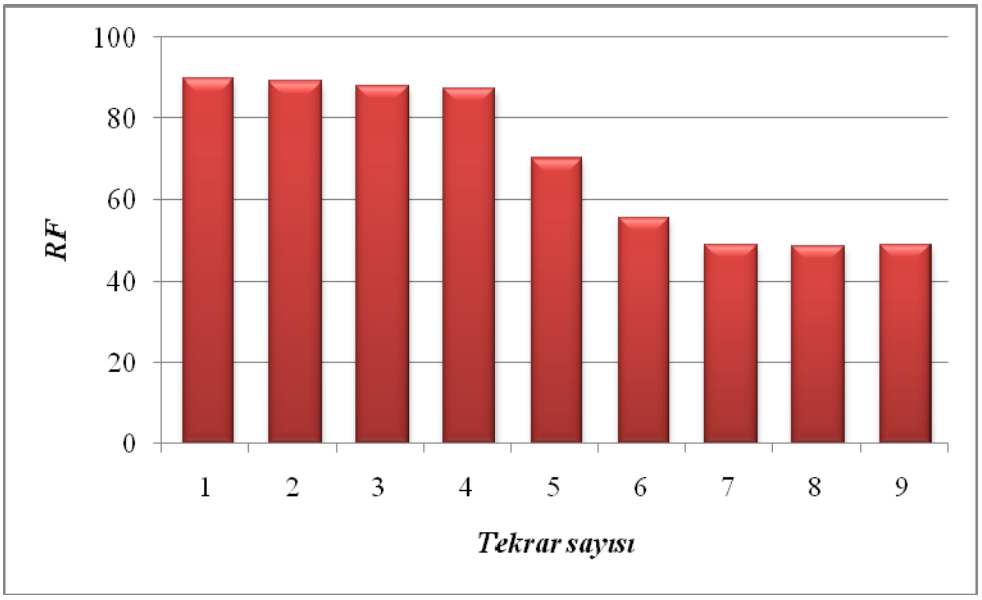
Çizelge 4.9. Kararlılık çalışmasında elde edilen RF değerleri

Tekrar sayısı	*1*	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*	*8*	*9*
RF	89,83	89,24	88,05	87,48	70,19	55,62	48,79	48,56	48,85

Donör faz: $7x10^{-4}$ M $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi (0,5 M HCl), akseptör faz: 0,5M CH_3COONH_4 çözeltisi, membran bileşimi: 0,0600 g CTA, 0,100 mL NPOE, 0.0198 g FFAT, 600 rpm, 25°C

Polimer içerikli membran, ince katı membran olmasına rağmen taşıyıcı yarı sıvımsı bir ortamda bulunmaktadır ve her iki sıvı fazla da temas halindedir. Bundan dolayı taşıyıcının hidrofobikliği ve sudaki çözünürlüğü membran kararlılığını belirleyen en önemli unsurdur (Argiropoulos ve ark. 1998). Şekil 4.9'da görüldüğü gibi dördüncü tekrardan sonra *RF* değerinde hızlı bir düşüş görülmüştür. Ancak yedinci tekrardan sonra gerçekleştirilen çalışmalarda *RF* değerinin hemen hemen sabit kaldığı gözlenmiştir. Sonuç olarak altıncı tekrardan sonra başlangıç *RF* değerinin yaklaşık olarak %50 oranında azaldığı tespit edilmiştir. Bu durumun membranda taşıyıcı olarak kullanılan FFAT'ın membranı terk etmesinden kaynaklandığı tahmin edilmektedir. Taşıyıcının membranı terk etmesi organik faz/su fazı arasındaki dağılma katsayısının büyüklüğüne bağlıdır. Dağılma katsayısı değerinin küçülmesi taşıyıcının organik fazı

daha fazla terk etmesi anlamına geldiğinden, membranın kararlılığı da azalacaktır (Levitskaia ve ark. 2002 ile Aguilar ve ark. 2001a).



Şekil 4.9. Tekrarlanan transport çalışmasındaki %Cr(VI) değerleri

4.10. Seçicilik Çalışması ve Elektrokaplama Atık Suyuna Uygulanması

Çalışmada kullanılan membranın çeşitli metallere karşı seçiciliğini belirlemek amacıyla optimum deney şartlarında diğer değişkenler sabit tutularak, Cr(VI) yerine farklı metaller (Cu(II), Fe(III), Ni(II) ve Al(III)) kullanılarak transport deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçlarından bu metallerin hiç birinin taşınmadığı belirlenmiştir.

Metalik türler, klor iyonlarının bulunduğu ortamda $MeCl_4^{2-}$ ve $MeCl_3^{-}$ gibi klorokomplekslerini oluşturarak transport olabilmektedirler (Pospiech ve Walkowiak, 2007). Donör fazındaki klor iyonu miktarının yetersiz olabileceği düşüncesiyle, donör faz bileşimine 0,125 M NaCl ilave edilerek deneyler tekrarlanmıştır. Bunun sonucunda da söz konusu metallerin transportunun gerçekleşmediği belirlenmiştir. Bu durum, membranda taşıyıcı olarak kullanılan FFAT'ın sadece Cr(VI) için seçici olduğunu bir kez daha ortaya koymuştur. Ancak Cr(VI)'nın diğer metallerle birlikte bulunması durumunda geri kazanım oranının azaldığı görülmektedir. Yani diğer metal türleri Cr(VI)'nın trasportuna olumsuz yönde etki yapmaktadır.

Elde ettiğimiz PIM sistemi, yerel endüstriyel elektrokaplamacılık atık suyundan Cr(VI)'nın geri kazanımı için uygulanmıştır. Endüstriyel atık suyun içeriği ve 10 saatlik transport süresi sonunda elde edilen sonuçlar Çizelge 4.10'da verilmiştir.

Çizelge 4.10. Yerel endüstriyel elektrokaplamacılık atık suyunun içeriği ve 10 saatlik transport süresi sonunda elde edilen sonuçlar

Metal türü	Donör (ppm)	Akseptör (ppm)	*RF*
Cr(VI)	236,8	102,5	43,29
Cu(II)	3,320	0,00	0,00
Fe(III)	16,57	0,00	0,00
Ni(II)	0,053	0,00	0,00
Al(III)	0,201	0,00	0,00

Donör faz: Cr(VI) ve farklı metal türlerini içeren çözelti (0,5 M HCl), akseptör faz: 0,5M CH_3COONH_4 çözeltisi, membran bileşimi: 0,0600 g CTA, 0,100 mL NPOE, 0.0198 g FFAT, 600 rpm, 25^oC

Çizelgeden görüldüğü gibi diğer metallerin yanında Cr(VI) seçimli olarak geri kazanılabilmiştir. Bu da FFAT'ın sadece Cr(VI) için seçici olduğunu ortaya koymaktadır. Yapılan pekçok çalışmada membranın seçicilik özellikleri incelenmiş ve seçiciliğin kullanılan taşıyıcı ile donör ve akseptör fazların özelliklerine bağlı olduğu ortaya konulmuştur (Kozlowski ve ark., 2002a; Pospiech ve Walkowiak, 2007; Pont ve ark., 2008).

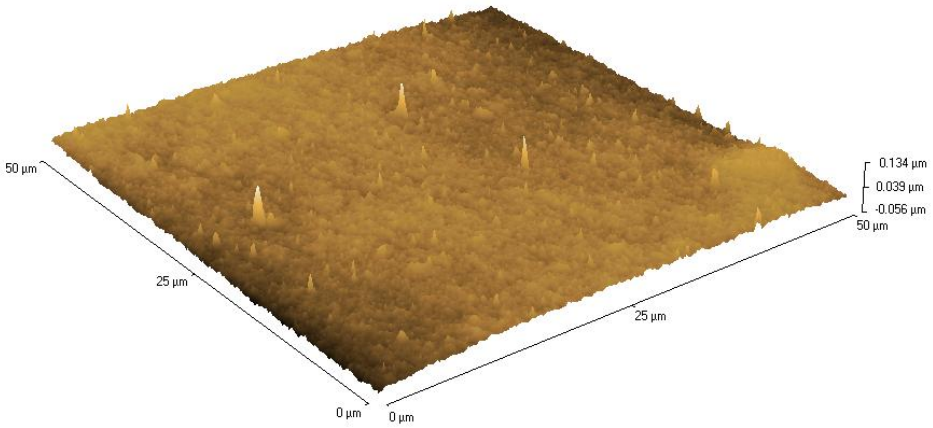
4.11. Yüzey Karakterizasyonu

Yüzey karakterizasyonu çalışmaları optimum membran bileşiminde hazırlanan PIM ile gerçekleştirilmiştir. Membranı oluşturan CTA, plastikleştirici ve taşıyıcının birbiri içerisindeki dağılımları hem homojen membran elde etmede hem de membranın transport etkinliğinin belirlenmesinde oldukça önemlidir. Bundan dolayı çalışmalarda kullanılan membranın yapısal olarak aydınlatılması neredeyse bir zorunluluk haline gelmektedir. Membranın yapısal olarak aydınlatılmasında çeşitli teknikler kullanılmaktadır. Bu teknikler, membranın yüzeysel resminin çekildiği AFM, elde edilen membrandaki bileşenlerin bağ değerlerinin belirlendiği FTIR ve membranın hidrofobikliği hakkında bilgi edinildiği temas açısı ölçümleridir.

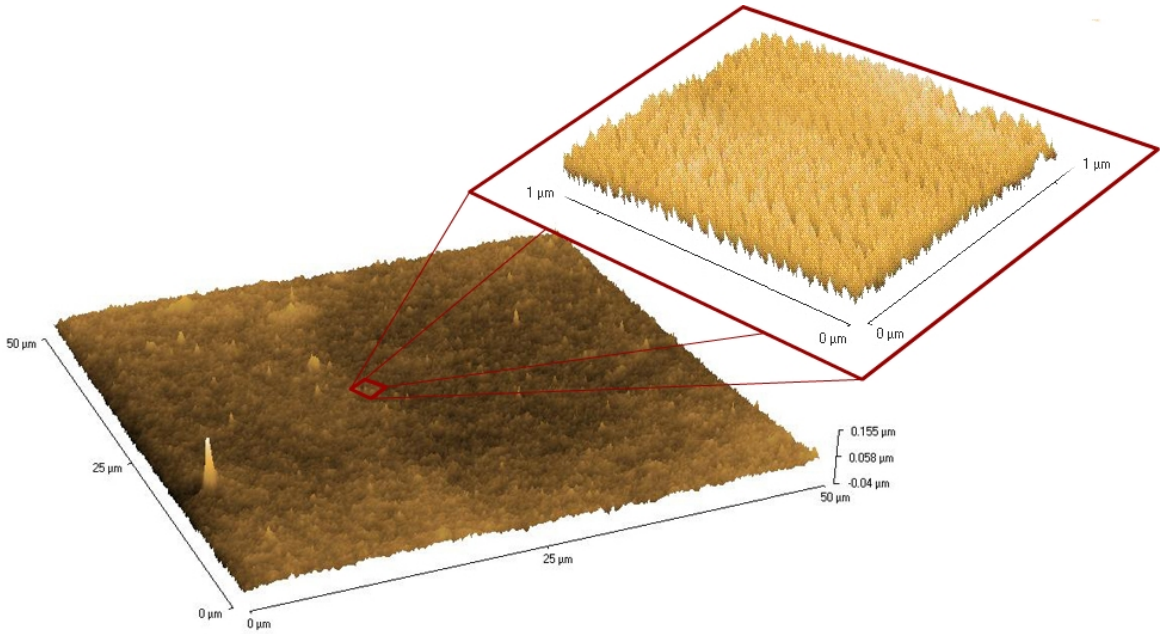
Taşıyıcı içermeyen PIM (CTA ve NPOE'den oluşan) ile taşıyıcı içeren (CTA, NPOE ve FFAT'tan oluşan) PIM'in AFM resimleri sırasıyla Şekil 4.10 ve Şekil 4.11'de gösterilmiştir. Her iki şekilde de görüldüğü gibi membran yüzeylerinde yükseltiler ve

dalgalanmalar (siyah-beyaz bölgeler) görülmektedir. Bu dalgalanmaların ya membrandaki çözücünün buharlaşma hızındaki farktan kaynaklandığı (Kozlowski ve Walkowiak, 2005) ya da membranların gözenekli bir yapıda olduğu ve gözeneklerin NPOE (şekil 4.10) veya NPOE+FFAT (Şekil 4.11) ile dolmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Arous ve ark., 2004).

Bu sonuçlar membrana FFAT ilave edildikten sonra membran yüzeyinde bir farklılık oluştuğunu ve FFAT'ın PIM yapısına katıldığını göstermektedir.



Şekil 4.10. CTA ve NPOE'den oluşan PIM'in AFM görüntüsü



Şekil 4.11 CTA, NPOE ve FFAT'tan oluşan PIM'in AFM görüntüsü

Polimer içerikli membranda destek maddesi, plastikleştirici ve taşıyıcı arasında kovalent bağ oluşumunun olmadığı, ikincil bağ olarak adlandırılan van der Waals ve hidrojen bağlarının oluştuğu birçok çalışmada ortaya konulmuştur (Gherrou ve ark., 2004, Arous ve ark., 2004). Bu sebeple membran yapısının aydınlatılması için FT-IR ölçümlerinin yapılması, istenilen membranın elde edilip edilmediği ile ilgili bilgi vermektedir. Çizelge 4.11'de optimum membran bileşiminde hazırlanan membranda bulunan kimyasal gruplar ile bu gruplara karşı gelen pik değerleri verilmiştir.

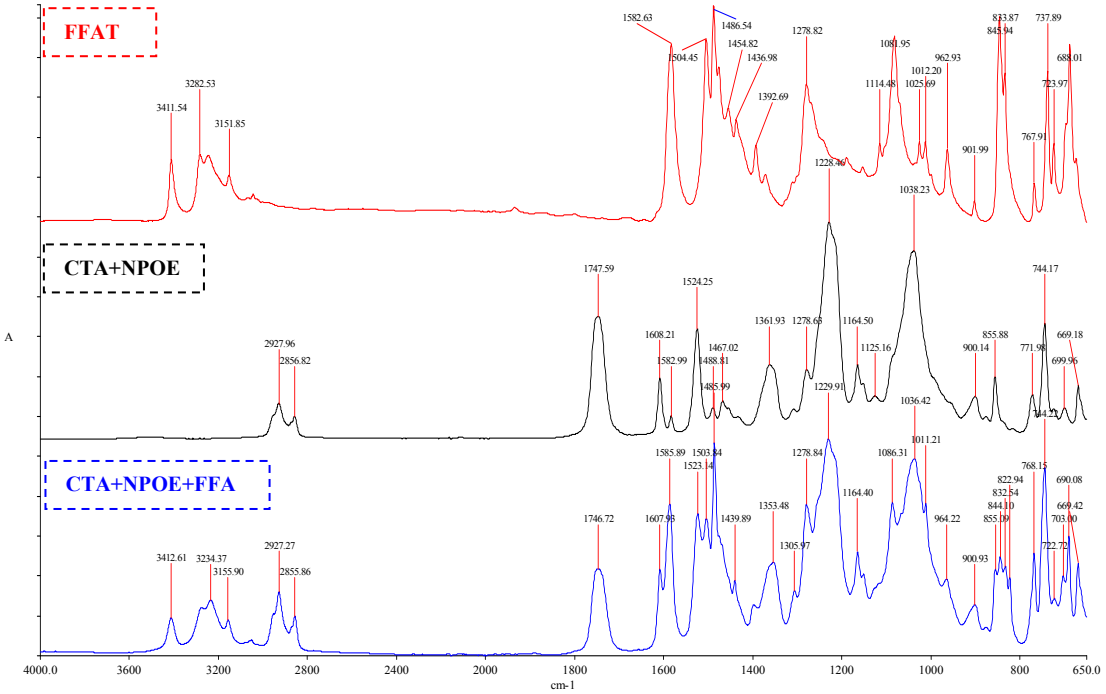
Çizelge 4.11 FT-IR spektroskopisi; kimyasal gruplar ve pik değerleri

Membran	Pik değeri (cm^{-1})	Kimyasal grup
CTA+NPOE	3600-3200 (CTA)	ν O-H
	2927-2856 (CTA)	ν C-H (CH_3)
	1747 (CTA)	ν C=O
	2927-2856 (NPOE)	ν CH_2
	1524 (NPOE)	ν NO_2
	1457 (NPOE)	ν CH_3 (oktil)
	1457 (CTA)	ν CH_2
	1361 (CTA)	ν C-H
	1278-1038 (CTA)	νasym (C-O-C)
	900 (CTA)	ν C-H
	3480 (NPOE)	ν C-H (aromatic)
	1125 (NPOE)	ν C-O-C
	1278 (NPOE, CTA)	ν R-O-CH_2
	1361 (NPOE)	ν C-N
CTA+NPOE+FFAT	3411	ν NH_2
	3282-3041	ν C-H (aromatik)
	1582	ν C=N
	3041	CH_2

Membran bileşimi: 0,0600 g CTA, 0,100 mL NPOE, 0.0198 g FFAT

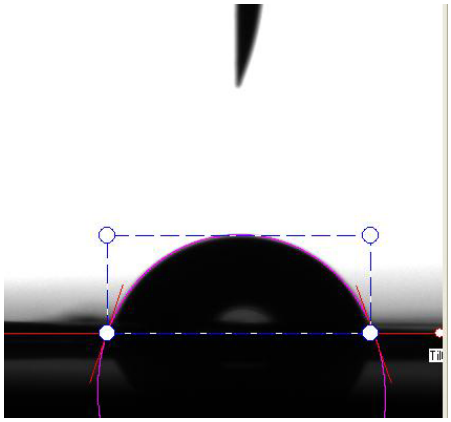
Şekil 4.12'deki FT-IR spektrumundan da görülebileceği gibi taşıyıcısız (CTA+NPOE) membran pik değerleri taşıyıcılı (CTA+NPOE+FFAT) membranda hemen hemen korunmuştur. Taşıyıcı ilave edildikten sonra alınan spektrumda yeni piklerin oluştuğu ancak taşıyıcısız membrandaki piklerin korunduğu görülmektedir. Taşıyıcılı membranda bu yeni pikler taşıyıcıdan kaynaklanan pik olduğu Şekil 4.12'deki taşıyıcının spektrumundan açık bir şekilde görülmektedir. Bu da aynı zamanda membran içerisindeki taşıyıcının pik değerlerinin de değişmeden korunduğunu göstermektedir. Sonuç olarak membran içerisinde taşıyıcı ile CTA veya NPOE arasında

herhangi kimyasal bağ oluşumunun meydana gelmediği söylenebilir (Kebiche-Senhadji, 2008).



Şekil 4.12. Taşıyıcılı ve taşıyıcısız PIM'e ait FTIR spektrumları

Membranın karakterizasyonu için son olarak temas açısı ölçümü gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.13'de görüldüğü gibi optimum membran bileşiminde hazırlanan membranın yüzeyine 4 µL deiyonize su damlatılarak ölçüm yapılmış ve temas açısı 69,5^{o} olarak bulunmuştur.



Şekil 4.13. PIM'in temas yüzeyi ölçümü

Temas açısı değerinin 90^{o}'den küçük olması, membranın hidrofilik bir yüzeye sahip olduğunu gösterir (Arslan ve ark., 2009). Membran yüzeyinin hidrofilikliğinin 90^{o}'den küçük değerlere sahip olması, membran kararlılığını azaltan bir etkidir. Bölüm 4.9'da bahsedildiği gibi kullanılan membranın 4 gün gibi kısa bir zaman sonunda kararlılığını kaybetmesi, membranın su ile etkileşime girerek özelliğini kaybetmesine bağlanmaktadır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada insan sağlığına ve çevreye karşı zararlı bir etkiye sahip olan Cr(VI) iyonlarının PIM sistemiyle ayrılması ve uzaklaştırılabilirliği araştırılmıştır. Çalışmada bir yandan Cr(VI) iyonlarının optimum giderimi amaçlanırken, diğer yandan da polimer içerikli membran kullanılarak sulu ortamdaki kromat iyonlarının transport kinetikleri belirlenmiştir.

İlk olarak PIM kullanılarak transport deneylerinin gerçekleştirileceği iki bölmeden ve teflondan oluşan transport hücresi yaptırılmıştır. Transport hücresi yaptırılırken iki bölmenin de eşit hızla karışmasına, numune alma yerinin olmasına ve deneylerin sabit sıcaklıkta gerçekleştirilmesi için su ceketli olmasına dikkat edilmiştir. Daha sonra transport deneylerinde kullanılan ve membranın en önemli bileşenini oluşturan taşıyıcı madde belirlenmiştir. Bunun için PIM çalışmalarında ilk kez kullanılan ve farklı fonksiyonel gruplara sahip tiyadiazin türevleri (FFAT, MFFAT, EFFAT) kullanılmıştır. Bunlar literatürde belirtilen yöntemlere uygun olarak fakültemiz Kimya Bölümü Organik Kimya araştırma grubu tarafından sentezlenmiştir. Sentezlenen bu maddelerin yapıları elementel analiz, ^{1}H NMR ve ^{13}C NMR ile aydınlatılmıştır. Ayrıca çalışmamızda taşıyıcı olarak kullanılan FFAT'ın oktanol/su sistemindeki dağılma katsayısı hesaplanarak sonuç ve değerlendirmeler kısmında kullanılmıştır.

Daha sonra Cr(VI) iyonlarının kolaylaştırılmış transportunda kullanılacak membranın bileşimi belirlenmiştir. Bunun için CTA miktarı sabit tutularak yüzeyi en düzgün olan membranın elde edildiği plastikleştirici türü ve miktarı araştırılmıştır. Belirlenen miktarlar sabit tutularak en iyi transport değerinin elde edildiği taşıyıcı miktarı tespit edilmiştir. En uygun membran bileşeni belirlenirken membranın esnek, yüzeyi düzgün, homojen ve maksimum kararlığa sahip olmasına dikkat edilmiştir. Elde edilen membranın kalınlığı digital mikrometre ile 5 farklı noktadan ölçülerek belirlenmiştir.

Elde edilen membran ile Cr(VI)'nın transport olabileceği donör ve akseptör faz bileşenleri belirlenmiştir. Sabit Cr(VI) konsantrasyonunda donör fazın asidik, akseptör fazın ise bazik olduğu durumda maksimum transport değerinin elde edildiği transport üzerine, donör fazdaki HCl konsantrasyonunun etkisi ile akseptör fazdaki CH_3COONH_4 konsantrasyonunun etkisi incelenerek sonuçlar Bölüm 4.7 ve 4.8'de tartışılmıştır.

Bu kısma kadar yapılan çalışmalarla PIM ile asidik çözeltideki Cr(VI) iyonlarının uzaklaştırılması için uygun çalışma şartları belirlenmiştir. Transport üzerine

plastikleştirici türünün ve miktarının etkisi, taşıyıcı konsantrasyonunun ve taşıyıcıdaki fonksiyonel grubun etkisi, membran kalınlığının etkisi, donör fazdaki asit türünün ve donör fazdaki HCl konsantrasyonunun etkisi ile akseptör fazdaki CH_3COONH_4 konsantrasyonunun etkisi araştırılmıştır. Bu değişkenlerden herhangi birisinin etkisini incelemek için diğer değişkenler sabit tutulup seçilen değişkenin transport üzerine etkisi araştırılmıştır. Bütün çalışmalar 25^oC ve 600 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir.

Cr(VI) iyonunun transportuna membranda kullanılan plastikleştirici türünün etkili olduğu anlaşılmıştır. Bu etki plastikleştiricinin sahip olduğu dielektrik sabiti ve viskozite gibi fiziksel özelliklerinden kaynaklandığı görülmüştür. Kullanılan plastikleştiricinin dielektrik sabiti ne kadar büyükse Cr(VI)'nın o kadar iyi transport olduğu görülmüştür. Bundan dolayı dielektrik sabiti TEHP, BEHA ve DBP'ye göre transport için en ideal olan NPOE plastikleştirici olarak kullanılmıştır.

Membranın performansı ve kararlılığı kullanılan plastikleştirici miktarına bağlı olarak değişmektedir. PIM'de düşük miktarda plastikleştirci kullanıldığında membran kırılgan bir yapıda olmaktadır. Yüksek miktarda plastikleştirici kullanıldığında ise özellikle transport deneylerinde plastikleştici membranı terk ederek membranın kararlılığını ve maddenin transportunun etkilemektedir. Hem maksimum akı değerini hem de maksimum kararlılığı sağlayan plastikleştirici miktarı, 0,100 mL olarak belirlenmiştir.

PIM'de kullanılan taşıyıcı türünün özellikleri, membranın d/m ve m/a arayüzeylerinde meydana gelen kompleksleşme ve dekompleksleşme reaksiyonlarını etkilemektedir. PIM çalışmalarında asidik, bazik, nötral özellikli ve makrosiklik ve makromoleküler taşıyıcılar kullanılabilmektedir. Çalışmamızda taşıyıcı olarak amin grubu içeren ve bazik özellikte tiyadiazin türevleri (FFAT, EFFAT, MFFAT) kullanılmıştır. Tiyadiazin türevleri PIM çalışmalarında ilk kez kullanılmış olup, Cr(VI)'nın %90'a varan değerde transport olmasını sağlamaktadır. Bu transport yüzdesi farklı taşıyıcı içeren PIM'lerle gerçekleştirilen deneylerdeki transport yüzdelerine göre oldukça yüksek bir değerdir.

Membrandaki taşıyıcı konsantrasyonunun artışıyla membranın geçirgenliğinde önce artış, daha sonra ise bir azalış görülmüştür. Bu durumun taşıyıcı konsantrasyonunun artmasıyla membranın viskozitesinin artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu sebeple taşıyıcı konsantrasyonunun çok düşük veya çok yüksek bir değer olmayan, maksimum transport değerinin elde edildiği 0,7 M olarak belirlenmiştir.

Membranı oluşturan CTA, NPOE ve FFAT miktarları aynı oranda değiştirilerek farklı kalınlıklarda membranlar elde edilmiştir. Başlangıçta membranın ne kadar ince olursa transportun o kadar iyi olacağı düşünülmüştür. Ancak yapılan deneyler neticesinde membranın çok ince (25 μm) olması durumunda taşınacak türün taşıyıcı içermeyen membrandan geçerek kendiğinden difüzyon olduğu gözlenmiştir. Bu sebeple taşıyıcı içermeyen membrandan kendiliğinden difüzyonun hemen hemen olmadığı kalınlık olan 48 μm kalınlığındaki membranlar ile çalışmamız gerçekleştirilmiştir. Ayrıca membran kalınlığı arttıkça akı ve geçirgenlik değerlerinde azalma olduğu da tespit edilmiştir.

Transport verimi üzerine donör fazdaki asit türünün etkisinin $HCl>H_2SO_4>HNO_3$ sırasına göre değiştiği belirlenmiştir. Bu etki kromat iyonunun ortamdaki asidin türüne göre farklı yapılarda bulunmasından kaynaklanmaktadır. Sonuç olarak en iyi transport verimi kromatın CrO_3Cl^- şeklinde bulunduğu tahmin edilen HCl'de elde edilmiştir. Donör fazdaki HCl konsantrasyonunun belirli bir değere (0,5 M) kadar artmasıyla transport verimliliği artmış ve 0,5 M'dan sonra azalmıştır. Akseptör fazda kullanılan CH_3COONH_4 konsantrasyonu çalışılan aralıkta transport üzerine hissedilebilir bir etki göstermemiştir.

Optimum membran bileşimi ve optimum transport şartları belirlendikten sonra, membranın kararlılığı ve seçiciliği ile ilgili çalışmalar gerçekleştirilmiş; bu çalışmalarda membranın dört gün boyunca kararlı olduğu, bundan sonra kararlılığını kaybettiği belirlenmiştir.

Çalışmamızın uygulamaya dönük olarak kullanılabilirliği ile ilgili elektrokaplamacılıkta kullanılan ve içerisinde bol miktarda Cr(VI) ile farklı metal iyonlarını bulunduran çözelti kullanılarak transport deneyleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneyler neticesinde sanayiden temin edilen numunedeki kromatın asidik ortamdan bazik ortama yaklaşık olarak %43,29 oranında seçimli olarak geri kazanımı sağlanmıştr. Ayrıca ortamda bulunan Cu(II), Fe(III), Al(III) ve Ni(II) iyonlarının FFAT ile transport olmadığı dolayısıyla FFAT'ın sadece kromata karşı seçici olduğu belirlenmiştir.

Membran karakterizasyonu için yapılan çalışmalar, membran yüzeyinin homojen bir yapıya sahip olduğunu, dolayısıyla taşıyıcının yüzeyde homojen bir yapıda bulunduğunu, taşıyıcının membran bileşimindeki CTA ve NPOE ile kimyasal bağ oluşturmadığını ve membranın hidrofilik bir yapıya sahip olduğunu göstermiştir.

Ayrıca membranın SEM ölçümlerinin yapılarak içyapısı ile ilgili daha ayrıntılı bilgi elde edilebileceği sonucuna varılmıştır.

Sonuç olarak PIM kullanılarak sulu ortamdan Cr(VI) iyonunun uzaklaştırılması amacıyla gerçekleştirilen bu çalışmada, Cr(VI) iyonlarının yanı sıra ortamda bulunabilecek olan diğer anyonlar ve katyonlar göz önüne alınmamıştır. Bundan sonraki uygulamalarda bu husus dikkate alınmalıdır. Polimer içerikli membranda daha hidrofobik taşıyıcı kullanılarak yüksek kararlılığa sahip membran elde edilerek bir pilot tesis çalışması ile çalışmanın uygulanabilirliğinin tam anlamıyla araştırılması gerekmektedir.

Yapılan araştırmalar neticesinde PIM kullanılarak gerçekleşen transport işlemi üzerine sıcaklığın etkisinin oldukça fazla olması nedeniyle, transport deneyleri su ceketli transport hücresi kullanılarak, sabit sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Bundan sonraki çalışmalarda da bu hususa dikkat edilmelidir.

Bu çalışmada tiyadiazin türevlerinin Cr(VI) transportu için ilk kez kullanılmış olmasının literatüre önemli bir katkı sağlayacağı ve bundan sonra bu tür bileşiklerin transport çalışmalarında kullanımının hızla artacağını düşünmekteyiz. Ayrıca %90'a varan bir geri kazanım sağlanması da, bu tür bileşiklerin Cr(VI) transportu için etkili, verimli taşıyıcıların yeni sentezlerinin yapılması yönünde teşvik edici bir sonuç olduğunu düşünmekteyiz.

KAYNAKLAR

Aguilar, J.C., Miguel, E.R.d.S., Gyves, J.D., Bartsch, R.A., Kim, M., 2001a, Design, synthesis and evaluation of diazadibenzocrown ethers as Pb^{2+} extractants and carriers in plasticized cellulose triacetate membranes, *Talanta*, 54 (6), 1195–1204.

Aguilar, J.C., Sanchez-Castellanos, M., Miguel, E.R.d.S., Gyves, F.de., 2001b, Cd(II) and Pb(II) extraction and transport modeling in SLM and PIM systems using Kelex 100 as carrier, *Journal of Membrane Science*, 190, 107–118.

Alpoguz, H.K., Kaya, A., Memon, S., Yilmaz, M., 2007, Facilitated Supported Liquid Membrane Transport of Hg^{2+} Using Calix[4]arene Derivatives, *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 44 (1), 17-20.

Alvarez, G.S., Flores, A.N.B., de San Miguel, E.R., Muhammed, M., de Gyves, J., 2005, Transport characterisation of a PIM system used for the extraction of Pb(II) using D2EHPA as carrier, *Journal of Membrane Science*, 250 (1-2), 247-257.

Argiropoulos, G., Cattrall, R.W., Hamilton, I.C., Kolev, S.D., Paimin, R., 1998, The study of a membrane for extracting gold(III) from hydrochloric acid solutions, *Journal of Membrane Science*, 138 (2), 279–285.

Arous, O., Kerdjoudj, H., Seta, P., 2004, Comparison of carrier-facilitated silver (I) and copper (II) ions transport mechanisms in a supported liquid membrane and in a plasticized cellulose triacetate membrane, *Journal of Membrane Science,* 241 (2), 177–185.

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

Atkins, P.W., 1998, Physical Chemistry, Oxford Universty Press, Çeviri, Fizikokimya Atkins, 2001, bilim yayıncılık, Ankara.

Baker, R.W., Cussler, E.L., Eykamp, W., Koros, W.J., Riley, R.L., Strathmann, H., 1991, Membrane Separation systems Recent Developments and Future Directions, *Noyes Data Coporation*, New Jersey, U.S.A.

Bandyopadhyaya, R., Bhowal, A., Datta, S., 1998, A New Model of Batch Extraction in Emulsion Liquid Membrane: Simulation of Globule-Globule Interaction and Leakage, *Chemical Engineering Science*, 53 (15), 2799-2807.

Barceloux, D.G. 1999 Chromium, *Clinical Toxicology*, 37, 173-194.

Bartsch, R.A., Yang, W., Jeon, E-G., Walkowiak, W., Charewicz, W.A., 1992, Selective Transport of Alkali Metal Cations in Solvent Extraction by Proton-Ionizable Dibenzocrown Ethers, *J. Coordination Chemistry*, 27 (1-3), 75-85.

Basmadjian, D., 2005, Mass transfer principles and applications, *Taylor & Francis e-Library*, CRC PRESS Boca Raton London New York Washington, D.C.

Benosmane, N., Hamdi, S.M., Hamdi, M., Boutemeur, B., 2009, Selective transport of metal ions across polymer inclusion membranes (PIMs) containing calix[4]resorcinarenes, *Separation and Purification Technology*, 65, 211–219.

Billmeyer, F.W., 1984, Textbook of Polymer Science, 3rd ed., *Wiley*, New York.

Bruschke, H., 1995, Industrial application of membrane separation processes, *Pure &Applied Chemistry*, 67 (6), 993-1002.

Castro, M.D.L. de, Capote, F.P., Avila, N.S., 2008, Is dialysis alive as a membranebased separation technique?, *Trends in Analytical Chemistry*, 27 (4), 315-326.

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

Cheryan, M., 1998, Ultrafiltration and Microfiltration Handbook, 2nd ed. *CRC press*, Lancaster, PA, U.S.A.

Chrisstoffels, L.A.J., Jong, F., Reinhoudt, D.N., 1996, Mechanistic Studies of Carrier Mediated Transport through Supported Liquid Membranes, *209th National Meeting of the American Chemical Society*, California, USA.

Cotton, F.A. and Wilkinson, G., 1980, Advanced Inorganic Chemistry, 4th ed., *John Wiey and Sons*, New York, 733.

Cussler, E.L., Aris, R., Bhown, A., 1989, On the limits of facilitated diffusion, *Journal of Membrane Science*, 43 (2-3), 149–164.

Danesi, P.R., 1984, Separation of Metal Species by Supported Liquid Membranes, *Separation Science and Technology.*, 19 (11-12), 857- 894.

Deputala, C., 1971, Synergistic and antagonistic effects in the extraction of chromium (VI) with a mixture of tri-n-octylamine and alkylphosphoric acids from mineral acid solutions, in solvent extraction, in Gregory, J.G. (ed), 1971, proceedings of the international solvent extraction conference (ISEC 71), *Society of chemical Industry* , The Hague, 1: 638-635.

Drioli, E., Calabrd, V., Wu, Y., 1986, Microporous membranes in membrane distillation, *Pure&Applied Chemistry.*, Vol. 58 (12), 1657-1986.

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

El-Said, N., El-Sheref, E., Borai, E., 2003, Modeling of Transport of Cs (137) by Emulsion Liquid Membrane (18C6) in Xylene Promoted by Ephedrine Hydrochloride in Stripping Phase, *Journal of Membrane Science*, 211, 183-191.

Elshani, S., Chun, S., Amiri-Eliasi, B., Bartsch, R.A., 2005, Highly selective Ba^{2+} separations with acyclic, lipophylic di-[N-(X)sulfonyl carbamoyl] polyethers, *Chemical Communications*, 14 (2), 278–281.

Ersoz, M., 2007, Transport of mercury through liquid membranes containing calixarene carriers, *Advances in Colloid and Interface Science*, 134–135, 96–104.

Flory, P.J., 1953, Principles of Polymer Chemistry, *Cornell University Press*, Sage House, 512 East Street, Ithaca, New York.

Fontas, C., Tayeb, R., Tingry, S., Hidalgo, M., Seta, P., 2005, Transport of platinum(IV) through supported liquid membrane (SLM) and polymeric plasticized membrane (PPM), *Journal of Membrane Science*, 263 (1–2), 96–102.

Fontas, C., Tayeb, R., Dhahbi, M., Gaudichet, E., Thominette, F., Roy, R., Steenkeste, K., Fontaine-Aupart, M.P., Tingry, S., Tronel-Peyroz, E., Seta, P., 2007, Polymer Inclusion Membranes: the concept of fixed site membranes revised., *Journal of Membrane Science*, 290, 62-72.

Gardner, J.S., Walker, J.O., Lamb, J.D., 2004, Permeability and durability effects of cellulose polymer variation in polymer inclusion membranes, *Journal of Membrane Science*, 229 (1/2), 87–93.

Gardner, J.S., Peterson, Q.P., Walker, J.O., Jensen, B.D., Adhikary, B., Harrison, R.G., Lamb, J.D., 2006, Anion transport through polymer inclusion membranes facilitated by transition metal containing carriers, *Journal of Membrane Science*, 277 (1-2), 165-176.

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

Gherrou, A., Kerdjoudj, H., Molinari, R., Seta, P., 2005, Preparation and characterization of polymeric plasticized membranes (PPM) embedding a crown ether carrier application to copper ions transport, *Materials Science and Engineering C*, 25 (4), 436–443.

Girek, T., Sliwa, W., 2006, Chemistry of Cyclodextrins, *Academy of Jan Dlugosz Publ.*, Czestochowa.

Gutsche, C.D., 1998, Calixarenes revisited, *The Royal Society of Chemistry,* Thomas Graham House, Science Par, Milton Road, Cambridge, UK.

Gyves, J.de, Hernandez-Andaluz, A.M., Miguel, E.R.deS., 2006, LIX®-loaded polymer inclusion membrane for copper (II) transport 2. Optimization of the efficiency factors (permeability, selectivity, and stability) for LIX® 84-I, *Journal of Membrane Science,* 268 (2), 142–149.

Hassoune, H., Rhlalou, T., Frouji, M.A., Chappey, C., Verchère, J.F., 2006, Application of supported liquid membranes containing methyl cholate in cyclohexane for the carrier-mediated transport of sugars, *Desalination*, 189, 31-42.

Ho, W.S.W., Sirkar, K.K., 1992, Membrane Handbook, *Chapman & Hall, Kluwer Academic Publisher*, New York.

Izatt, R.M., Lamb, J.D., Hawkins, R.T., Brown, P.R., Izatt, S.R., Christensen, J.J., 1983, Selective M^+-H^+ coupled transport of cations through a liquid membrane by macrocyclic calixarene ligands, *J. Am. Soc*., 105, 1782.

Izatt, R.M., Clark, G.A., Bradshaw, J.S., Lamb, J.D., Christensen, J.J., 1986a, Macrocycle-Facilitated Transport of Ions in Liquid Membrane Systems, *Separation and Purification Methods*, 15 (1), 21–72.

Izatt, R.M., Lindh, G.C., Bruening, R.L., Bradshaw, J.S., Lamb, J.D. and Christensen, J. J., 1986b, Design of Cation Selectivity into Liquid Membrane Systems Using Macrocyclic Carriers, *Pure and Applied Chemistry*, 58 (11), 1453-1460.

Jafari, S., Yaftian, M.R. Parinejad, M., 2009, Facilitated transport of cadmium as anionic iodo-complexes through bulk liquid membrane containing hexadecyltrimethyl ammonium bromide, *Separation and Purification Technology*, 70, 118–122.

Kebiche-Senhadji, O., Mansouri, L., Tingry, S., Seta, P., Benamor, M., 2008, Facilitated Cd(II) transport across CTA polymer inclusion membrane using anion (Aliquat 336) and cation (DE2HPA) metal carriers, *Journal of Membrane Science*, 310, 438–445.

Kim, J.S., Kim, S.K., Ko, J.W., Kim, E.T., Yu, S.H., Cho, M.H., Kwon, S.G., Lee E.H., 2000, Selective transport of cesium ion in polymeric CTA membrane containing calixcrown ethers, *Talanta*, 52, 1143–1148.

Kim, J.S., Kim, S.K., Cho, M.H., Lee, S.H., Kim, J.Y., Kwon, S.-G., Lee, E.-H., 2001, Permeation of silver ion through polymeric CTA membrane containing acyclic polyether bearing amide and amine end-group, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 22 (10), 1076–1080.

Kim, J.S., Lee, S.H., Yu, S.H., Cho, M.H., Kim, D.W., Kwon, S.G., Lee, E.H., 2002, Calix[6]arene Bearing Carboxylic Acid and Amide Groups in Polymeric CTA Membrane, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 23 (8), 1085.

Kislik, V., Eyal, A.,1996, Hybrid liquid membrane (HLM) system in separation Technologies, *Journal of Membrane Science*, 111, 259-272.

Kislik, V.S. (ed.), 2010, Liquid membranes, Principles & Application in Chemical Separations & Wastewater Treatment, *Elsevier*, The Netherlands.

Kocherginsky, N.M., Yang, Q., Seelam, L., 2007, Recent advances in supported liquid membrane technology, *Separation and Purification Technology*, 53, 171–177.

Kolev, S.D., Cattrall, R.W., Paimin, P., Potter, I.D., Sakai, Y., 2000, Theoretical and experimental study of palladium(II) extraction into Aliquat 336/PVC membranes, *Analytica Chimica Acta*, 413, 241–246.

Kolev, S.D., Baba, Y., Cattrall, R.W., Tasaki, T., Pereira, N., Perera, J.M., Stevens, G.W., 2009, Solid phase extraction of zinc(II) using a PVC-based polymer inclusion membrane with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA) as the carrier, *Talanta*, 78, 795–799.

Kozlowski, C., Apostoluk, W., Walkowiak, W., Kita, A., 2002a, Removal of Cr(VI), Zn(II) and Cd(II) ions by transport across polymer inclusion membranes with basic ion carriers, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 36, 115–122.

Kozlowski, C.A., Walkowiak, W., Pellowski, W., Koziol, J., 2002b, Competitive transport of toxic metal ions by polymer inclusion membranes, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 253 (3), 389–394.

Kozlowskia, C.A., Walkowiak, W., 2002, Removal of chromium(VI) from aqueous solutions by polymer inclusion membranes, *Water Research*, 36, 4870–4876.

Kozlowski, C.A., Walkowiak, W., 2004, Transport of Cr(VI), Zn(II), and Cd(II) ions across polymer inclusion membranes with tridecyl(pyridine) oxide and tri-n-octylamine, *Separation Science and Technology*, 39 (13), 3127–3141.

Kozlowski, C.A., Girek, T., Walkowiak W., Koziol, J.J., 2005a, Application of hydrophobic β-cyclodextrin polymer in separation of metal ions by plasticized membranes, *Sep. Purif. Technol.*, 46, 136-144.

Kozlowski, C.A., Walkowiak, W., 2005, Applicability of liquid membranes in chromium(VI) transport with amines as ion carriers, *Journal of Membrane Science*, 266, 143–150.

Kozlowska, J., Kozłowski, C.A., Koziol, J.J., 2007, Transport of Zn(II), Cd(II), and Pb(II) across CTA plasticized membranes containing organophosphorous acids as an ion carriers, *Separation and Purification Technology*, 57, 430–434.

Kozlowski C.A., Kozlowska, J., 2009, PNP-16-crown-6 derivatives as ion carriers for Zn(II), Cd(II) and Pb(II) transport across polymer inclusion membranes, *Journal of Membrane Science*, 326, 215–221.

Kozlowski, C.A., Walkowiak, W., Pellowski, W., 2009, Sorption and transport of Cs-137, Sr-90 and Co-60 radionuclides by polymer inclusion membranes, *Desalination*, 242, 29–37.

Krowiak, A.W., Szafran, R.G., Koltuniewicz, A., 2009, Application of a membrane contactor for a simultaneous removal of p-cresol and Cr(III) ions from water solution, *Desalination*, 241, 91-96.

Kumar, R., Bishnoi, N.R., Bishno, G. ve Bishno, K., 2007, Biosorption of chromium(VI) from aqueous solution and electroplating wastewater using fungal biomass, *Chemical Engineering Journal*, 135 (3), 202-208.

Kumbasar, R.A., 2008, Transport of cadmium ions from zinc plant leach solutions through emulsion liquid membrane-containing Aliquat 336 as carrier, *Separation and Purification Technology*, 63, 592–599.

Kusumocahyo, S.P., Kanamori, T., Sumaru, K., Aomatsu, S., Matsuyama, H., Teramoto, M., Shinbo, T., 2004a, Development of polymer inclusion membranes based on cellulose triacetate: carrier-mediated transport of cerium(III), *Journal of Membrane Science*, 244 (1/2), 251–257.

Kusumocahyo, S.P., Sumaru, K., Kanamori, T., Iwatsubo, T., Shinbo, T., 2004b, Synthesis and characterization of an ultra thin poly ion complex membrane containing β-cyclodextrin for separation of organic isomers, *Journal of Membrane Science*, 230, 171–174.

Kusumocahyo, S.P., Sumaru, K., Iwatsubo, T., Shinbo, T., Kanamori, T., Matsuyama, H., Teramoto, M., 2006, Quantitative analysis of transport process of cerium(III) ion through polymer inclusion membrane containing N,N,N',N'-tetraoctyl-3-oxapentanediamide (TODGA) as carrier, *Journal of Membrane Science*, 280, 73–81.

Lee, J., Lee, H.K., Rasmussen, K.E., Bjergaard, S.P., 2008, Environmental and bioanalytical applications of hollow fiber membrane liquid-phase microextraction: A review, *Analytica Chimica Acta,* 624, 253–268.

Levitskaia, T.G., Lamb, J.D., Fox, K.L., Moyer, B.A., 2002, Selective carrier mediated cesium transport through polymer inclusion membranes by calix[4]arene-crown-6 carriers from complex aqueous mixtures, *Radiochimica Acta*, 90 (1), 43–52.

Li, N.N., 1968, Separating hydrocarbons with liquid membranes, *US Patent 3,410,794*.

Lipp, P., Baldauf, G., Schick, R., Elsenhans, K., Stabel, H.-H., 1998, Integration of ultrafiltration to conventional drinking water treatment for a better particle removal- efficiency and costs?, *Desalination*, 119, 133-142.

Matsuoka, H., Aizawa, M., Suzuki, S., 1980, Uphill transport of uranium across a liquid membrane, *Journal of Membrane Science*, 7 (1), 11–19.

McCleskey, T.M., Ehler, D.S., Young, J.S., Pesiri, G.D., Jarvinen, G.D., Sauer, N.N., 2002, Asymmetric membranes with modified gold films as selective gates for metal ion separations, *Journal of Membrane Science*, 210, 273-278.

Miguel, E.R.deS., Aguilar, J.C., Gyves, J.de, 2008, Structural effects on metal ion migration across polymer inclusion membranes: Dependence of transport profiles on nature of active plasticizer, *Journal of Membrane Science*, 307, 105–116.

Mitichea, L., Tingry, S. Seta, P., Sahmoune, A., 2008, Facilitated transport of copper(II) across supported liquid membrane and polymeric plasticized membrane containing 3-phenyl-4-benzoylisoxazol-5-one as carrier, *Journal of Membrane Science*, 325, 605–611.

Mohapatra, P.K., Pathak, P.N., Kelkar, A., Manchanda, V.K., 2004, Novel polymer inclusion membrane containing a macrocyclic ionophore for selective removal of strontium from nuclear waste solution, *New Journal of Chemistry*, 28 (8), 1004–1009.

Mohapatra, P.K., Lakshmi, D.S., Bhattacharyya, A., Manchanda V.K., 2009, Evaluation of polymer inclusion membranes containing crown ethers for selective cesium separation from nuclear waste solution, *Journal of Hazardous Materials*, 169, 472–479.

Mulder, M., 1998, Basic Principles of Membrane Technology, 2nd ed. *Kluwer Academic Publisher*, Netherlands.

Munro, T.A., Smith, B.D., 1997, Facilitated transport of amino acids by fixed-site jumping, *Chemical Communications*, 2167-2168.

Muthuraman, G., Teng, T.T., Leh, C.P., Norli, I. 2009 Use of bulk liquid membrane for the removal of chromium (VI) from aqueous acidic solution with tri-n-butyl phosphate as a carrier, *Desalination*, 249: 884–890.

Nami, N., Gholami, F., Vahedi, H., Nami, N., 2007, Synthesis of Thiadiazine and Triazino[3,4-b]thiadiazine Derivatives, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 182, 2157–2162.

Nataraj, S.K., Hosamani, K.M., Aminabhavi, T.M., 2009, Nanofiltration and reverse osmosis thin film composite membrane module for the removal of dye and salts from the simulated mixtures, *Desalination*, 249, 12–17.

Nath, K., 2008, Membrane Separation Processes, *Prentice-Hall of India Private Limited*, New Delhi, Chapter1.

Nazarenko, A.Y., Lamb, J.D., 1997, Selective transport of lead(II) and strontium(II) through a crown ether-based polymer inclusion membrane containing dialkylnaphthalenesulfonic acid, *Journal of Inclusion Phenomena*, 29 (3/4), 247–258.

Neplenbroek, A.M., Bargeman, D., Smolders, C.A., 1992, Supported liquid membranes: Instability effects, *Journal of Membrane Science*, 67, 121-32.

Nezhadali, A., Akbarpour, M., 2008, Selective Transport of Silver(I) Ion Through Polymer Membranes Containing Thioether Donor Macrocycles as Carriers, *e-Journal of Chemistry*, 5 (2), 271-274.

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

Noble, R.D., Stern, S.A., 1995, Membrane Separations Technology, Volume 2: Principles and Applications (Membrane Science and Technology), *Elsevier*, Chapter 7, 283-339.

Ochromowicz, K., Apostoluk, W., 2010, Modelling of carrier mediated transport of chromium(III) in the supported liquid membrane system with D2EHPA, *Separation and Purification Technology,* 72, 112–117.

Paugam, M.F., Buffle, J., 1998, Comparison of carrier-facilitated copper(II) ion transport mechanisms in a supported liquid membrane and in a plasticized cellulose triacetate membrane, *Journal of Membrane Science*, 147, 207-215.

Peng, C., Meng, H., Song, S., Lu, S., Lopez-Vaidivieso, A., 2004, Elimination of Cr(VI) from electroplating wastewater by electrodialysis following chemical precipitation, *Separation Science and Technology*, 29, 1501–1517.

Pereira, N., John, A.S., Cattrall, R.W., Perera, J.M., Kolev, S.D., 2009, Influence of the composition of polymer inclusion membranes on their homogeneity and flexibility, *Desalination*, 236, 327–333.

Pont, N., Salvado, V., Fontas, C., 2008, Selective transport and removal of Cd from chloride solutions by polymer inclusion membranes, *Journal of Membrane Science*, 318, 340–345.

Pospiech, B., Walkowiak, W., 2007, Separation of copper(II), cobalt(II) and nickel(II) from chloride solutions by polymer inclusion membranes, *Separation and Purification Technology*, 57, 461–465.

Quejhani, A., Dachraoui, M., Lalleve, G., Fauvarque, J.F., 2003, Hexavalent chromium recovery by liquid-liquid extraction with tributylphosphate from acidic chloride media, *Analytical Sciences*, 19, 1499-1504.

Radu, A., Meir, A.J., Bakker, E., 2004, Dynamic diffusion model for tracing the realtime potential response of polymeric membrane Ion-selective electrodes, *Analytical Chemistry*, 74, 6402–6409.

Rajasimman, M., Sangeetha, R., Karthik, P., 2009, Statistical optimization of process parameters for the extraction of chromium(VI) from pharmaceutical wastewater by emulsion liquid membrane, *Chemical Engineering Journal*, 150, 275–279.

Riggs, J.A., Smith, B.D., 1997, Facilitated Transport of Small Carbohydrates through Plasticized Cellulose Triacetate Membranes Evidence for Fixed-Site Jumping Transport Mechanism, *Journal of the American Chemical Society*, 119, 2765-2766.

Rydberg, J., Musicas, C. and Chopin, G.R., Editors, 1992, Principles and Practices of Solvent Extraction, 2nd ed., *Marcel Dekker*, New York, pp. 511–537.

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.

Sakai, Y., Kadota, K., Hayashita, T., Cattrall, R.W., Kolev, S.D., 2010, The effect of the counter anion on the transport of thiourea in a PVC-based polymer inclusion membrane using Capriquat as carrier, *Journal of Membrane Science,* 346, 250–255.

Salazar, E., Inmaculada, O., Urtiaga, M., 1992, Equilibrium and kinetics of Cr(VI) extraction with Aliquat 336, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 31, 1516-1522.

Salt, Y., Dinçer, S., 2006, An option for special separation operations: membrane processes, *Journal of Engineering and Natural Sciences, Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, Sigma 2006/4.

Schlosser, S., Kertesz, R., Martak, J., 2005, Recovery and separation of organic acids by membrane-based solvent extraction and pertraction An overview with a case study on recovery of MPCA, *Separation and Purification Technology*, 41, 237–266.

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

Schow, A.J., Peterson, R.T., Lamb, J.D., 1996, Polymer inclusion membranes containing macrocyclic carriers for use in cation separations, *Journal of Membrane Science,* 111, 291–295.

Scindia, Y.M., Pandey, A.K., Reddy, A.V.R., 2005, Coupled-diffusion transport of Cr(VI) across anion-exchange membranes prepared by physical and chemical immobilization methods, *Journal of Membrane Science*, 249, 143-52.

Seader, J.D., Henley, E.J., 2006, Separation process principle, 2nd edition, *John Wiley &Sons, Inc*.

Sears, J.K., Darby, J.R., 1982, The Technology of Plasticizers, *John Wiley & Sons*, New York, 1174.

Selvi, K., Pattabhi, S., Kadirvelu, K., 2001, Removal of Cr(VI) from aqueous solution by adsorption onto activated carbon, *Bioresource Technology*, 80 (1), 87-89.

Sengupta, A.K., Subramonian, S., Clifford, D., 1988, More on mechanism and some important properties of chromate ion exchange, *Journal of Environmental Engineering*, 114, 137–153.

Sengupta, B., Bhakhar, M.S., Sengupta, R. ,2009, Extraction of zinc and copper–zinc mixtures from ammoniacal solutions into emulsion liquid membranes using LIX 84I, *Hydrometallurgy*, 99, 25–32.

Sirkar, K.K., 1992, Other new membrane processes. In: Ho WSW, Sirkar KK, Eds. Membrane Handbook, *Van Nostrand Reinhold,* New York, 904-908.

Sodaye, S., Suresh, G., Pandey, A.K., Goswami, A., 2007, Determination and theoretical evaluation of selectivity coefficients of monovalent anions in anion-exchange polymer inclusion membrane, *Journal of Membrane Science*, 295, 108–113.

Soni, V., Abildskov, J., Jonsson, G., Gani, R., 2009, A general model for membrane-based separation processes, *Computers and Chemical Engineering*, 33, 644–659.

Sperling, M, Xu, S., Welz, B., 1992, Determination of chromium (III) and chromium (VI) in water using flow injection on-line preconcentration with selective adsorption on activated alumina and flame atomic absorption spectrometric detection, *Analytical Chemistry*, 64 (24), 3101.

Sperling M., 2005, Encyclopedia of Analitical Science Second Edition, *Elsevier Academic Pres*, Vol. 2, pp. 113.

Stumm, W., Morgan, J.J., 1996, Aquatic Chemistry:An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters, *John Wiley & Sons, Inc*., New York, NY.

Sugiura, M., Kikkawa, M., Urita, S., 1987, Effect of plasticizer on carrier mediated transport of zinc ion through cellulose triacetate membranes, *Separation Science and Technology*, 22, 2263–2268.

Sugiura, M., Kikkawa, M., Urita, S., 1989, Carrier-mediated transport of rare earth ions through cellulose triacetate membranes, *Journal of Membrane Science*, 42, 47–55.

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

Tandon, R.K., Crisp, P.T., Ellis, J., Baker, R.S., 1984, Effect of pH on chromium(VI) species in solution, *Talanta*, 31(3), 227-228.

Tasaki, T., Oshima, T., Baba, Y., 2007, Selective extraction and transport of copper(II) with new alkylated pyridinecarboxylic acid derivatives, *Talanta*, 73: 387–393.

Tayeb, R., Fontas, C., Dhahbi, M., Tingry, S., Seta, P., 2005, Cd(II) transport across supported liquid membranes (SLM) and polymeric plasticized membranes (PPM) mediated by Lasalocid A, *Separation and Purification Technology*, 42 (2), 189–193.

Teramoto, M., Matsuyama, H., Yamashiro, T., Okamoto S., 1989, Separation of ethylene from ethane by a flowing liquid membrane using silver nitrate as a carrier, *Journal of Membrane Science*, 45 (1-2), 115-136.

Tetko, I.V., Tanchuk, V.Y. virtual computational chemistry laboratory, VCCLAB 2006, http://146.107.217.178/lab/alogps/start.html.

Tomalin C., 1997, The Pesticide Manual Incorporation The Agrochemical Handbook, *Corp Protection Council and the Royal Society of Chemistry*, Protection of Publication of British, 279.

Tor A., Arslan, G., Muslu, H., Celiktas, A., Cengeloglu, Y., Ersoz M., 2009, Facilitated transport of Cr(III) through polymer inclusion membrane with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid (DEHPA), *Journal of Membrane Science*, 329, 169–174.

Trejo, F.E.M., Miguelb, E.R.d.S., Gyves, J.d., 2009, Mercury(II) removal using polymer inclusion membranes containing Cyanex 471X, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 84, 1323–1330.

Tripathi, R., Pandey, A.K., Sodaye, S., Tomar, B.S., Manohar, S.B., Santra, S., Mahata, K., Singh, P., Kailas, S., 2003, Backscattering spectrometry studies on metal ion distribution in polymer inclusion membranes, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 211, 138–144.

Turan, N.A., Gürel, L., Altaş, L., Büyükgüngör, H., 2004, Emülsiyon Sıvı Membran Sistemi Organik Faz Bileşenlerinin Su Arıtımında KOİ Yüküne Etkisinin İncelenmesi, *9. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu*, 553-558.

Tüzün C., 1996, Organik Kimya, *Palme Yayın Dağıtım*, Ankara.

Uddin, M.S., Kathiresan, M., 2000, Extraction of metal ions by emulsion liquid membrane using bi-functional surfactant: equilibrium and kinetic studies, *Separation and Purification Technology*, 19, 3–9.

Ulewicz, M., Walkowiak, W., Gega, J., Pospiech, B., 2003, Zinc(II) selective removal from other transition metal ions by solvent extraction and transport through polymer inclusion membranes with D2EHPA, *ARS Sep. Acta*, 2, 47–55.

Ulewicz, M., Sadowska K. Biernat, Jan F., 2007, Selective transport of Pb(II) across polymer Inclusion membrane Using Imidazole Azocrown Ethers As Carriers, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 41, 133-143.

Van de Voorde, I., 2008, Studies of the complexation behaviour of transition metals applicable in membrane Technologies, Phthesis, *Faculteit Wetenschappen Vakgroep Anorganische & Fysische Chemie*.

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

Venkateswaran, P., Gopalakrishnan, A.N., Palanivelu, K., 2007, Di(2-ethylhexyl) phosphoric acid–coconut oil supported liquid membrane for the separation of copper ions from copper plating wastewater, *Journal of Environmental Sciences,* 19, 1446–1453.

Vögtle, F., 1993, Supramolecular Chemistry: An Introduction, *JohnWiley & Sons*, New York.

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

Walkowiak, W., Kozlowski, C.A., 2009, Macrocycle carriers for separation of metal ions in liquid membrane processes-a review, *Desalination*, 240, 186-197.

Wan, Y., Zhang, X., 2002, Swelling determination of W/O/W emulsion liquid membranes, *Journal of Membrane Science*, 196, 185–201.

Wang, L., Paimin, R., Cattrall, R.W., Wei, S., Kolev, S.D., 2000, The extraction of cadmium(II) and copper(II) from hydrochloric acid solutions using an Aliquat 336/PVC membranes, *Journal of Membrane Science,* 176 (1), 105–111.

Wang, J., Fu, C., Lin, T., Yu, L., Zhu, S., 2006, Preparation of chiral selective membranes for electrodialysis separation of racemic mixture, *Journal of Membrane Science*, 276 (1-2), 193-198.

Wieser, C., Dieleman, C.B., Matt, D., 1997, Calixarene and resorcinarene ligands in transition metal chemistry, *Coordination Chemistry Reviews,* 165, 93–161.

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

Wodzki, R., Nowaczyk, J., 2002, Propionic and acetic acid pertraction through a multimembrane hybrid system containing TOPO or TBP, *Separation and Purification Technology*, 26, 207-220.

Wool, R.P., 1993, Polymer entanglements, *Macromolecules*, 26 (7), 1564–1569.

Wu, H., Fang, X., Zhang, X., Jiang, Z., Li, B., Ma, X., 2008, Cellulose acetate–poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) blend membrane for pervaporation separation of methanol/MTBE mixtures, *Separation and Purification Technology*, 64, 183–191.

Yaftian, M.R., Burgard, M., Dieleman C.B., Matt, D., 1998, Rare-earth metal-ion separation using a supported liquid membrane mediated by a narrow rim phosphorylated calix[4]arene, *Journal of Membrane Science,* 144, 57–64.

Yang, Q., Chung, T-S., 2007, Modification of the commercial carrier in supported liquid membrane system to enhance lactic acid flux and to separate l,d-lactic acid enantiomers, *Journal of Membrane Science*, 294, 127–131.

Yoshihiro, K., Usami, J., Katsuta, S., Takeda, Y., 2003, Solvent extraction of permanganates (Na, K) by 18-crown-6 ether from water into 1,2-dichloroethane: elucidation of an extraction equilibrium based on component equilibria, *Talanta*, 59, 1213-1218.

Zhao, W., He, G., Zhang, L., Ju, J., Dou, H., Nie, F., Li, C., Liu, H., 2010, Effect of water in ionic liquid on the separation performance of supported ionic liquid membrane for CO_2/N_2, *Journal of Membrane Science*, 350, 279–285.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	**:**	Ahmet Özgür SAF
Uyruğu	**:**	T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi	**:**	Konya 26.03.1977
Telefon	**:**	505 357 84 76
Faks	**:**	0332 323 82 25
e-mail	**:**	aosaf42@gmail.com

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	**Muhittin Güzelkılınç Lisesi, Meram, Konya**	**1996**
Üniversite	:	**Selçuk Üniv. Eğitim Fakültesi, Meram, Konya**	**2001**
Yüksek Lisans	:	**Selçuk Üniv. Fen Bil.Enstitüsü, Selçulu, Konya**	**2005**
Doktora	:	**Selçuk Üniv. Fen Bil.Enstitüsü, Selçulu, Konya**	**2010**

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görevi**
2001-	**S.Ü. Ahmet Keleşoğlu Eğitim Fak.**	**Arş. Grv.**

UZMANLIK ALANI

YABANCI DİLLER: İngilizce

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

YAYINLAR:

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. (Yüksek Lisan Yayını)