



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DİETİLDİTİYOKARBAMET İLE MEMBRAN HAZIRLAMA VE METAL TAŞIMA İÇİN KULLANILMASI

Abdurrahman YILMAZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Haziran-2011
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

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.

Abdurrahman YILMAZ

Haziran 2011

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DİETİLDİTİYOKARBAMET İLE MEMBRAN HAZIRLAMA VE METAL TAŞIMA İÇİN KULLANILMASI

Abdurrahman YILMAZ

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yard.Doç.Dr. Gülşin ARSLAN

2011, 62 Sayfa

Jüri
Prof.Dr. Erol PEHLİVAN
Prof.Dr. Mustafa ERSÖZ
Yard.Doç.Dr. Gülşin ARSLAN

Bu çalışmada, Dietilditiyokarbamet ile polimer içeren membranların (PIM) hazırlanması ve metallerin seçimli taşınmasında kullanılması amaçlanmıştır. Hazırlanan PIM'ların yüzey karakterizasyonu; yüzey temas açılarının belirlenmesi suretiyle, atomik güç mikroskobu (AFM), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve infread spektroskopisi (FT-IR) ile yapıldı. İyon taşıma denemeleri için Zn(II) iyonu model iyon olarak seçilerek PIM analitik amaçlarla kullanılıp kullanılmayacağı ve çevre kirliliği açısından önem taşıyan Zn(II) iyonuna seçimli olup olmadığının araştırılmasında; besleme fazındaki Zn(II) konsantrasyonu, besleme fazı pH'sı, kaplama çözeltisindeki taşıyıcı (Dietilditiyokarbamet) konsantrasyonu, alıcı faz türü ve konsantrasyonunun etkisi incelenmek üzere taşıma denemeleri yapılacaktır. Elde edilen optimum parametreler kullanılarak; diğer metallere: Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) gibi metal iyonlarına karşı seçiciliği belirlenecektir.

Anahtar Kelimeler: Çinko, dietilditiyokarbamet, polimerik membranlar

ABSTRACT

MS THESIS

PREPARATION OF MEMBRANE WITH DIETHYLDITHIOCARBAMATE AND ITS USAGE FOR TRANSPORT OF METAL

Abdurrahman YILMAZ

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE IN CHEMISTRY

Advisor: Asst.Prof.Dr. Gülşin ARSLAN

2011, 62 Pages

Jury
Advisor Asst.Prof.Dr. Gülşin ARSLAN
Prof.Dr. Erol PEHLİVAN
Prof.Dr. Mustafa ERSÖZ

In this study, it was aimed to prepare polymer inclusion membranes (PIM) with dithiocarbamate and to use them in the selective transport of metals. Surface characterization of PIMs will be carried out by determination of atomic force microscopy (AFM), scanning electron microscopy (SEM), infrared spectroscopy (FTIR) and surface contact angles. In the research for whether the prepared membranes will be used for the aim of analytical studies or not and whether they are selective for Zn(II) ions which are important in terms of environmental pollution or not, transport experiments will be carried out to investigate the effect of the concentration of Zn(II) in feed phase, pH of feed, the concentration of carrying substance (dithiocarbamate) in coating solution, type and concentration of receiving phase. By using optimum parameters, removal of chromate ions from water samples and its selectivity against other toxic metal ions such as Cu(II), Ni(II) and Pb(II) will be determined.

Keywords: Dithiocarbamate, polymeric membranes, zinc

ÖNSÖZ

Bu tez kapsamında Dietilditiyokarbamet ile polimer içeren membranların hazırlanması ve iyon taşıma özelliklerinin incelenmesi hakkında genel bilgiler verilmiştir.

Yüksek lisans tez çalışmalarımın planlanması, yürütülmesi ve sonuçlandırılmasında yakın ilgi ve desteğini gördüğüm, bilgi ve deneyimlerini esirgemeyen danışmanım Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Yard.Doç.Dr. Gülşin ARSLAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans öğrenimim esnasında bana manevi yardımlarını esirgemeyen, yorumları ve eleştirileriyle bana destek veren Selçuk Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği Öğretim Üyesi Sayın Doç.Dr. Ali TOR'a teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca, Membran karakterizasyon çalışmalarında bana yardımcı olan Araş.Gör. Mustafa ÖZMEN'e, Yüksek Lisans Öğrencisi İsmail KIRDI'ya ve Şeyma ÇELİKBİLEK'e bana her zaman destek olan arkadaşlarıma teşekkür ederim. Ev arkadaşlarıma Anıl ÇIKIN ve Yusuf ERTEKİN'e sabırlarından dolayı teşekkür ederim.

Beni yetiştiren, hayatsal sürecimde maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen başta anneme ve kardeşlerime (8 kardeş) teşekkürü bir borç bilirim.

Abdurrahman YILMAZ
KONYA-2011

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**
ABSTRACT ..... **v**
ÖNSÖZ ..... **vi**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
KISALTMALAR ..... **ix**
1. GİRİŞ **1**
2. GENEL BİLGİLER **2**
2.1. Membranın Tanımı 2
2.2. Membranların Sınıflandırılması 2
2.3. Sıvı Membranlar 4
2.3.1. Sıvı Membran Hazırlama Teknikleri 5
2.3.1.1. Yığın Sıvı Membranlar 5
2.3.1.2. Destekli Sıvı Membranlar 6
2.3.1.3. Emülsiyon Sıvı Membranlar 7
2.4. Aktive Edilmiş Kompozit Membranlar 8
2.4.1. Kompozit Membran Hazırlama Teknikleri 8
2.4.1.1. Ara Yüzey Polimerizasyonu 9
2.4.1.2. Daldırarak Kaplama 10
2.4.1.3. Döndürerek Kaplama 12
2.4.1.4. Plazma Polimerizasyonu 12
2.4.1.5. Aşılama ile Kaplama 12
2.5. Polimer İçeren membranların (PIM) Hazırlanması 13
2.5.1. Polimer Destek Maddesi 14
2.5.2. Taşıyıcılar 14
2.5.2.1. Asidik Taşıyıcılar 16
2.5.2.2. Bazik Taşıyıcılar 16
2.5.2.3. Nötral Taşıyıcılar 17
2.6. Plastikleştiriciler 18
3. KAYNAK ARAŞTIRMASI **21**
4. MATERYAL VE METOT **26**
4.1. Kullanılan Cihazlar 26
4.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler 26

4.3. Metal Çözeltilerin Hazırlanması 30
4.4. Membran Hazırlama 30
4.4.1. PIM' ların hazırlanması 30
4.4.2. PIM'ların yüzey karakterizasyonu 30
4.4.3. Taşıma çalışmaları 31
5. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA 34
5.1. PIM'ların Hazırlanması 34
5.2. PIM'ların yüzey karakterizasyonu 34
5.3. Taşıma çalışmaları 38
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 47
5.1. Sonuçlar 47
5.2. Öneriler 47
KAYNAKLAR 49
ÖZGEÇMİŞ 53

KISALTMALAR

Kısaltmalar

NaDDTC	Sodyum dietilditiyokarbamet
D2EHPA	di(2-etilhekzil)fosforik asit
PIM	Polimer içeren membran
SLM	Destekli sıvı membran
ACM	Aktive edilmiş kompozit membran
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
ELM	Emülsiyon sıvı membran
2-NPOE	2-Nitrofenil oktileter
KCI	Potasyum klorür
CTA	Selüloz triasetet
Cyanex-272	di (2,4,4-tri metil pentil) fosfonik asit
LIX84-I	[5,8-dietil-7 hidroksi-6-dodesan oksim]
PVC	Polivinil klorür
CAP	Selüloz asetat propiyonat
BLM	Yığın sıvı membran
CAB	Selüloz asetat bütirat
AAS	Atomik absorpsiyon spektrometresi

1. GİRİŞ

Son yıllarda gelişen teknoloji ve artan nüfusla birlikte su ihtiyacına bağlı olarak sınırlı miktarda bulunan kaynakların tüketimi hızlanmış ve bu kaynakları kısmen de olsa geri kazanmak için konvansiyonel arıtım yöntemleri yetersiz kalmıştır. Ortaya çıkan kirliliğin yanı sıra doğal kaynaklarında hızlı bir şekilde sarf edilmesi gelecekte ortaya çıkabilecek çevre problemleridir. Bu yüzden hem ekonomik açıdan uygun olan hem de mevcut kaynakların tüketilmesine imkan vermeyecek sistemlerin geliştirilmesi gereklidir. Çevre koruma yasalarının getirdiği sınırlamaların giderek daralmasıyla birlikte ağır metallerin ve organik maddelerin ayrılması atık su üreticileri için de çok daha önemli bir hale gelmiştir ve ileri arıtım sistemleri olarak ele alınan membran yöntemlerin kullanımı önem kazanmaktadır. Membranlar günümüzde saflaştırma, konsantre hale getirme ve franksiyonlara ayırma gibi üç farklı amaç için sanayi ve arıtma teknolojilerinin bir çok kolunda yaygın bir kullanıma sahiptirler; polimerik, cam, metal ve sıvı meteryallerden hazırlanmaktadırlar. Membranlar kullanılarak yapılan ayırma işlemleri, destilasyon, adsorpsiyon, ekstraksiyon gibi geleneksel ayırma tekniklerine göre yüksek seçicilik, enerji tasarrufu ve modülerlik gibi birçok avantajlara sahiptir. Bu avantajlardan dolayı, membranlar her geçen gün yeni uygulama alanları bulmuştur. Bu çalışmada ticari iyonofor olarak Dietilditiyokarbamet ile polimer içeren membranların (PIM) hazırlanması ve su ortanımda metallerin seçimli taşınmasında kullanılması hedeflenmiştir. Çalışma sonuçlarının su ortamından metal uzaklaştırılması için yeni bir membran ortaya çıkacağı düşünülmektedir.

2. GENEL BİLGİLER

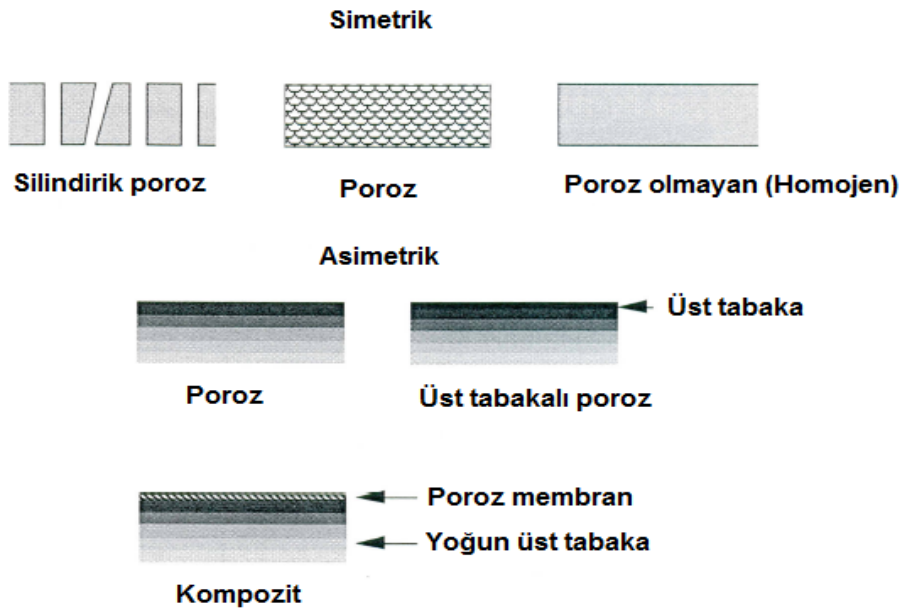
2.1. Membranın Tanımı

Membranın kesin tanımını vermek zor olmakla birlikte, genel bir tanım: İki faz arasındaki seçici bariyer olarak verilebilir. Seçici terimi membran veya membran prosesine has bir terimdir (Mulder,1996).

2.2. Membranların Sınıflandırılması

Bir membran ince veya kalın olabilir yapısı homojen veya heterojen olabilir. Ayrıca doğal veya sentetik, nötral veya belirli bir yük ile yüklenmiş halde bulunabilir. Membranların bu çok farklı özelliklerine rağmen en genel sınıflandırma, membranın doğal ya da sentetik olmasına göre yapılan sınıflandırmadır. Doğal membranlar, biyolojik membranlar olarak da adlandırılırlar. Sentetik membranlar ise kendi içerisinde organik (polimerik veya sıvı halde) ve inorganik (seramik, cam, metal) membranlar şeklinde alt sınıflara ayrılabilirler. Sentetik membranlar katı veya sıvı halde olacak şekilde tasarlanabilirler (Mulder, 1996).

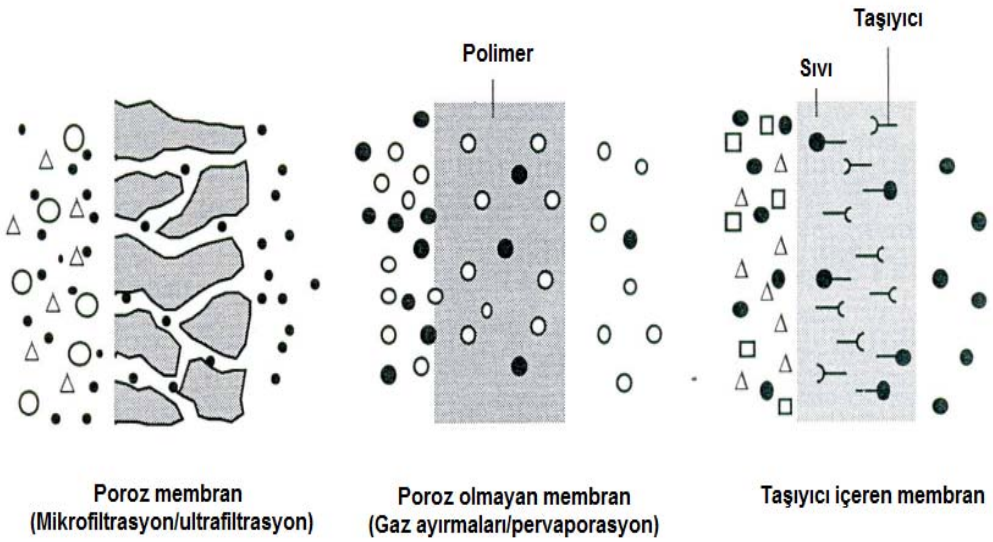
Bu sınıflandırmaya göre, katı haldeki sentetik membranlar simetrik ve asimetrik bir yapıya sahip olabilirler (Şekil 2.1.). Poroz veya poroz olmayan (homojen) yapıdaki simetrik membranların kalınlığı 10-20 μm arasında değişir ve kalınlık, kütle transferine karşı membranın direncini belirler. Kalınlık arttıkça, kütle transferi zorlaşır veya geçirgenlik azalır. Asimetrik membranler ise 50-100 μm kalınlığındaki poroz bir destek maddesi üzerine 0,1-0,5 μm kalınlığında daha yoğun bir üst tabakanın kaplanmasıyla elde edilirler. Bu tür membranlar, yoğun membranların yüksek seçiciliği ve poroz membranların yüksek seçiciliği avantajlarını bir arada sunan bir yapıya sahiptir. Asimetrik membranlarda, kütle transferini genellikle üstteki ince fakat yoğun olan tabaka belirler.



Şekil 2.1. Katı haldeki sentetik membranların yapılarına göre sınıflandırılması.

Asimetrik bir membran türü olan kompozit membranlar, alttaki poroz membran ile üstteki yoğun tabakanın farklı polimerik yapıya sahip olması halinde elde edilirler.

Farklı morfolojiye sahip membranların genel yapıları Şekil 2.2.'de gösterilmiştir. (Mulder, 1996). Poroz membranlar genellikle mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon işlemlerinde kullanılırken, poroz olmayan membranlar gaz ayırma ve pervaporasyon işlemleri için kullanılmaktadır.



Şekil 2.2. Farklı morfolojik yapılarına göre membranlar

Çeşitli inorganik maddeler (cam, seramik, metal gibi) poroz yapıdaki bir sentetik membranın oluşturulması için sinterleşme, iz oluşturma veya aşındırma ve liçing gibi teknikler kullanılabilmektedir. Organik bir polimerden poroz bir membran oluşturmak için faz dönüşüm polimerizasyonu veya kaplama gibi teknikler kullanılmaktadır. Sinterleşme, iz oluşturma–aşındırma ve liçing teknikleri ile yalnızca poroz bir yapı elde edilebilmektedir. Bu teknikler ile hazırlanan poroz membranlar, kompozit membran yapımında destek maddesi olarak da kullanılabilmektedir. Faz dönüşüm tekniği ile daha yoğun tabakalı membranlar hazırlanabilmektedir. Kaplama tekniğinde ise yine daha yoğun fakat ince yapılı bir membran tabakası elde edilmektedir. Kompozit membranların hazırlanmasında kullanılan poroz destek maddesi genellikle faz dönüşüm polimerizasyonu tekniği ile hazırlanmaktadır (Mulder,1996). Bunun yanın da, taşıyıcılı membran sistemleri de bulunmaktadır. Taşıyıcılı membran sistemleri genellikle, bir iyon veya molekülü seçici bir şekilde ayıran veya taşıyan aktif bir molekül ihtiva etmektedir. Bu taşıyıcılar genellikle bir organik çözücü içerisinde çözülerek bir destek membranına emdirilmesi şeklinde (destekli sıvı membran) veya polimerik katı bir membran yapısına eklenerek kullanılmaktadır. Desteklenmiş sıvı membranlarla karşılaşılan bu problemin çözümü için son yıllarda aktive edilmiş kompozit membranlar (ACM) hazırlanmaktadır.

2.3. Sıvı Membranlar

Sıvı membranlar, su ve atık suların arıtılmasında, değerli metallerin geri kazanımı ve zenginleştirilmesinde, ilaç ve biyoteknolojik üretim proseslerinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Naım ve Monir, 2002; Pal ve ark., 2002).

Sıvı membran proseslerinin en önemli avantajları arasında yüksek seçicilik (Franken, 1996), yüksek zenginleştirme (Breembroeke ve ark., 2000), ölçeklendirme kolaylığı (Tutkun ve Kumbasar, 1992), düşük yatırım ve işletme maliyeti (Draxler ve ark., 1998) sayılabilir. Sıvı membranlar, yığın sıvı membranlar (Bulk Liquid Membran, BLM), destekli sıvı membranlar (Supported Liquid Membrane, SLM) ve emülsiyon sıvı membranlar (Emulsiyon Liquid Membrane, ELM) olarak tasarlanabilmektedir (Ersoz, 2007).

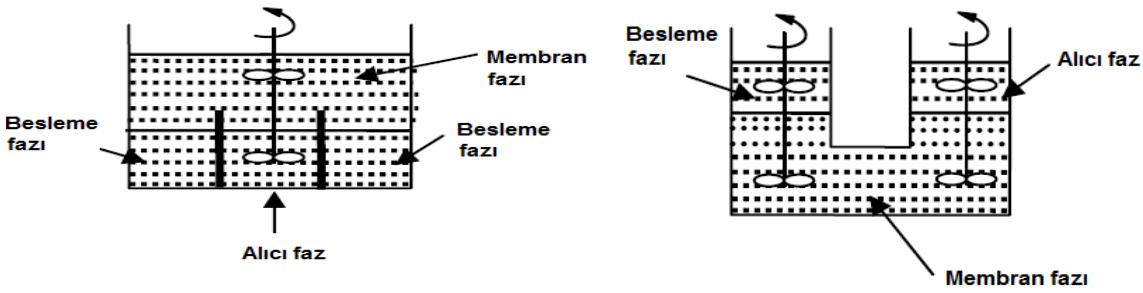
2.3.1. Sıvı Membran Hazırlama Teknikleri

Membranlar: Yığın sıvı membranlar (Bulk Liquid Membran, BLM), Destekli sıvı membranlar (Supported Liquid Membran, SLM), Emülsiyon sıvı membranlar (Emülsiyon Liquid Membran, ELM), Polimer içeren membranlae (Polymer Inclusion Membrane, PIM) Aktive edilmiş kompozit membranlar (Activated Composite Membrane, ACM) olarak tasarlanabilmektedir (Ersoz, 2007; Tor ve ark, 2009).

2.3.1.1. Yığın Sıvı Membranlar

Yığın sıvı membranlar, besleme ve alıcı fazların, bu fazlarla karışmayan üçüncü bir organik faz (membran) tarafından bölünmesiyle, toplam üç fazdan oluşmaktadır. Taşıma mekanizması genelllikle, besleme çözeltisindeki iyonun veya molekülün organik faz içerisindeki taşıyıcı ile ekstraksiyonu ve daha sonra ekstrakte edilen iyonun veya molekülün alıcı faz tarafından geri ekstraksiyonu prensibine dayanır. Besleme ve alıcı fazların ve organik fazların yoğunluklarına göre kullanılan yığın membran düzenekleri Şekil 2.3' te gösterilmiştir.

Yığın sıvı membranlarda fazla miktarda taşıyıcı ve çözücü kaybı olmamaktadır. Buna karşılık bu tür sıvı membranın kararlılığı oldukça düşüktür. Ayrıca, fazla miktarda çözücü ve taşıyıcı maddeye ihtiyaç duyulmaktadır. Bunun dışında, besleme fazı / membran ve membran / alıcı fazı ara yüzeylerinde gerçekleşen kütle transferi için kısıtlı bir yüzey alanının bulunması, taşıma işleminin çok düşük hızlarda gerçekleşmesine sebep olmaktadır (Gürel ve Büyükgüngör, 2006). Genellikle, yığın sıvı membran ile yapılan çalışmalar yalnızca labaratuvar ölçeğinde gerçekleşmektedir (Ersoz, 2007). Bu tür membranlar, alkali metal iyonlarının taşınmasında yaygın bir şekilde kullanılmasına rağmen (Izatt ve ark., 1984; Izatt ve ark, 1986), diğer metal iyonlarının ayrılmasında veya geri kazanımında daha az kullanılmıştır.



Şekil 2.3. Yığın sıvı membranların şematik gösterimi

2.3.1.2. Destekli Sıvı Membranlar

Ayırma işlemlerinde kullanılan destekli sıvı membranlar, mikro gözenekli hidrofobik membrana emdirilmiş organik çözücüden oluşmaktadır. Çözücü, ayırmak istenilen anyon ya da katyon ile kompleks oluşturabilen bir taşıyıcı bileşik ihtiva etmektedir. Organik çözücü, destek membranı ile temas ettirildiğinde mikrogözenekler kolayca ıslanır ve destekli sıvı membran hazırlanmış olur. Organik çözücü, besleme ve alıcı fazlarla karışmaz haldedir. Destekli sıvı membranın şematik görünümü Şekil 2.4.' de gösterilmiştir (Reyes-Aguılera ve ark., 2008).



Şekil 2.4. Destekli sıvı membranın şematik görünümü

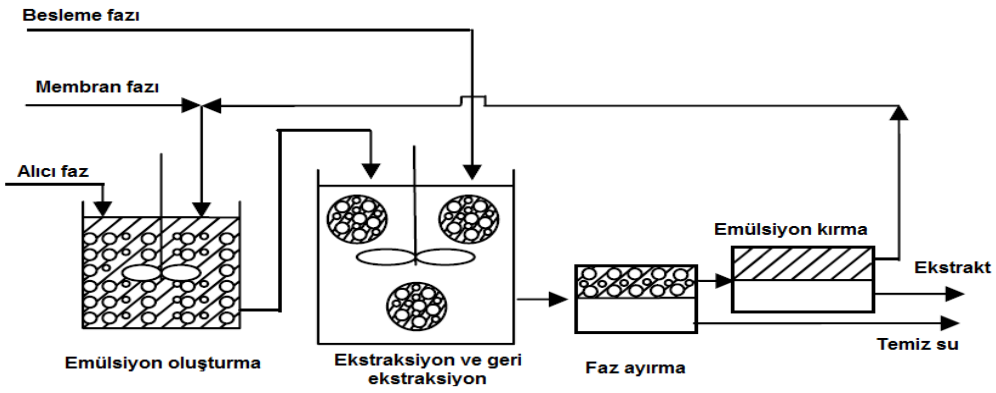
Destekli sıvı membranlar, yüksek seçicilik ve difüzyon hızı, düşük işletim maliyeti ve daha az enerji kullanımı gibi avantajlara sahiptirler. Bu tür membranlar çözelti ortamındaki metallerin geri kazanımında yaygın bir şekilde kullanılmışlardır. Membran gözeneklerindeki organik çözücünün zamanla azalması veya kaybolmasından

dolayı membranın kararlılığının azalması bu tür membranların en önemli dezavantajını oluşturmaktadır (Ersoz, 2007).

2.3.1.3. Emülsiyon Sıvı Membranlar

Emülsiyon sıvı membran ayırma sistemi üç fazdan oluşan bir prosesdir. Bu fazlar dış membran ve iç fazlardır. Dış faz (besleme faz) ekstrakte edilecek olan hedef iyon veya molekül içermektedir. Membran fazı, fiziksel olarak dış ve iç fazları ayırmakta olup emülsiyon stabilitesini korumak için bir yüzey aktif madde içermektedir.

Bir emülsiyon sıvı membran, birbirine karışmayan iki faz arasında (alıcı faz ve membran fazı) su-yağ emülsiyonu gibi stabil bir emülsiyon oluşturmak ve daha sonrasında bu hazırlanan emülsiyonu ekstraksiyon için karıştırma işlemiyle birlikte besleme fazına dağıtmak suretiyle hazırlanmaktadır (Lın ve ark., 1997; Okamoto ve ark., 2000; Bhowal ve Data, 2001). Emülsiyon sıvı membranlar özellikle su ortamındaki ağır metallerin ayrılmasında kullanılmaktadır. Taşıma işlemi, besleme fazından emülsiyon membran içindeki alıcı faza doğru gerçekleşir. Böylece, ekstraksiyon ve geri ekstraksiyon tek bir adımda ve kısa bir sürede gerçekleşmektedir.



Şekil 2.5. Emilsiyon sıvı membranın şematik gösterimi

Besleme fazı ayrıldıktan sonra, hedef iyon veya molekülün geri kazanımı için emülsiyonun kırılması (demülsifikasyon) işlemi gerçekleştirilir (Correıa ve ark., 2000). Böylece, emülsiyonu kırarak alıcı fazda konsantre edilen hedef iyon veya molekül geri kazanılabilmektedir. Emülsiyon sıvı membran sisteminin işleyişi Şekil 2.5.'te gösterilmiştir (Gürel ve Büyükgüngör, 2006). Buna karşılık, emülsiyonun kararlılığının

az olması ve alıcı fazın besleme fazına karışma riski bu membranın en önemli dezavantajını oluşturmaktadır (Chıha ve ark., 2006).

2.4. Aktive Edilmiş Kompozit Membranlar

Son yıllarda, polimer ilaveli membranların taşıma işleminde kullanımı destekli sıvı membranlara kıyasla daha fazla ilgi görmüştür. Bu membranların uzun süre kararlı halde kalması, taşımayı yüksek seçicilikte hızlı bir şekilde sağlaması, kullanım ve hazırlama kolaylığına sahip olması gibi avantajları vardır. Bu membranlar, bir plastikleştirici ve organik taşıyıcının polimer matriksi içinde homojen bir şekilde dağıtılmasıyla hazırlanmaktadır. Polimer ilaveli membranlar, metal iyonlarının ve küçük organik bileşiklerinin taşınmasında kullanılmıştır (Ersoz, 2007).

Destekli sıvı membranlardaki taşıyıcı-çözücü kaybını önlemek amacıyla aktive edilmiş kompozit membranlar (ACM) tasarlanmış ve üretilmiştir. ACM'ler, polimer kaplanmış bir destek membranın (kompozit membran) üzerine taşıyıcı molekülünün ara yüzey polimerizasyonu ile kaplanmasıyla hazırlanmaktadır. Başka bir ifade ile, bir taşıyıcı molekülü ara yüzey polimerizasyonu ile kompozit membran üzerine eklenirse, kompozit membran aktive edilmiş olur (Gumı ve ark., 2000). Bu membranların en önemli avantajları, taşıyıcı molekülünün uzun süre membran yapısında kararlı halde kalması, inorganik iyonların ve organik moleküllerin hızlı ve etkili bir şekilde ayrılmasını sağlamasıdır. ACM'ler, metal iyonlarının yanı sıra bazı organik moleküllerin özellikle aminoasitlerin ayrılmasında da kullanılmaktadır (Calzado ve ark., 2001; Paez-Hernandez ve ark., 2004).

2.4.1. Kompozit Membran Hazırlama Teknikleri

Kompozit membranlar, gözenekli alt tabaka ile desteklenmiş ince yoğun üst tabakadan oluşan ve asimetrik yapıda olan membranlardır. İki tabaka, farklı polimerik maddelerden meydana gelmektedir. Kompozit membranlar, kimyasal ve termel dayanıklılığa, geçirgenliğe ve seçiciliğe sahip olunabilmesi için uygun membran hazırlama teknikleri ile hazırlanabilmektedir. Bir destek membranı üzerine ince bir üst tabakanın kaplanması için çeşitli teknikler kullanılabilmektedir.

Bunlar:

i. Ara yüzey polimerizasyonu

ii. Daldırarak kaplama

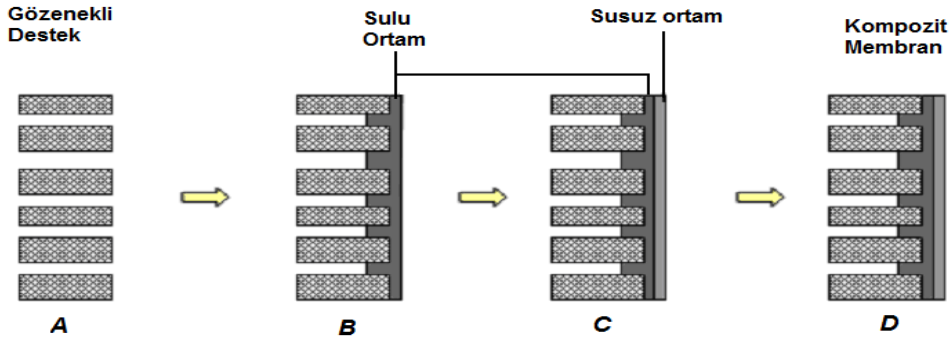
iii. Döndürerek kaplama

iv. Plazma polimerizasyonu aşılama ile kaplama tekniklerdir.

Daldırarak ve döndürerek kaplama dışındaki diğer tüm tekniklerde ince tabakalar, polimerizasyon reaksiyonları ile elde edilir (Mulder, 1996).

2.4.1.1. Ara Yüzey Polimerizasyonu

Ara yüzey polimerizasyonu gözenekli bir destek üzerine ince bir tabakanın kaplanmasını sağlayan bir tekniktir. Bu teknikte, Şekil 2.6.'da gösterildiği gibi, birbiri ile karışmayan iki çözücünün ara yüzeyinde iki reaktif monomer arasında polimerizasyon reaksiyonu meydana gelir. Genellikle, destek membranı (*A*), reaktif bir monomer ya da genellikle amin tipi ön polimer ihtiva eden sulu bir çözelti içerisine daldırılır (*B*). Daha sonra destek membranı çoğunlukla asit klorürden oluşan su ile karışmayan diğer reaktif monomerin bulunduğu ikinci banyoya daldırılır (*C*). Bu iki reaktif monomer (örneğin asit klorür ve amin) yoğun bir diğer polimerik üst tabakayı oluşturmak üzere birbirleri ile reaksiyona girerler (*D*). Genellikle ara yüzey reaksiyonunun tamamlanması ve suda çözünen monomer ya da ön polimerin çapraz bağlanması için ısıtma işlemi uygulanır. Ara yüzey polimerizasyonunun avantajı, polimerik üst tabaka yaklaşık 50 nm'lik bir kalınlığa ulaştıktan sonra monomerler arasındaki reaksiyonun kendiliğinden durmasıdır (Mulder, 1996).

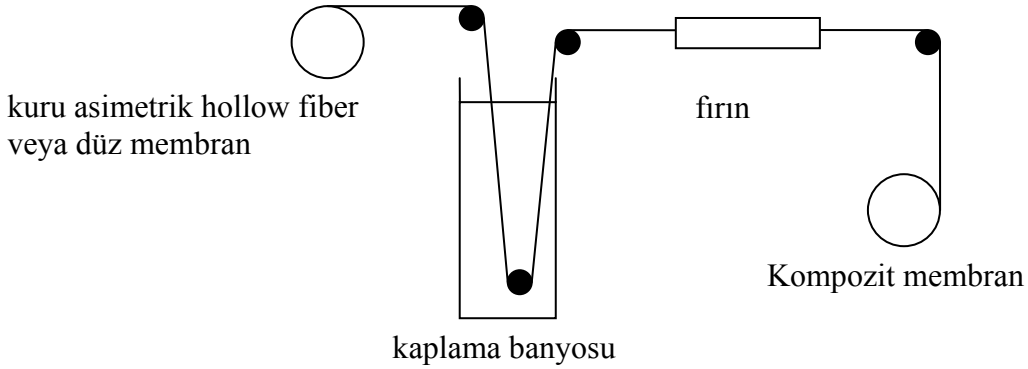


Şekil 2.6. Ara yüzey polimerizasyonu ile kompozit membran hazırlanmasının şematik gösterimi.

2.4.1.2. Daldırarak Kaplama

Daldırarak kaplama, çok ince fakat yoğun üst tabakalı kompozit membranların hazırlanması için çok elverişli ve kolay olan bir tekniktir. Bu teknikle hazırlanan membranlar, ters osmoz, gaz ayırma ve pervaporasyon işlemlerinde kullanılmaktadır. Bu tekniğin prensibi şematik olarak Şekil 2.7.'de gösterilmiştir.

Genellikle bu teknikte destek membranı, polimer, ön polimer veya monomer içeren kaplama çözeltisine daldırılır. Destek membran, kaplama maddesi ve çözücüyü içeren banyodan çıkarılınca ince bir çözelti tabakası membranın üzerinde kalır. Bu ince film daha sonra çözücünün buharlaştığı ve çapraz bağlanmanın meydana geldiği bir fırına konulur. Çapraz bağlanma sonucunda ince bir tabaka gözenekli alt tabakaya (destek membranı) sabitlenir. Çapraz bağlanma, çoğunlukla kaplanan tabakanın tek başına kimyasal ya da mekanik dayanıklılığa sahip olmaması durumunda gerekmektedir.

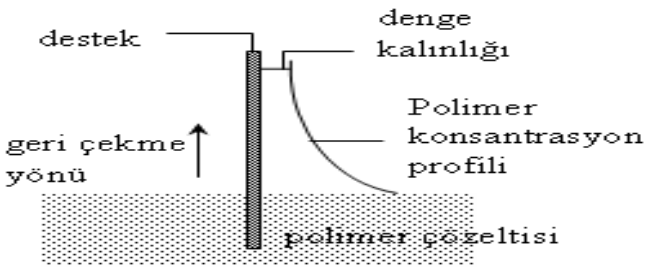


Şekil 2.7. Daldırarak kaplama ile kompozit membran hazırlanmasının şematik gösterimi.

Aşağıdaki şekilden de görülebileceği gibi yerçekimi kuvveti ve sürükleyici kuvvetin dengede olduğu çözeltiden destek membranının geri çekilmesinden sonra elde edilen denge (son) kaplama kalınlığı; viskozite, kapiler kuvvet ve eylemsizlik kuvveti gibi çeşitli kuvvetlerin etkisi ile oluşmaktadır. Kaplama tabakasının denge kalınlığı Navier-Stokes eşitliği ile tahmin edilebilir (Mulder, 1996).

$$h_\infty = \frac{2}{3}\sqrt{\frac{\eta v}{\rho g}}$$

Burada, h_∞ : kaplama denge kalınlığını, v: Kaplama hızını, ρ ise viskoziteyi ifade etmektedir.



Daldırarak kaplamadan sonra elde edilen membran yapısı.

2.4.1.3. Döndürerek Kaplama

Bu teknikte, membran destek maddesi döner kaplayıcı üzerine yerleştirilerek üzerine kaplama çözeltisi bırakılır. Döner kaplayıcı, belirli bir hızda ve sürede çalıştırılarak, kaplama çözeltisinin destek maddesi üzerine ince ve homojen şekilde dağılması sağlanır. Bu işlemden sonra destek maddesi suya daldırılarak faz dönüşüm polimerizasyonu gerçekleştirilir. Bu şekilde kaplama maddesi destek maddesi üzerine sabitlenerek kompozit membran elde edilir (MULDER, 1996).

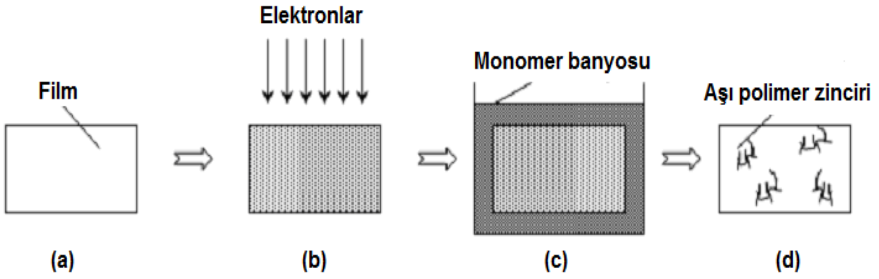
2.4.1.4. Plazma Polimerizasyonu

Gözenekli destek membranı üzerine çok ince yoğun bir tabakanın kaplanması için kullanılan tekniklerden bir diğeri de plazma polimerizasyonudur. Plazma, 10 MHz'e kadar yüksek frekanslarda elektriksel yük uygulanarak bir gazın iyonlaştırılması ile elde edilir. Gaz, bir reaktör girişinde iyonlaştırılır ve iyonların birbirleriyle çarpıştırılması sonucu radikaller oluşturulur. Sonuçta oluşan ürünün molekül ağırlığı yeteri kadar arttığında bir membran üzerine çöktürülerek plazma polimerizasyonu gerçekleştirilir. Bu teknikte, polimerizasyon süresi, vakum basıncı, gaz akışı, gaz basıncı ve frekansı, tabaka kalınlığını etkileyen başlıca faktörlerdir. Sonuçta oluşan polimerin yapısını kontrol etmek genellikle zordur ve çoğunlukla yüksek oranda çapraz bağlıdır (Mulder, 1996).

2.4.1.5. Aşılama ile Kaplama

Kompozit membran hazırlama tekniklerinin bir diğeri de aşılamadır. Bu metot, membranın tamamen değişik özellikte olmasına sağlayacak farklı grupların polimerin yapısına girmesine imkan sağlamaktadır. Bu tekniğin şematik gösterimi Şekil 2.8'de verilmiştir.

Polimer film (a), radikal oluşumunu sağlayan elektronlarla (≈ 200 keV) ışınlanır (b). Film, daha sonra monomerlerin filme difüzlendiği bir monomer banyosuna daldırılır (c). Polimerizasyon, polimerik tabanın radikal kısımlarında başlar ve aşı polimer ana polimere kovalent olarak bağlanarak kompozit membran elde edilir. Ayrıca, bu metot ile iyonik (hem asidik hem de bazik) ve nötral gruplar polimere bağlanarak ACM'ler de elde edilebilmektedir (Mulder, 1996).



Şekil 2.8. Işın yardımıyla aşılama yaparak kaplama tekniğinin şematik gösterimi

2.5. Polimer İçeren membranların (PIM) Hazırlanması

Genellikle, yığın sıvı membran ile yapılan çalışmalar yalnızca laboratuvar ölçeğinde gerçekleşmektedir (Ersoz, 2007). Bu tür membranlar, alkali metal iyonlarının taşınmasında yaygın bir şekilde kullanılmasına rağmen (Izatt ve ark., 1984; Izatt ve ark., 1986), diğer metal iyonlarının ayrılmasında veya geri kazanımında daha az kullanılmışlardır.

Sıvı membranlar, özellikle mikro gözeneklerinde çözücü ile birlikte bir taşıyıcı molekül içeren destekli sıvı membranlar ile yapılan ayırma veya taşıma işlemlerinde karşılaşılan en önemli problem, taşıma işlemi sırasında destek membranın yapısından çözücü ile birlikte taşıyıcının kaybolması yani destekli sıvı membranların kararlılığının oldukça az olmasıdır.

Bu problemi çözmek amacıyla, son yıllarda taşıyıcı molekülün bir polimer matriksinin bünyesine yerleştirilmesiyle elde edilen polimer içeren membranlar (PIM) kullanılmaya başlanmıştır. PIM'ların taşıma işleminde kullanımı destekli sıvı membranlara kıyasla uzun süre kararlı halde kalması, taşımayı yüksek seçicilikte hızlı bir şekilde sağlaması, kullanım ve hazırlama kolaylığına sahip olması gibi avantajları vardır. Bu membranlar, bir plastikleştirici ve organik taşıyıcının polimer matriksi içinde homojen bir şekilde dağıtılmasıyla hazırlanmaktadır. PIM'lar, metal iyonlarının ve küçük organik bileşiklerinin taşınmasında kullanılmıştır (Ersoz, 2007, Tor ve ark., 2009).

2.5.1. Polimer Destek Maddesi

Polimer destek maddesi membrana dayanıklılık sağlamada hayati bir öneme sahiptir. Membranın mekaniksel dayanıklılığı polimer ve diğer moleküler arasındaki kuvvetlerin bileşimi ile belirlenir. 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.

PIM araştırmalarının büyük bölümünde polivinil klorür (PVC) ve selüloz tri asetat (CTA) destek maddesi olarak kullanılmıştır. Ayrıca destek maddesi olarak selüloz asetat propiyonat (CAP) selüloz asetat bütirat (CAB) ve selüloz tri bütirat (CTB) gibi birkaç selüloz türevi ile çalışılmıştır. Ancak bunların çoğu uygulanabilirlik açısından yetersiz kalmıştır. PVC ve CTA dipol dipol etkileşimlerine katılma yeteneğine sahip polar gruplar içerirler. CTA sahip olduğu asetil gruplarıyla güçlü hidrojen bağları oluşturabilir. Diğer yandan CTA' tan daha az polar olan PVC'nin hidrojen bağı oluşturma kapasitesi yoktur. C-CI fonksiyonel gruplarına sahiptir ve kısmen polardır. PVC amorf yapılı ve oldukça küçük derecede kristal özelliği gösterirken CTA oldukça kristal yapılıdır. Hatta CTA çok az hidratasyon olabiliyorken, PVC hiç hidratasyon olmamaktadır. CTA polimerinin kristalli yapısı ve polaritesi hidrofobik polar olmayan taşıyıcıların yüksek konsantrasyonu ile uyumsuz hale gelebilmektedir. Örneğin CTA membranda yüksek crown eter konsantrasyonun da crown eterin membran içerisinde kristalimsi tabakasının oluşumu incelenmiştir. Sonuç olarak yüksek taşıyıcı konsantrasyonun da metal iyon transferi etkisiz olmuştur (Saf, 2010).

2.5.2. Taşıyıcılar

Çözücü eksraksiyonunda kullanılan asidik, bazik, nötral, makrosiklik ve makromoleküler taşıyıcı türlerinin tümü PIM de de çalışılmıştır .PIM üzerinde 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 trasportu 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 korumaktır. PIM ve SLM

deki transport olayı oldukça karışıktır ve hem taşıyıcının hem de taşınacak türün fizikokimyasal özelliklerinden oldukça fazla etkilenirken doner ve akseptor çözeltileri ile membran fazın kimyasal bileşiminden de az da olsa etkilenir. Bu fizikokimyasal özelliklerin önemi bazı araştırmalarda ortaya konulmuş olmasına rağmen 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 (Saf, 2010).

Taşıyıcılar fonksiyonel gruplara göre nötral asidik bazik, makrosiklik ve makromoleküler taşıyıcılar olmak üzere dört sınıfta incelenebilir. Asidik ve bazik taşıyıcılar geniş bir endüstriyel alanda yaygın olarak kullanılan taşıyıcılardır ve bu taşıyıcılar geniş bir endüstriyel alanda çoğu hidrometalurjik uygulamalarda yaygın olarak kullanılmıştır. Ayrıca makrosiklik ve makromoleküler bileşikler host-guest kompleksleşme davranışları sonucunda çok iyi seçicilik gösterdikleri için PIM araştırmacıların ilgisini çekmiştir.

Deneysel verilerin eksikliğinden dolayı şu anda taşıyıcıların özellikleri ile ve transport etkinlikleri sistematik olarak ilişkilendirilemese de bazı önemli bilgiler elde edilmiştir. Örneğin düşük bazlık sabitine sahip bazik taşıyıcılar düşük seçicilik gösterirken yüksek trasport hızına sahip olmaktadırlar. Farklı türdeki taşıyıcılar farklı kompleksleşme mekanizmalarına sahip olmalarından dolayı oldukça farklı transport etkinliği gösterir.

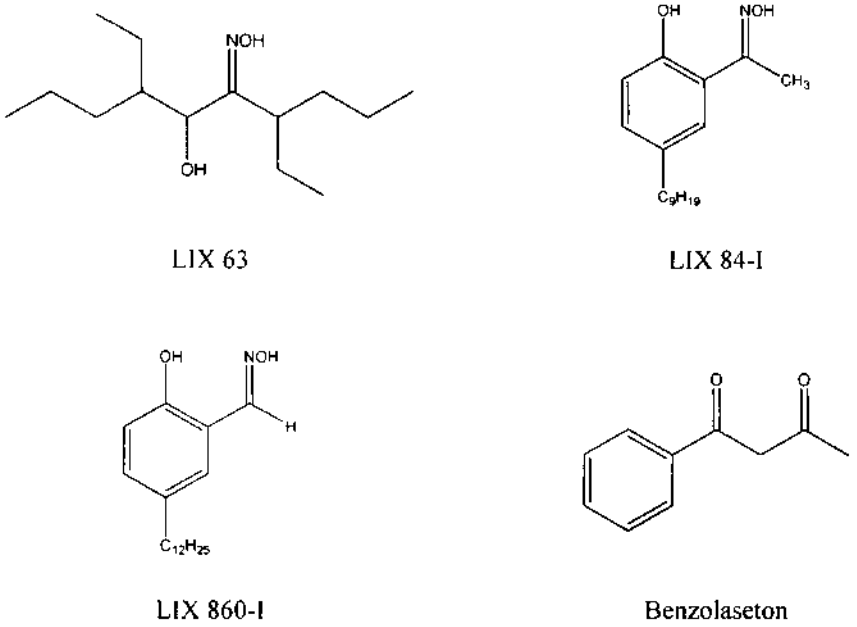
Taşıyıcının yapısı ve kompleksleşme ile transport işlemlerinde meydana gelen kimyasal değişiklikler membran seçiciliğini belirleyen en önemli faktörlerdir. Taşıyıcıın yapısı özel bir seçicilik sağlaması için uygun hale getirilebilir.

Asidik taşıyıcıların seçiciliği oldukça düşüktür ve genel olarak pH ile kontrol edilir. Tam tersine bazı bazı şelat taşıyıcılar metal iyonlarıyla spesifik ve konformasyonal etkileşimlerden dolayı çok daha iyi bir seçicilik gösterebilmektedir. Taşıyıcı olarak şelatlaştırıcıların kullanıldığı PIM' ler de diğer metal iyonlarının akısı neredeyse sıfır iken hedef metal iyonlarının seçimli bir şekilde transport edildiği görülmektedir (Saf, 2010).

2.5.2.1. 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 adlandırılır. Şelatlaştırıcılara örnek verecek olursak 5,8-dietil-7-hidroksi-6-dodesan oksim (LIX 84-I), benzolaseton(beta–diketonlar) verilebilir (Şekil 2.9.).

Şelatlaştırıcı taşıyanlara oranla daha az seçici olan fosfoalkil bileşikleri hem ucuz hem de organik çözücülerde daha iyi çözünebilen asidik taşıyıcılardır. Bunların yapı olarak nötral taşıyıcılara benzemelerine rağmen özellik olarak şelatlaştırıcı taşıyıcılara benzemektedirler. Örnek olarak di(2-etilhekzil) fosforikasit (D2EHPA), di(2,4,4-tri metil pentil)fosfinik asit (Cyanex-272) verilebilir.

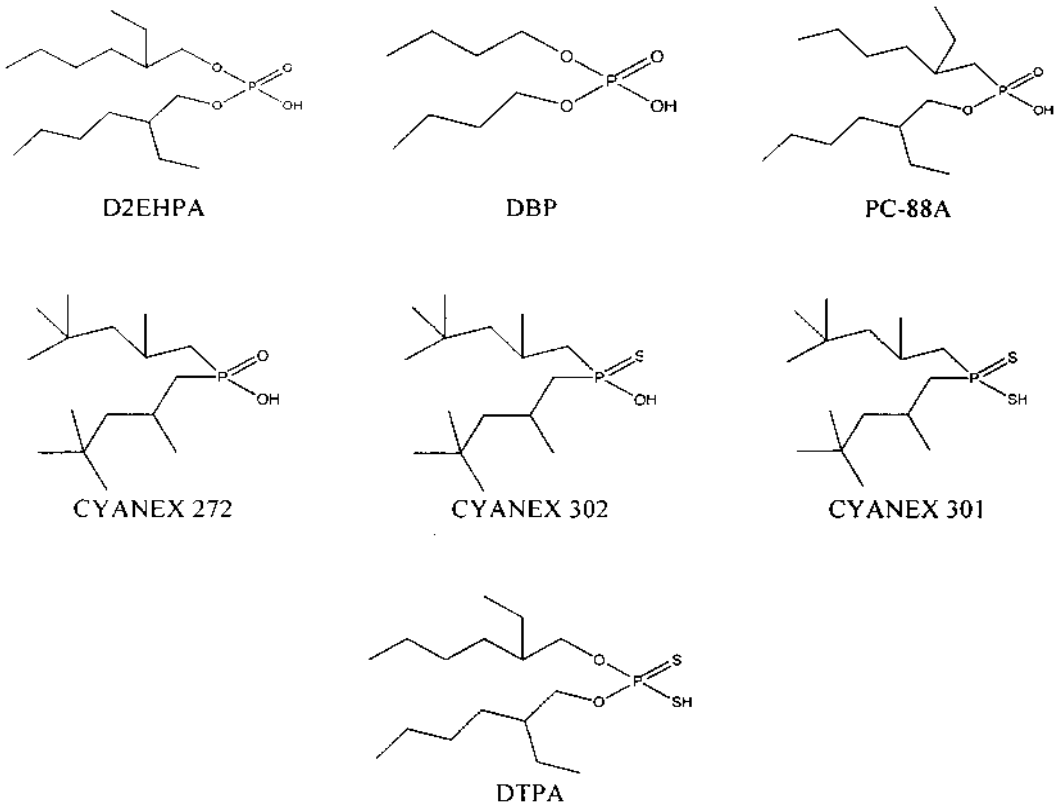


Şekil 2.9. Şelatlaştırıcı taşıyıcı moleküllerinin yapıları (Van de Voorde, 2008)

2.5.2.2. Bazik Taşıyıcılar

Bazik taşıyıcılar tri-n-oktilamin (TOA) gibi yüksek molekül kütleli aminleri içeririler 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 karbonlu zincirine sahip alkil grubu içeren Alamin 336 ve TOA gibi tersiyer aminler ya da 8-10 karbon zincirine sahip alkil grubu içeren Aliqulat 336 (TOMAC olarak gösterilen) gibi kuarterner amonyum bileşikleri örnek olarak verilebilir.



Şekil 2.10. Fosfoalkil bileşiklerinin yapısı (Van de Voorde, 2008)

2.5.2.3. Nötral Taşıyıcılar

Nötral taşıyıcılar genellikle yüksüz metal komplekslerini ya da membran faz içerisindeki elektiriksel nötralliği koruyabilmek için hem katyonları hem de anyonları birlikte transport ederler. 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 katon-taşıyıcı-anyon kompleksi şeklinde taşınır.

Kompleksleşmeye katılan anyon türü transport hızı, seçicilik ve transport etkinliğinin belirlenmesinde oldukça önemlidir (Saf, 2010).

2.6. Plastikleştiriciler

Plastikleştirici kullanmadan sadece polimer destek maddesi ile hazırlanan membran ince film şeklinde esnek olmayan sert bir yapıdadır. Polimer destek maddesi içerisinden madde geçişi için uygun değildir. Membranın yumuşaklığını, esnekliğini ve metal türlerini 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 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 arasındaki kuvvetleri azaltıp polimer zincirleri arasındaki uzaklığı arttırır ve moleküller arası kuvvetlerin gücünü azaltır (Sears ve Darby,1982; Saf, 2010).

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.

Plastikleştiriciler bir kaç polar gruba sahip olan veya yüksek çözünürlüğe sahip hidrofobik alkil zinciri içeren organik bileşiklerdir. Plastikleştirici molekülünün polar ve apolar kısımları arasındaki denge oldukça önemlidir. Alkil zincirinin uzunluğunun artmasıyla plastikleştiricinin polar özelliklerinin azaldığı daha hidrofobik bir yapı elde edilir. Polar grupların sayısındaki artış ise vizkoziteyi azaltarak plastikleşticinin 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 plastikleştirici etkisi göstererek membranı daha sert ve daha kırılgan yapmaktadır. Yüksek plastikleştirici konsantrasyonunda ise plastikleştirici membran / sıvı faz ara yüzeyine sızar ve membran

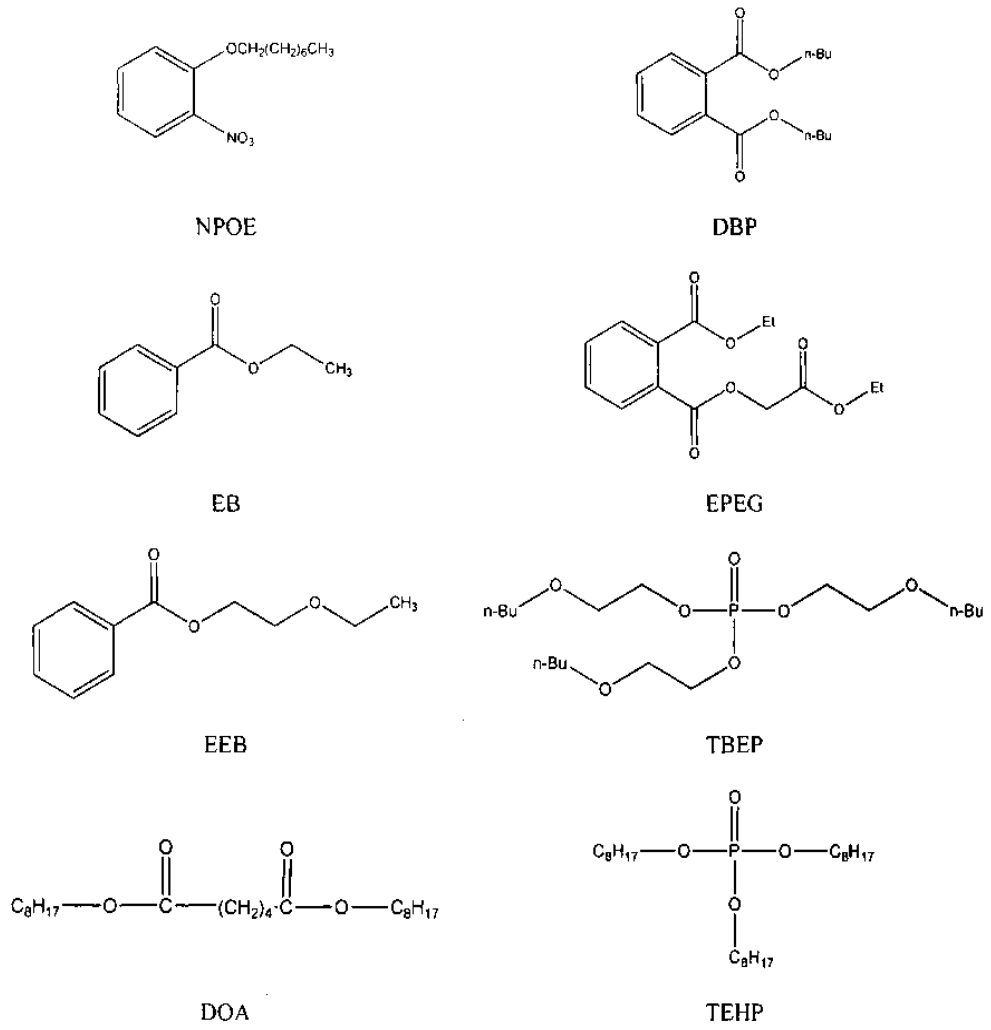
yüzeyinde bir film oluşturarak metal iyonlarının transportuna karşı bir engel oluşturur. Plastikleştirici konsantrasyonununda maksimum metal iyon akısı elde edildiği ve daha sonra akının azalmaya başladığı görülmektedir.

PIM çalışmalarında kullanılan plastikleştiricilerin bir başka önemli özelliği de viskozitedir. Membrandaki çözünmüş taşıyıcı konsantrasyonunun artması membranın viskozitesini etkilemektedir. Artan taşıyıcı konsantrasyonu viskoziteyi artıracağından, difüzyon sabiti ve buna bağlı olarak da akı azalır.

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.

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 (Şekil 2.11.). Dielektrik sabiti ve polaritesi bis(2-etilheksil) adipat'a göre daha yüksek olan o-nitrofenil pentil eterdeki transport hızının daha yüksek olduğu belirlenmiştir (Saf, 2010).

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 sistemlerin de dipol momenti büyük olan çözücüler tercih edilmektedir.



Şekil 2.11. PIM de yaygın olarak kullanılan plastikleştiriciler (Nghiem ve ark., 2006; Fontas ve ark., 2007)

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Mulder, (1996), Membranın en genel tanımı: İki faz arasındaki seçici bariyer olarak verilebilir. Gürel ve Büyükgüngör, (2006), Membranların belirli maddeler için seçicilik göstermesi yapay membranların kullanılabilirliği konusunun gündeme gelmesine sebep olmuştur. Sıvı membranlar, su ve atık suların arıtılmasında, değerli metallerin geri kazanımı ve zenginleştirilmesinde, ilaç ve biyoteknolojik üretim proseslerinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Naım ve Monir, 2002; Pal ve ark.,2002). Sıvı membran proseslerinin en önemli avantajları arasında yüksek seçicilik (Franken, 1996) yüksek zenginleştirme (Breembroek ve ark.,2000), ölçeklendirme kolaylığı (Tutkun ve Kumbasar, 1992), düşük yatırım ve işletme maliyeti (Draxler ve ark., 1988) sayılabilir. Sıvı membranlar, yığın sıvı membranlar (Bulk Liquid Membran, BLM), destekli sıvı membranlar (Supported Liquid Membrane, SLM), emülsiyon sıvı membranlar (Emulsion Liquid Membrane, ELM), polimer içeren membranlar (Polymer Inclusion Membrane, PIM) ve aktive edilmiş kompozit membranlar (Activated Composite Membrane, ACM) olarak tasarlanabilmektedir (Ersoz, 2007).

Ersöz, 2007; Tor ve ark., (2009), yığın sıvı membranla yapılan çalışmalar yalnızca laboratuar ölçeğinde gerçekleşmektedir. Bu tür membranlar, alkali metal iyonlarının taşınmasında yaygın bir şekilde kullanılmasına rağmen (Izatt ve ark., 1984; Izatt ve ark., 1986), diğer metal iyonlarını ayrılmasında veya geri kazanımında daha az kullanılmışlardır. Sıvı membranlar, özellikle mikro gözeneklerinde çözücü ile birlikte bir taşıyıcı molekül içeren destekli sıvı membranlar, ile yapılan ayırma veya taşıma işlemlerinde karşılaşılan en önemli problem, taşıma işlemi sırasında destek membranın yapısından çözücü ile birlikte taşıyıcını kaybolması yani destekli sıvı membranların kararlılığının oldukça az olmasıdır. Bu problemi çözmek amacıyla, son yıllarda taşıyıcı molekülün bir polimer matriksinin bünyesine yerleştirilmesiyle elde edilen polimer içeren membranlar (PIM) kullanılmaya başlanmıştır. PIM'ların taşıma işleminde kullanımı destekli sıvı membranlara kıyasla uzun süre kararlı halde kalması, taşımayı yüksek seçicilikte hızlı bir şekilde sağlaması, kullanım ve hazırlama kolaylığına sahip olması gibi avantajları vardır. Bu membranlar, bir plastikleştirici ve organik taşıyıcının polimer matriksi içinde homojen bir şekilde dağıtılmasıyla hazırlanmaktadır. PIM'lar, metal iyonlarının ve küçük organik bileşiklerinin taşınmasında kullanılmıştır.

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 HC1 konsantrasyonunun etkisini incelemişlerdir. Aynı deneysel şartlar altında PIM, SLM ve ACM ile gerçekleştirilen deneylerde en yüksek Cr(III) akısının SLM'de olduğunu gözlemlemişlerdir.

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.

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 nıembranın homojenlik, esneklik ve sağlamlık üzerine etkilerini araştırmışlardır. Deney sonunda protonlanmış Alamın, 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.

Kozlovvska 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 akışındaki 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.

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.

Gyves ve ark., (2006), Destek maddesi olarak CTA, plastikleştirici olarak tris(2-n-bütoksietil) fosfat, katkı maddesi olarak etanol ve taşıyıcı olarak LIX 84-Fin 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 çalışmalarım gerçekleştirmişlerdir. Ayrıca 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.

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 kaynaklandığım belirtmişlerdir. Ayrıca kullanılan plastikleştiriciye bağlı olarak membramn lipofilisitesinin iyonların transportunu etkilediğini belirterek iyonik geçirgenliğin uygun plastikleştiricinin seçilmesi ile artırılabileceğini ve plastikleştirici türünün transport için oldukça önemli olduğunu söylemişlerdir.

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.

Kebiche-Senhadji ve ark., (2008), taşıyıcı olarak D2EHPA ve Aliquat 336 kullanarak sulu ortamda M^{2+} katyonu ve MCls ile MCU2" anyonları şeklinde bulunabilen Cd(II), Pb(II) ve Zn(II) metallerinin kolaylaştırılmış transportunu araştırmışlardır. Asidik özellik gösteren D2EHPA'nm metalleri M^{2+} katyonları şeklinde taşıdığı, bazik özellik gösteren Aliquat 336'mn metalleri MCla" ile MCU2' kompleksleri şeklinde taşıdığını söylemişlerdir. Ayrıca elde ettikleri membranı FTIR ile karakterize ederek, kararlılık çalışmasını gerçekleştirmişlerdir.

Kozlovvski 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.

Cesur, (2007), kurşun yüklü dietilditiyokarbamet ($Pb(DDTC)_2$) ile sulu çözeltilerden Cu(II) nin seçimli ekstraksiyonu için yeni bir katı faz ekstraksiyon metodu geliştirilmiştir. Bu metot sulu çözeltideki Cu(II) iyonlarının katı fazdaki Pb(II) iyonları ile yer değiştirmesine dayanır. Oluşan katı fazdaki $Cu(DDTC)_2$ kloroform içinde çözülerek 435 nm de spektrofotometrik olarak tesbit edilmiştir. Çeşitli tuzların interferanz etkisi araştırılmıştır. Bu metot ile çeşitli alaşımlar ve su örnekleri içindeki Cu(II) nin tesbiti yapılmıştır.

Chen ve ark., (1997), dimetilditiyokarbamet üzerinde tutturulmuş Cu(II) kullanılarak alevli atomik absorbsiyon spektrofotometrik cihazında Nikel, Kurşun ve Kadmiyum metallerinin kararlılıkları için bu çöktürme-konsantrasyon enjeksiyonu geliştirilmiştir. Sulu numunede 120 μg mL^{-1}, Cu(II) ve asit olarak 0,5 M HCI, %2' lik DDTC çözeltisi T konnekterde karıştırılarak akışa ters olarak verilir. T konektöründe tutulan tür ve atık su izobütil metil keton nebülazöre direkt olarak püskürtülür. Zenginleştirme faktörü 30 saniyelik yükleme periyotlarında 26, 45 ve 22 sırasıyla kadmiyum, kurşun ve nikel içindir. Bu metot kadmiyum, kurşun, nikel metalleri için çeşitli su örnekleri ve toprak örneklerinde başarıyla uygulanmıştır.

Charlier ve ark., (2006), biyolojik uyumluluk ve yüksek tutunma etkinliği ile ditiyokarbamet üzerine demir şelatlarını bağlamak için döndürülerek kaplama tekniği kullanılmıştır. Yağ asitleri üzerine lesitin ve lesitin içeren kompleksi hidroksipropil-siklodekstirin üzerindeki kararlılığı araştırılmıştır.

Blais ve ark.,(2008), 21. yüzyılın sonlarında, çevreyi korumak için yüzey ve yer altı sularının toksik metaller ile sürekli kirlenmesini önlemek zorundadırlar. Sulu ekosistemler içinde Ag, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, TI, ve Zn gibi metaller kontrol edilmezse insan ve hayvan sağlığını tehdit eden ciddi tehlikeler oluşturabilmektedir. Son on yıl süre zarfında metaller ile suların arıtılmasında çeşitli metotlar önerilmiştir. Ancak, endüstriyel skalada metallerin çöktürme tekniğinde en uygun şartların maliyetin düşük, performansın yüksek ve basit olmasını hedefleriz. Metal kirliliklerinin bireysel karakteristikleriyle ilgisi tartışıldığı kadar onların çeşitli çöktürme tekniklerine karşı davranışları da karşılaştırılmalıdır

Kebiche-Sendhadji ve ark., (2008); Tor ve ark., (2009); özellikle günümüzde doğal kaynakların hızlı bir şekilde tüketilmesi ve alıcı ortamlara kirletici olarak deşarj edilmeleri gelecek için büyük bir tehdit oluşturmaktadır. Sıvı membranlar spesifik türlerin su ortamından uzaklaştırılması, değerli olanlarının geri kazanılması amacıyla kullanılan ve oldukça yüksek verimler sunan arıtım teknolojileridir. Bu tehdidin bu sistemler (PIM) ile çözümü oldukça yerinde olacaktır. Daha önce yaptığımız çalışmalar da DEHPA ve Cyanex-923 gibi ticari olarak kullanılan taşıyıcılar ile PIM hazırlamanın etkinliği görülmüştür.

4. MATERYAL VE METOT

4.1. Kullanılan Cihazlar

Tez çalışması süresince kullanılan cihazlar ve kullanım amaçları Çizelge 4.1' de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Kullanılan cihazlar ve kullanım amacı

Adı / Modeli	Kullanım Amacı
Contra AA 300 alevli atomik absorpsiyon spektrometresi / Analytic Jena	Metallerin tayin edilmesi amacıyla kullanılmıştır.
Isıtıcılı manyetik karıştırıcı/WiseStir	Çözelti hazırlama ve pH ayarlama sırasında karıştırma amaçlı kullanılmıştır.
pH metre / Thermo Orion 420A+ marka cam elektrot	Deneylerde kullanılan çözeltinin pH ölçümleri için kullanılmıştır.
Deiyonize ultra-saf su cihazı / Millipore	Hazırlanan tüm çözeltiler için kullanılmıştır.
Analitik terazi / ANT marka	Tartımlar 0,0001 g duyarlıktaki analitik terazide yapılmıştır.
Mikropipet / Brand marka	100-1000 µL ve 10-100 µL ayarlanabilen mikropipetler, çözelti hazırlama ve aktarma işlemlerinde kullanılmıştır.
Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) / Veeco diCaliber	AFM ile membranların yüzey yapıları görüntülenmiştir.
Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) / ZEISS EVO-LS10 (ZEISS)	SEM ile membranların yüzey yapıları görüntülenmiştir.
Infread Spektroskopi / Perkin Elmer 100 FT-IR, ATR	FT-IR ile membranların yüzey yapıları belirlenmiştir.
Yüzey temas açısı / CAM 200(KSV Instrument)	Membranların hidrofilik bir yüzeye sahip olup olmadıkları tespit etmek için kullanılmıştır.

4.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

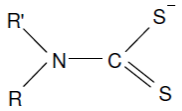
PIM yapımında çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan kimyasal maddeler Çizelge 4.2' de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

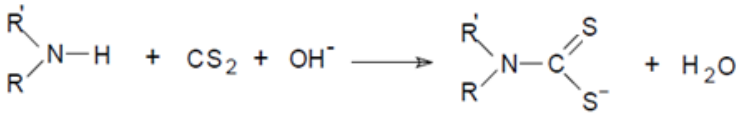
Kullanılan Kimyasal Maddeler	Temin Edildiği Firma	Saflık Derecesi
Sodyum dietilditiyokarbamet trihidrat ($C_5H_{10}NNaS_2$)	Merck	Pure
Sodyum klorür (NaCl)	Merck	Pure
Sodyum hidroksit (NaOH)	Merck	Pellets pure
Selüloz triasetat (CTA)	Merck	Pure
Çinko nitrat tetrahidrat ($ZnNO_3$ $4H_2O$)	Merck	Pure
2-nitrofenil oktil eter ($C_{11}H_{15}NO_3$)	Fluka	Selectophore
Hidro klorik asit (HCl)	Merck	Pure
Diklormetan	Merck	Pure
Kurşun nitrat ($Pb(NO_3)_2$)	Merck	Pure
Bakır (II) nitrat trihidrat ($Cu(NO_3)_2.3H_2O$)	Merck	Pure
Nikel nitrat hekzahidrat ($Ni(NO_3)_2.6H_2O$)	Merck	Pure

4.2.1. Ditiyokarbamatlar Hakkında Genel Bilgiler

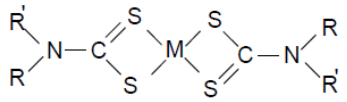
Eser metallerin zenginleştirilmesi ve ayrılmasında geniş ölçüde kullanılan ve analitik uygulamalar için önemli bir reaktif olan ditiyokarbamatlar;



genel formülü ile gösterilir ve alkali ortamda sekonder aminler ve karbondisülfürün etkileştirilmesi sonucu elde edilirler.



Ditiyokarbamatlar, organo-sülfür bileşikleri olup bu alanda ilk kimyasal bileşik sınıfı olarak keşfedilmiştir. Sahip oldukları iki adet elektron çifti vericisi (donör) kükürt atomu sayesinde pek çok sayıda metal ile kararlı kompleks bileşikler oluştururlar. Ditiyokarbamatların metallerle suda çözünmeyen fakat organik çözücülerde çözünebilen kompleksler oluşturması ve metal-ditiyokarbamatların karakteristik renklere sahip olmaları, organik çözücülerdeki absorbsiyon spektrumlarının ölçülmesine dayanan metal tayin yöntemlerinin geliştirilmesi sonucunu doğurmuştur. Bu kompleks bileşikleri M(DTC)n genel formülü ile gösterilir. Buradaki n metalin yükseltgenme basamağını ifade eder. Cu, Ni, Co, Zn, Hg gibi metallerle ditiyokarbamatların oluşturdukları komplekslerin yapısı aşağıdaki şekilde gösterilir (Aksu, 2005; Sungur Çay, 2006):



Azot üzerinde bulunan R ve R' ile gösterilen gruplar metil, etil, propil, butil, izobutil, hidroksietil, benzil, fenil, piperidin, morfolin vs. gibi gruplar olup metal kükürt bağında önemli bir değişiklik yapmazlar fakat komplekslerin analitik özelliklerini tayin ederler. Ditiyokarbamatlar suda veya organik çözücülerde az çözünür sülfürlü bileşikler oluşturmak üzere metal iyonları ile reaksiyona girerler. Sulu çözeltide yavaşça parçalanırken, asidik çözeltide hızla parçalanırlar. Alkali ve toprak alkali metallerle etkileşmemeleri, çoğu ağır metallerle oluşturdukları koordinasyon bileşiklerinin kararlı olması, bazı metaller için seçici olması gibi avantajların yanı sıra; sulu çözeltide kararsız olması, asitli çözeltilerde çabuk bozulması dezavantajıdır. Metal iyonu ile organik bileşikler arasında şelat bileşikleri oluşur. Oluşan şelat kompleksler nötral veya yüklü olabilir. Şelatlardaki fonksiyonel gruplar asidik veya bazik olabilir. Asidik gruplar metal ile kovalent bağ oluşturur. Şelatlaştırıcı reaktifler, metal iyonları için çöktürme, özütleme veya iyonik maskeleyici olarak kullanılabilirler. Çinko, nikel, bakır ve talyum için M – S bağları genelde M – O bağlarından daha kuvvetlidir. S içeren reaktiflerle oluşan komplekstеki metal iyonları, düşük koordinasyon sayısına sahiptir. Çünkü onların özütlemesi organik fazın bileşiminden bağımsızdır. O, O ve O, N ligandları ile oluşan komplekslerde yüksek koordinasyon sayısı beklenir. Ditiyokarbamatlar (Aksu, 2005; Sungur Çay, 2006; Weissmahr ve ark., 1998; Chermette ve ark., 1997), e^- verici sülfür atomları içeren bileşiklerdir.

Metal iyonlarının ditiyokarbamatlarla olan kararlılıkları aşağıdaki sırada azalır: Hg > Pd > Ag > Co > Cu > Ni, Bi > Pb > Cd > Zn > In > Fe (III) > Mn Ditiyokarbamat bileşikleri analitik kimyada eser elementlerin ekstraksiyon teknigi ile zenginleştirilmesi işlemlerinde kullanılması yanında tarımda, meyve ağaçlarında, tohumlarda ve sebzelerde mantar öldürücü olarak ve zararlılarla mücadelede, kemirgenlerin uzaklaştırılmasında, sanayide yağlarda ve lastik üretiminde katkı maddesi olarak kullanılır. En çok dimetilditiyokarbamatın çinko (Ziram), demir (Ferbam) kompleksi ve daha az etilenbisditiyokarbamatın sodyum tuzu (Nabem), çinko (Zineb) ve mangan kompleksi (Maneb) veya bunların karışımı (Moncozeb) şeklinde tüketilir (Sungur Çay, 2006).

4.2.1.1. Ditiyokarbamat Bileşiklerinin Analitik Özellikleri

Metal-DTC komplekslerin özelliklerini dikkate alarak ditiyokarbamat reaktiflerini üç gruba ayırmak mümkündür (Aksu, 2005):

A. Kompleksleri suda çözünmeyen, organik çözücülerle ekstrakte edilebilen hidrofobik gruba sahip ditiyokarbamatlar: Bu grupta dipropilamin, dibütilamin, aromatik ve heterosiklik aminlerin türevleri, dibenzilamin difenilamin, prolidin, piperidin, indol, DTC' leri ile çok sayıda araştırma yapılmıştır. Bu reaktiflerin metal iyonlarıyla kompleks oluşturma etkisinde önemli farklar olmadığı tespit edilmiştir.

B. OH^-, COO^- gibi hidrofilik gruba sahip olan ve suda çözünen organik çözücülerde çözünmeyen ve ekstrakte edilemeyen ditiyokarbamatlar: OH^- ve COO^- gruplarının varlığından dolayı metal kompleksleri suda çözünür ve organik çözücülerde çözünmezler. Sterik etkiler ve OH^-, COO^- gruplarının $-CS_2$ ye göre zayıf kompleksleştirici özelliklerinden dolayı I. Grup kompleksleri ile benzer özelliklere sahiptir.

C. İki donör $-CS_2$ grubu içeren ve bütün çözücülerde çözünmeyen polimerik şelatlar oluşturan ditiyokarbamatlar: Piperazin türevi ile yapılan çalışmalarda onların şelatlarının suda ve organik çözücülerde çözünmemesi, on üyeden fazla olmayan bir zincir oluşturduğu ihtimalini ortaya koymuştur. Üçüncü grubu oluşturan bis-ditiyokarbamatlardan çöktürme ile metallerin konsantre edilmesinde faydalanılmaktadır. Ditiyokarbamat anyonunun en önemli özelliği asidik çözeltide bozunarak karbon sülfür ve protonlanmış amine dönüşmesidir.

4.3. Metal Çözeltilerin Hazırlanması

Taşıma denemelerinde kullanmak üzere Zn(II) iyonunun çeşitli konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlanmış ve bu çözeltilerden bilinen miktarlarda iyon içeren numuneler hazırlanmıştır. Kullanılan Zn(II) stok çözeltisi derişimi $1x10^{-3}$ M olacak şekilde hazırlanmıştır. Katılardan gerekli miktarlarda alınıp az miktar suda çözüldükten sonra 1 mL derişik HNO_3 (%65'lik) ilave edilmiştir. Daha sonra son hacim 1000 mL'ye tamamlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler kullanılıncaya kadar +4 ºC'de buzdolabında saklanmıştır. Ara stok çözeltileri, bu stok çözeltilerden hazırlanarak elde edilmiştir.

4.4. Membran Hazırlama

Ticari olarak satın alınacak olan Dietilditoyokarbamet ile polimer içeren membran (PIM) hazırlanması ve seçimli metal ayırma işlemlerinde uygulanması hedeflenmiştir. Membran yapısında taşıyıcı tabaka olarak kullanılacak ekstraktantın (Dietilditiyokarbamet) katyon ekstraksiyon sabitleri literatüre göre önceki çalışmalarda belirlenmiştir (Aksu, 2005).

4.4.1. PIM' ların hazırlanması

PIM'lar, bir plastikleştirici ve organik taşıyıcının polimer matriksi içinde homojen bir şekilde dağılmasıyla hazırlanmaktadır. Belirlenen en uygun ekstraktantın (Dietilditiyokarbamet) farklı konsantrasyonlarına sahip polimer tabakasının içinde homojen şekilde çözülmesi ile PIM'lar hazırlanacaktır.

4.4.2. PIM'ların yüzey karakterizasyonu

Hazırlanan PIM'ların yüzey karakterizasyonları FTIR, SEM, AFM kullanılarak ve yüzey temas açılarının ölçümü yapılarak gerçekleştirilecektir. AFM ile membranların yüzey yapıları, Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Veeco di Caliber model cihazları ile tapping modda 2 kHz tarama hızında silikon nitril uçları ile incelenecektir. PIM yüzeylerinin Infread Spektroskopi, Perkin Elmer 100 FT-IR, ATR cihazı kullanılarak elde edilecektir. SEM görüntüleri ise ZEISS EVO-LS10 (ZEISS) model cihaz kullanılarak elde edilmiştir. Bunun için, membran öncelikle iletken yapıştırıcı kullanılarak sabitlenmiş daha sonra 10-20 nm kalınlığındaki altın tabaka ile kaplanarak SEM ile yüzey görüntüleri alınmıştır. Elde edilen membranların hidrofilik bir yüzeye sahip olup olmadıkları su ile temas açılarının ölçülmesi ile tesbit edilecektir. Hazırlanan

membranların temas açıları mikro-damla metodu kullanılarak 4µL'lik şırınga yardımı ile membran yüzeyine bırakılmış ve temas açısı CAM 200(KSV Instrument) model cihaz ile belirlenecektir.

4.4.3. Taşıma çalışmaları

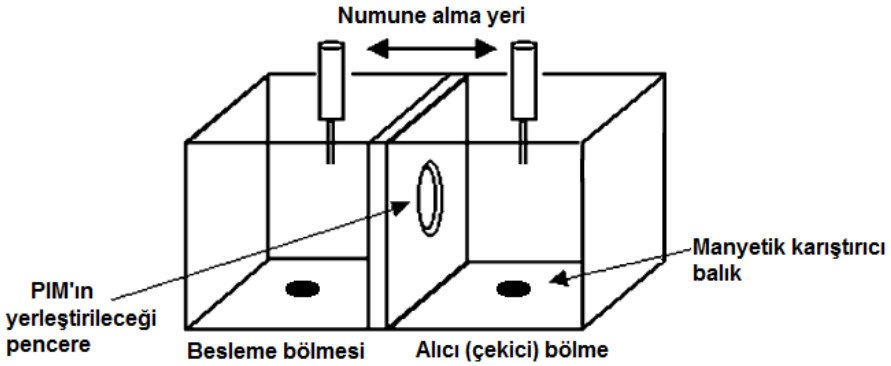
Zn(II) taşıma deneylerinde kullanılacak düzenek Şekil 4.1.'deki gibi planlanmıştır. Düzenek 40 mL kapasiteli teflondan imal edilen birbirinden ayrılabilir-takılabilir iki bölmeden oluşmaktadır. Bölmelerden bir tanesi Zn(II) çözeltisinin bulunacağı besleme bölmesi, diğeri ise Zn(II)'yı membran yapısından çekecek çözeltinin (alıcı çözeltisi: metal taşımalarda genellikle değişik konsantrasyonlarda HCI kullanılmaktadır) bulunduğu çekici ya da alıcı faz bölmesidir. Düzenekte, besleme ve alıcı bölmeler arasına PIM'ın yerleştirileceği bir pencere bulunmaktadır. Hazırlanan membranların çapıda dikkate alınarak, pencerenin çapının 3 cm olması planlanmıştır. Membran uygun contalar yardımıyla iki bölme arasına yerleştirildikten sonra vidalar yardımıyla besleme ve alıcı bölmeleri birbirine tutturulacak ve bu şekilde sızdırma olmayacaktır. Düzenekte, her iki bölmenin üzerinde, numune alımı ve pH ölçüm yeri bulunmaktadır. Düzenekte manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilerek, deneylerde hem besleme çözeltisinin hem de alıcı çözeltisinin homojen bir şekilde karışması sağlanacaktır.

Yapılacak taşıma denemeleri genel olarak aşağıdaki gibi sıralanabilir:

a) Zn(II) taşıması üzerine Dietilditiyokarbamet miktarının etkisini incelenecektir.

b) Besleme çözeltisindeki Zn(II) konsantrasyonunun taşıma üzerine olan etkisini incelenecektir.

c) Alıcı fazın taşıma üzerine etkisi incelenecektir. Besleme çözeltisinin pH'sı 0,1 M HCI ve 0,1 M NaOH kullanılarak ayarlanacaktır.



Şekil 4.1. Taşıma deneylerinde kullanılacak düzenek

Taşıma denemelerinden hem besleme çözeltisi hem de alıcı çözelti sabit hızda karıştırılacaktır. Belli zaman aralıklarında hem besleme hem de alıcı çözeltilerden belli hacimlerde numuneler alınarak ve Sürekli Işın Kaynaklı Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (Continum Source Atomik Absorption Spektroscopi) (Contr AA 300, Analytik Jena) ile metal ölçümleri yapılacaktır. Diğer metallerin taşımaya etkisini incelemek için yapılan denemeler, Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) gibi metallere karşı seçimli tayinleri yine aynı AAS sisteminde gerçekleştirilecektir.

Geçirgenlik katsayısı (P), incelenen parametrelerin (Dietilditiyokarbamet konsantrasyonu, Zn(II) konsantrasyonu ve HCI konsantrasyonu) taşıma üzerine olan etkisini belirlemek için hesaplanacaktır (Danesi, 1984).

$$P = \frac{dC}{C} \cdot \frac{1}{dt} \cdot \frac{V}{A} \qquad \text{(I)}$$

Eşitlik (I)'in integrali alınarak Eşitlik (II) elde edilmiştir.

$$\ln \frac{C_o}{C_t} = \frac{A}{V} \cdot P \cdot t \qquad \text{(II)}$$

Burada, P, geçirgenlik katsayısı (m/s), C_o ve C_t başlangıçta ve t anında besleme çözeltisindeki Zn(II) konsantrasyonu, A membran yüzey alanı (cm^2), V ise çözelti hacmi (mL)'dir.

Dietilditiyokarbamet içeren PIM ile Zn(II) taşımasında Şekil 4.1.'de verilen düzenek kullanılmıştır. Besleme çözeltisinin pH'sı 1,5-6,0 aralığında değiştirilerek taşıma için en uygun pH belirlenmiştir. Sırasıyla, %0,5; %1,0; %3,0 ve %5,0'lik Dietilditiyokarbamet çözeltileri (çözücü: diklormetan) kullanılarak PIM'ler hazırlanmış ve farklı miktarlardaki taşıyıcının Zn(II) taşıması üzerine etkisi incelenmiştir. Alıcı çözelti olarak HNO_3, HCl ve NaOH denenmiş ve en uygun sonuç veren alıcı çözeltinin (HCl) konsantrasyonu değiştirilerek Zn(II) taşımasına olan etkisi araştırılmıştır. Besleme çözeltisi, Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) metal iyonlarının karışımını içerecek şekilde ve Zn(II) yanında Cl^- ve NO_3^- iyonlarını içerecek şekilde hazırlanmış ve bu iyonların Zn(II) taşımasına olan etkileri incelenmiştir.

Her saat, hem besleme hem de alıcı çözeltilerden 1 mL'lik numuneler alınmış ve ContrAA 300 model (Analytikjena) atomik absorpsiyon spektrometresinde metal tayini yapılmıştır. Zn tayini 213.8 nm'de asetilen-hava alevi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yarışmalı taşıma denemeleri için, Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) tayinleri yine aynı AAS sisteminde asetilen-hava alevinde sırasıyla 324.7, 232.0 ve 217.0 nm dalga boylarında gerçekleştirilmiştir.

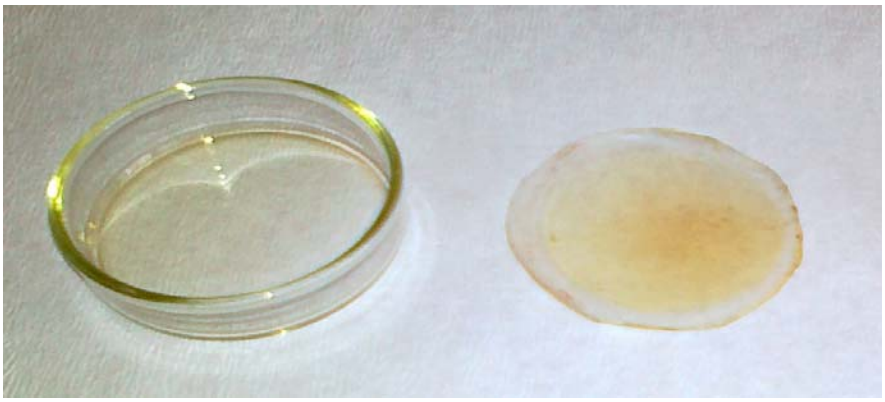
Deney parametrelerinin taşıma üzerine etkisinin belirlemek için Eşitlik (II)'te verilen geçirgenlik katsayısı (P) kullanılmıştır.

5. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

5.1. PIM'ların Hazırlanması

PIM'lar, bir plastikleştirici ve organik taşıyıcının polimer matriksi içinde homojen bir şekilde dağıtılmasıyla hazırlanmaktadır. Belirlenen ekstraktantların (Dietilditiyokarbamet) farklı konsantrasyonlarına sahip polimer tabakasının içinde homojen şekilde çözülmesi ile PIM'lar hazırlanacaktır (Kebiche-Senhadji ve ark., 2008).

200 mg sellüloz triasetat (CTA) 20 mL diklorometan ile oda sıcaklığında çözünür. Ayrı bir kapta 0,3 mL 2-nitrofeniloktileter (2-NPOE) 5mL diklorometanda çözüldükten sonra çözeltiye ilave edilir. Homojen bir şekilde karıştırıldıktan sonra taşıyıcı Dietilditiyokarbamet bu çözeltinin içine ilave edilerek 30 dakika homojen bir çözelti elde edinceye kadar karıştırılır. 9 mm'lik petri kaplarına dökülerek, çözücünün buharlaşması için 1-2 gün bekletilecektir. Soğuk su içine daldırılarak petri kabından membranın ayrılması sağlanır. 2 saat su içinde bırakılarak membran yüzeyindeki kalabilecek atık çözücü temizlenir ve memran taşıma denemeleri için su içinde saklanır (Tor ve ark., 2009; Yılmaz ve ark., 2011). Şekil 5.1.'de hazırlanan PIM'lerin genel bir görüntüsü verilmiştir.

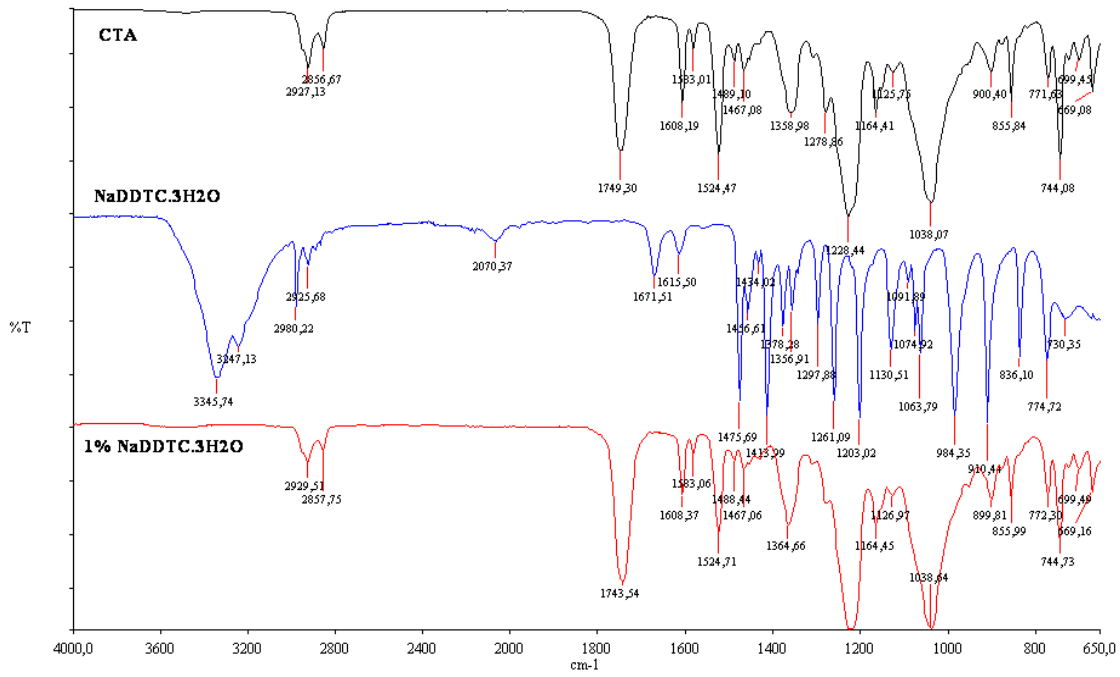


Şekil 5.1. Hazırlanan PIM'ların genel görüntüsü

5.2. PIM'ların yüzey karakterizasyonu

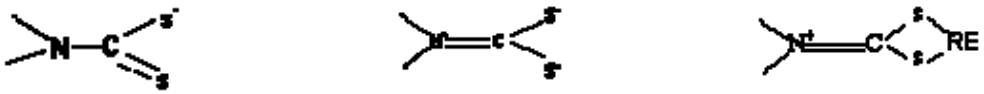
Hazırlanan PIM'ların yüzey karakterizasyonları FTIR, AFM, SEM kullanılarak ve yüzey temas açılarının ölçümü yapılarak gerçekleştirilmiştir.

Membranların FT-IR spektrumları benzer yapılar içerdiği için benzer görünümlüdür (Şekil 5.2.). NaDDTC ve %1,0'lık NaDTTC içeren PIM'in IR spektrumları karşılaştırıldığında NaDDTC·3H_2O ve hazırlanan PIM (3390, 3366 ve 3388 cm^{-1}), karakteristik OH^- adsorpsiyon piki membran içinde görülmemektedir.



Şekil 5.2. (CTA) Blank membran, **(NaDDTC.3H_2O)** taşıyıcı maddenin, **(% 1.0'lık NaDDTC.3H_2O)** NaDDTC ile hazırlanan PIM yüzeylerine ait FT-IR spektrumları

NaDDTC ile hazırlanan PIM'in 852 ve 730 cm^{-1} piki PIM içindeki C-H titreşimlerine aittir, ki bu pik belirli (1617, 1587, 1561, 1504 cm^{-1}) ve (854, 739 cm^{-1}) NaDDTC içindeki değişimleri göstermektedir. 1477 cm^{-1} pik NaDDTC·3H_2O içindeki kompleksin CN pikine aittir. Buna karşılık NCS_2^- ait pik titreşimin iki temel formda olduğunu göstermektedir (Nakamoto ve ark, 1963): (1) and (2)



(1) (2) (3)

IR spektrumdaki titreşimin yoğunluğu Zn^{2+} iyonlarının sülfür atomları ile kompleks oluşturduğunu göstermektedir (3) (Nakamoto, 1991).

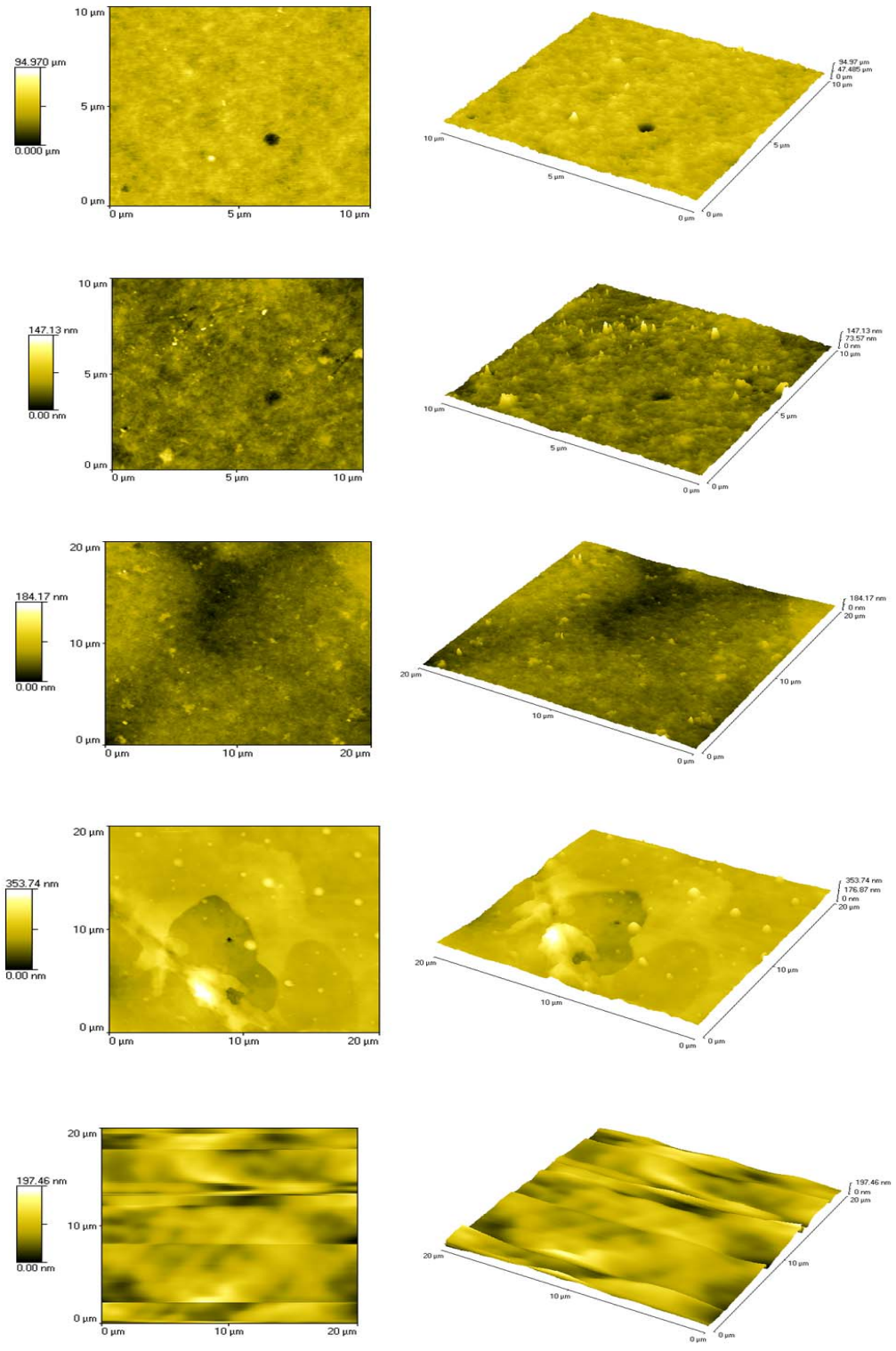
Hazırlanan PIM'lerin yüzey yapılarına ait AFM ve SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 5.3. ve Şekil 5.4.'de verilmiştir. Blank membrana göre NaDDTC içeren PIM'lerin yüzeyindeki boşlukların dolduğu, yüzeylerdeki ortalama kabartı (roughness) yüksekliklerinin azalmasından da anlaşılmaktadır (Şekil 5.3). Bu değerler, blank membran için ortalama 18,26 nm iken % 1,0'lık NaDDTC ile hazırlanan PIM için ortalama 10,50 nm olarak tespit edilmiştir. Yine blank membranın yüzeyindeki boşlukların NaDDTC ile kaplanması sonucu dolduğu ve PIM'lerin daha kompakt bir yüzeye sahip olduğu SEM görüntülerinde de anlaşılmaktadır (Şekil 5.4).

Elde edilen membranların hidrofilik bir yüzeye sahip olup olmadıkları su ile temas açılarının ölçülmesi ile tespit edilecektir (Yılmaz ve ark., 2011; Tor ve ark., 2009). Yüzey temas açıları ile ilgili sonuçlar Çizelge 5.1.'de verilmiştir.

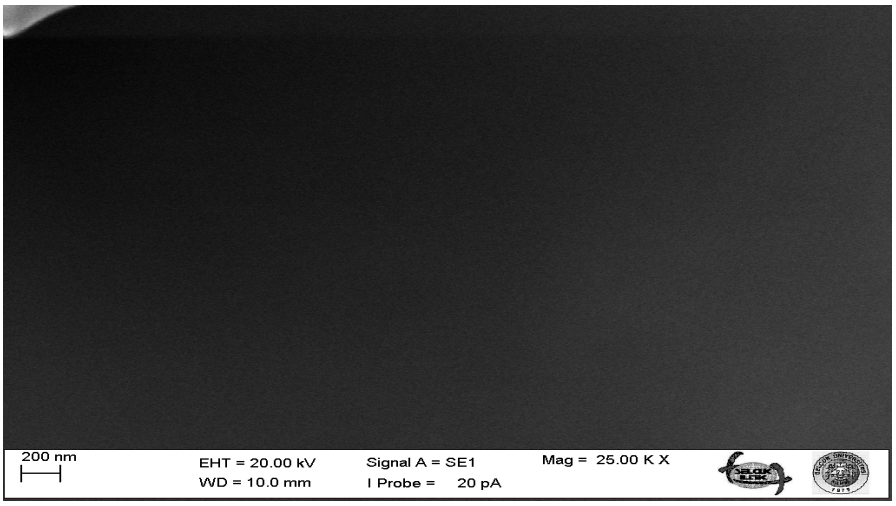
Çizelge 5.1: Farklı konsantrasyonlarda NaDDTC ile hazırlanan PIM'lerin yüzey temas açıları

Membran	Yüzey temas açısı (°), (n=3)
Blank membran	78,0 ± 11,0
% 0,5'lik NaDDTC	58,0 ± 1,3
% 1,0'lik NaDDTC	60,6 ± 4,3
% 3,0'lik NaDDTC	64,3 ± 1,6
% 5,0'lik NaDDTC	73,8 ± 4,3

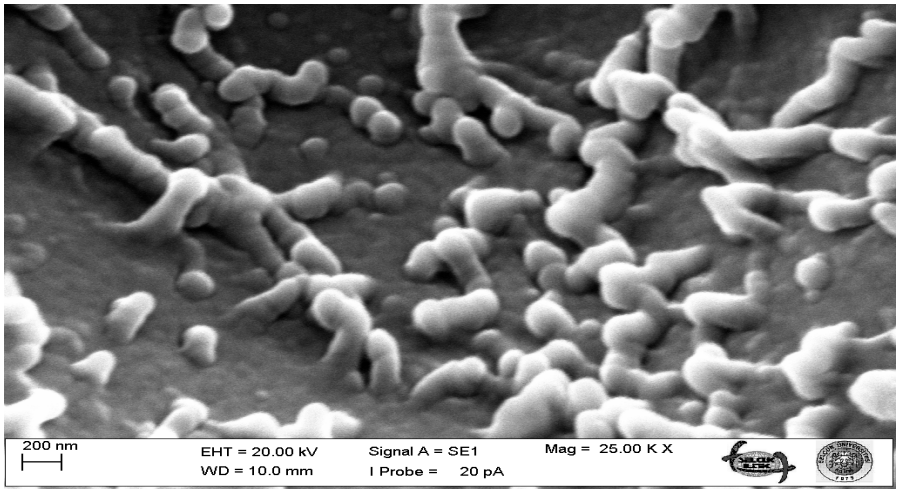
Çizelge 5.1.'den de görüleceği gibi, NaDDTC içermeyen blank membranın yüzey teması acısı NaDDTC içeren membranlara göre daha büyüktür. Ayrıca, hazırlanan PIM ile NaDDTC yüzeye kaplandıkça yüzey teması azalmakta, yani yüzey daha hidrofilik bir yapıya kavuşmaktadır. Elde edilen bu sonuç, Gumi ve ark., (2000)'nün yapmış oldukları çalışma ile uyumludur.



Şekil 5.3. NaDDTC ile hazırlanan PIM yüzeylerine ait AFM görüntüleri **(Yukarıdan aşağıya doğru sırasıyla;** Blank membran, **%** 0,5; 1,0; 3,0 ve 5,0'lık NaDDTC içeren PIM'ler



(a)



(b)

Şekil 5.4. (a) Blank membran, **(b) %** 1,0'lık NaDDTC ile hazırlanan PIM yüzeylerine ait SEM görüntüleri.

5.3. Taşıma çalışmaları

Zn(II) taşıma deneylerinde kullanılacak düzenek Şekil 5.5.'de genel bir görüntüsü verilmiştir. Düzenek 40 mL kapasiteli teflondan imal edilen birbirinden ayrılabilir-takılabilir iki bölmeden oluşmaktadır. Bölmelerden bir tanesi Zn(II) çözeltisinin bulunacağı besleme bölmesi, diğeri ise Zn(II)'yı membran yapısından çekecek çözeltinin (alıcı çözeltisi: metal taşımalarda genellikle değişik konsantrasyonlarda HCI kullanılmaktadır) bulunduğu çekici ya da alıcı faz bölmesidir. Düzenekte, besleme ve alıcı bölmeler arasına PIM'ın yerleştirileceği bir pencere bulunmaktadır. Hazırlanan membranların çaplarını da dikkate alınarak, pencerenin

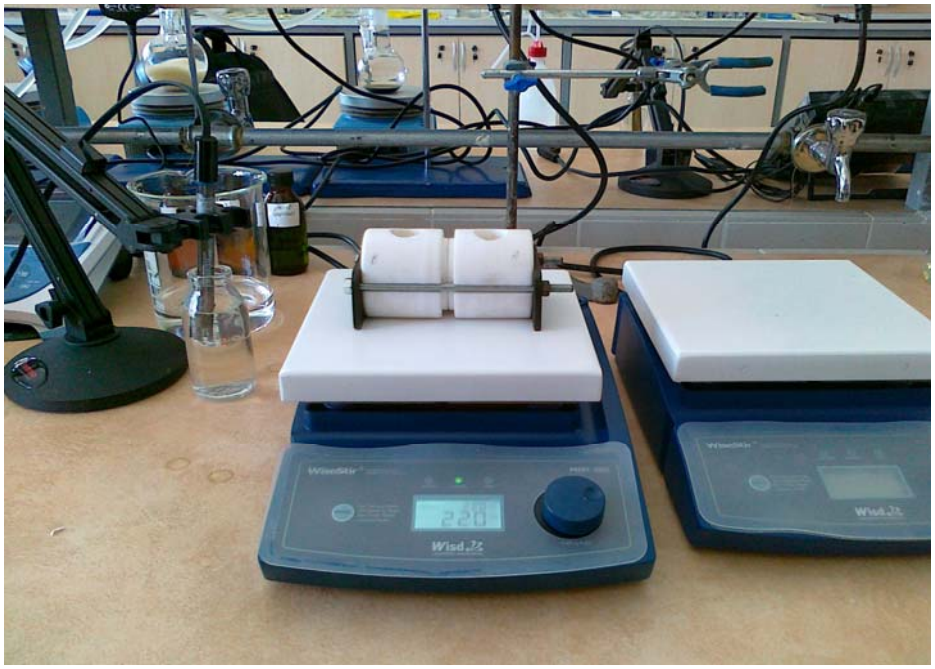
çapının 3 cm olması planlanmıştır. Membran uygun contalar yardımıyla iki bölme arasına yerleştirildikten sonra vidalar yardımıyla besleme ve alıcı bölmeleri birbirine tutturulacak ve bu şekilde sızdırma olmayacaktır. Düzenekte, her iki bölmenin üzerinde, numune alımı ve pH ölçüm yeri bulunmaktadır. Düzenekte manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilerek, deneylerde hem besleme çözeltisinin hem de alıcı çözeltisinin homojen bir şekilde karışması sağlanacaktır.

Yapılacak taşıma denemeleri genel olarak aşağıdaki gibi sıralanabilir

a) Zn(II) taşıması üzerine Dietilditiyokarbamet konsantrasyonunun etkisini incelenecektir.

b) Besleme çözeltisindeki Zn(II) konsantrasyonunun taşıma üzerine olan etkisini incelenecektir.

c) Alıcı fazın taşıma üzerine etkisi incelenecektir. Besleme çözeltisinin pH'sı 0,1 M HCI ve 0,1 M NaOH kullanılarak ayarlanacaktır.



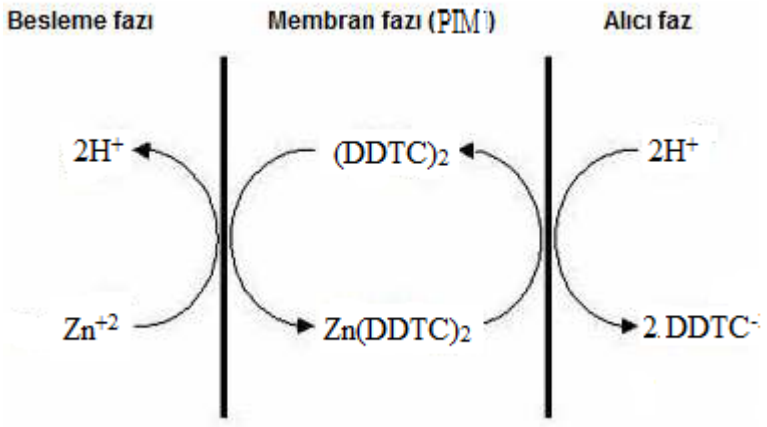
Şekil 5.5. Taşıma deneylerinde kullanılacak düzeneğin görüntüsü

Taşıma denemelerinden hem besleme çözeltisi hem de alıcı çözelti sabit hızda karıştırılacaktır. Belli zaman aralıklarında hem besleme hem de alıcı çözeltilerden belli hacimlerde numuneler alınarak ve Sürekli Işın Kaynaklı Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (Continum Source Atomik Absorption Spektroscopi) (Contr AA 300,

Analytik Jena) ile metal ölçümleri yapılacaktır. Diğer metallerin taşımaya etkisini incelemek için yapılan denemeler, Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) gibi metallere karşı seçimli tayinleri yine aynı AAS sisteminde gerçekleştirilecektir.

Hazırlanan PIM'lerin Zn(II)'u taşıma mekanizması genel olarak Şekil 5.6'da gösterilmiştir. Taşıma mekanizması başlıca üç aşamadan oluşmaktadır; (*i*) besleme çözeltisi membran ara yüzeyinde Zn(II)-NaDDTC kompleks oluşumu, (*ii*) Zn(II)-NaDDTC kompleksinin membran içinde difüzyonu ve (*iii*) kompleksin membran-alıcı çözelti ara yüzeyinde bozulması (de-kompleks oluşumu) ve Zn(II)'un alıcı faza geçmesi'dir (Mulder, 1996).

Tarif edilen taşıma mekanizması, "kolaylaştırılmış taşıma (facilitated transport)" olarak adlandırılmaktadır. Taşımada yürütücü kuvvet genel olarak besleme ve alıcı çözeltilerindeki H_3O^+ konsantrasyonu farkıdır (Gherrou ve ark., 2002; Gardner ve ark., 2006).



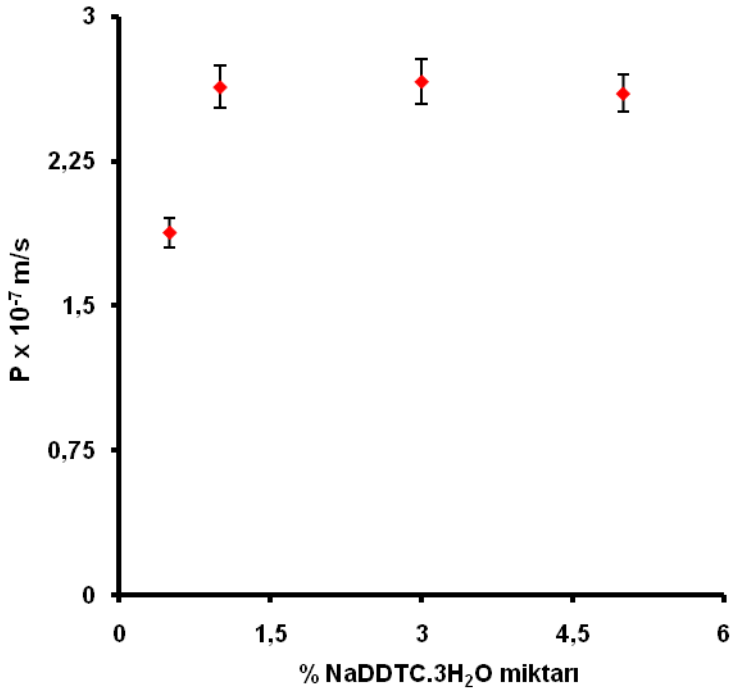
Şekil 5.6. Zn(II)'nun NaDDTC içeren PIM ile taşıma mekanizması

5.3.1. NaDDTC konsantrasyonunun Zn(II) taşımasına etkisi

Taşıyıcı konsantrasyonu, metal taşımada etkili olan parametrelerden bir tanesidir ve genellikle taşıyıcı konsantrasyonunun artması ile taşımanın da artması beklenir (Gumi ve ark., 2000; Tor ve ark., 2009; Yılmaz ve ark., 2011). Farklı konsantrasyonlarda (%0,5; 1,0; 3,0 ve 5,0) NaDDTC ile PIM'ler hazırlanmış NaDDTC konsantrasyonunun Zn(II) taşımasına olan etkisini incelemek için taşıma denemeleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar, Şekil 5.7.'de ve Tablo 5.2.'de gösterilmiştir. Taşıyıcı konsantrasyonunun % 1,0'a kadar artmasıyla birlikte taşımanın ve geçirgenliğin arttığı, % 1,0'dan daha yüksek konsantrasyonlarda ise taşımanın ve geçirgenliğin azaldığı tespit edilmiştir. Bu durum taşımayı olumsuz yönde etkileyebilmektedir, benzer sonuç, Gumi

ve ark., (2000) tarafından Pb(II) ve Cd(II)'nin DEHPA içeren ACM ile taşıma denemeleri sonucunda da elde edilmiştir. Ayrıca Yılmaz ve ark., (2011) tarafından Zn(II)'nin Cyanex-272 içeren PIM ile yapılan taşıma denemelerinde de benzer sonuçlar elde edilmiştir.

Yapısında NaDDTC bulunmayan membran (blank membran) kullanılarak da yapılan taşıma deneylerinde; blank membran ile Zn(II) taşımasının gerçekleşmediği tespit edilmiştir. Bu sonuç, taşıma işleminin membran yapısındaki NaDDTC tarafından gerçekleştirildiğinin de bir göstergesidir.



Şekil 5.7. Farklı NaDDTC konsantrasyonunun geçirgenlik üzerine etkisi, (Besleme çözeltisi: $1x10^{-3}$ M Zn(II), besleme çözeltisinin pH 5,02, Alıcı çözelti: 0,5 M HCl, besleme ve alıcının iyonik şiddeti 0,5 M NaCl ile ayarlanmıştır).

5.3.2. Alıcı çözelti konsantrasyonunun Zn(II) taşımasına etkisi

Literatüre göre metallerin seçimli olarak taşınmasında alıcı çözelti olarak genellikle HCl kullanılmıştır (Gumi ve ark., 2000). Alıcı çözelti konsantrasyonunun Zn(II) taşımasına etkisi Şekil 5.8.'de verilmiştir. Şekil 5.8.'den de görüleceği gibi, alıcı çözelti konsantrasyonu arttıkça Zn(II) taşıması ve geçirgenlik artmaktadır (Çizelge 5.2).

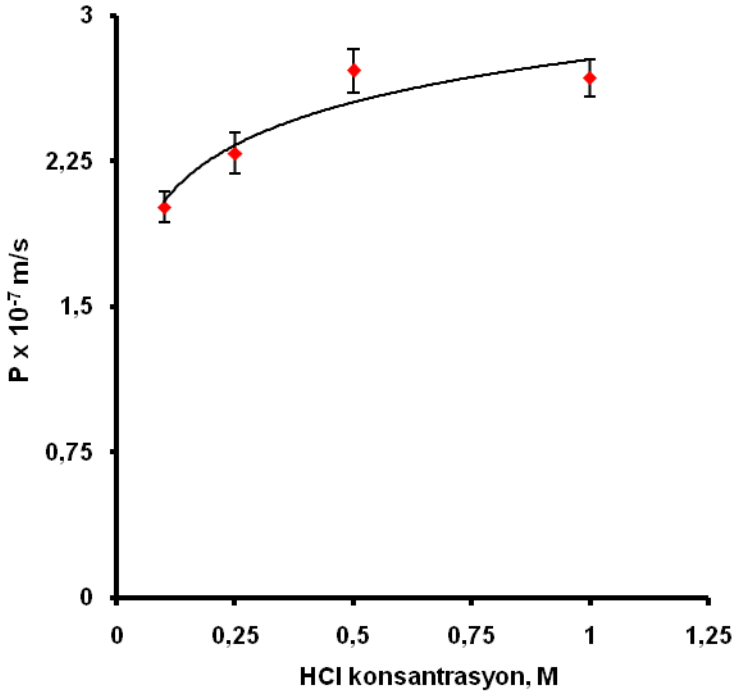
Elde edilen sonuç, literatürdeki önceki çalışmalarımızla da uyumludur (Yılmaz ve ark., 2011).

Çizelge 5.2. NaDDTC içeren PIM ile Zn(II) taşıması için geçirgenlik değerleri

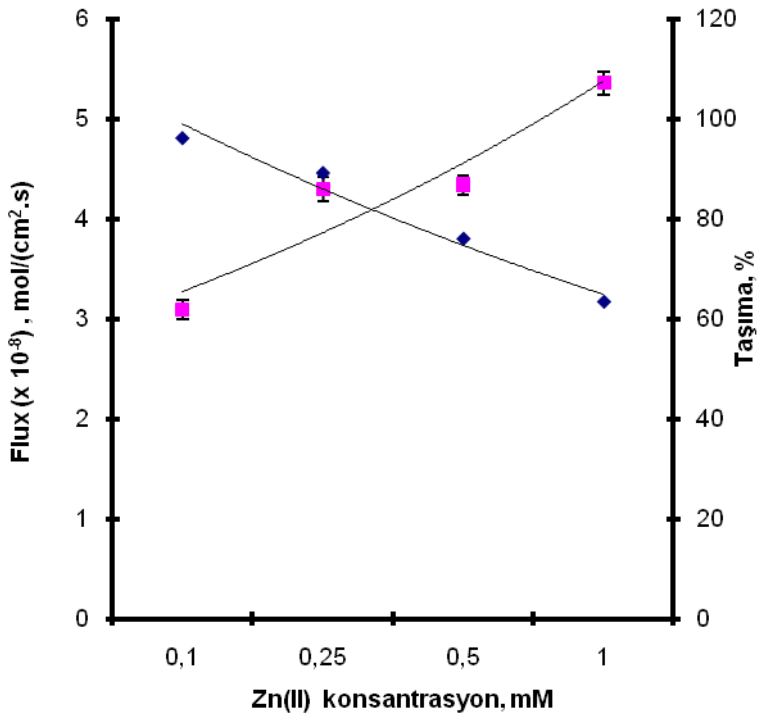
Taşıyıcı (NaDDTC) konsantrasyonu	Alıcı çözelti (HCl) konsantrasyonu	Besleme çözeltisi Zn(II) konsantrasyonu	P x 10^{-7}, m/s
% 0,5	0,5 M	$1x10^{-3}$ M pH 5,02	1,88±0,09
% 1,0			2,64±0,12
% 3,0			2,66±0,13
% 5,0			2,60±0,12
% 1,0	0,1 M	$1x10^{-3}$ M pH 5,02	2,01±0,10
	0,25 M		2,29±0,11
	0,5 M		2,72±0,14
	1,0 M		2,68±0,16
% 1,0	0,5 M	$1x10^{-4}$ M pH 5,04	3,09±0,17
		$2,5x10^{-4}$ M pH 5,04	4,30±0,18
		$5x10^{-4}$ M pH 5,08	4,34±0,19
		$1x10^{-3}$ M pH 5,02	5,36±0,22

5.3.3. Besleme çözeltisi Zn(II) konsantrasyonunun taşımaya etkisi

Besleme çözeltisindeki Zn(II) konsantrasyonunun taşımaya olan etkisini incelemek icin sırasıyla $1x10^{-4}$, $2,5x10^{-4}$, $5x10^{-4}$ ve $1x10^{-3}$ M Zn(II), besleme çözeltisi olarak alınmış ve taşıma denemeleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.9. ve Çizelge 5.2.'de gösterilmiştir. Besleme çözeltisindeki Zn(II) konsantrasyonu arttıkça taşımanın ve geçirgenliğin arttığı tespit edilmiştir. Zn(II) konsantrasyonu arttıkça besleme çözeltisi-PIM yüzeyindeki $Zn(DDTC)_2$ kompleks oluşumu artacaktır. Buna bağlı olarak, alıcı çözeltiye taşınacak olan Zn(II)'nin de artması beklenmektedir.



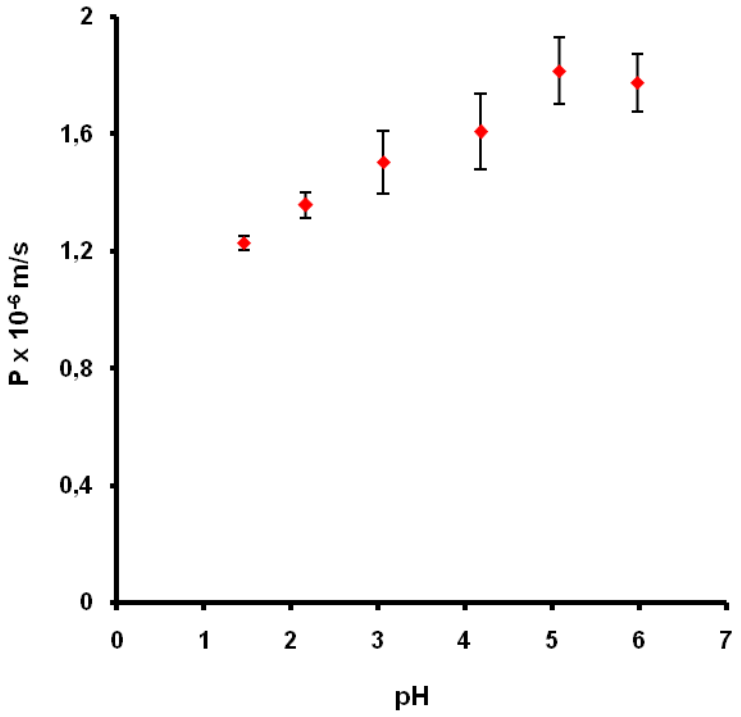
Şekil 5.8. Farklı HCl konsantrasyonunun geçirgenlik üzerine etkisi, (Besleme çözeltisi: $1x10^{-3}$ M Zn(II), besleme çözeltisinin pH 5,02, besleme ve alıcının iyonik şiddeti 0,5 M NaCl ile ayarlanmıştır).



Şekil 5.9. Farklı Zn(II) konsantrasyonunun geçirgenlik üzerine etkisi, (Alıcı çözeltisi: 0,5 M HCl, besleme ve alıcının iyonik şiddeti 0,5 M NaCl ile ayarlanmıştır).

5.3.4. Besleme çözeltisi pH'sının Zn(II) taşımasına etkisi

Besleme çözeltisi pH'sının Zn(II) taşımasına etkisini incelemek amacıyla pH değeri, 1,46; 2,17; 3,06; 4,18; 5,08 ve 5,98'e ayarlanarak taşıma denemeleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.10. ve Çizelge 5.3.'te gösterilmiştir.



Şekil 5.10. Besleme çözeltisi pH'sının geçirgenlik üzerine etkisi (Besleme $1x10^{-3}$ M Zn(II), alıcı 0,5 M HCl, membran %1,0'lik NaDDTC ile hazırlanan PIM, besleme ve alıcı çözeltilerinin 0,5 M NaCl ile iyonik şiddet ayarlanıştır.

Şekil 5.10.'dan da görüleceği gibi en yüksek taşıma, besleme çözeltisi pH'sının artmasıyla taşıma artmış 5,08'de maksimum değere ulaşmıştır.

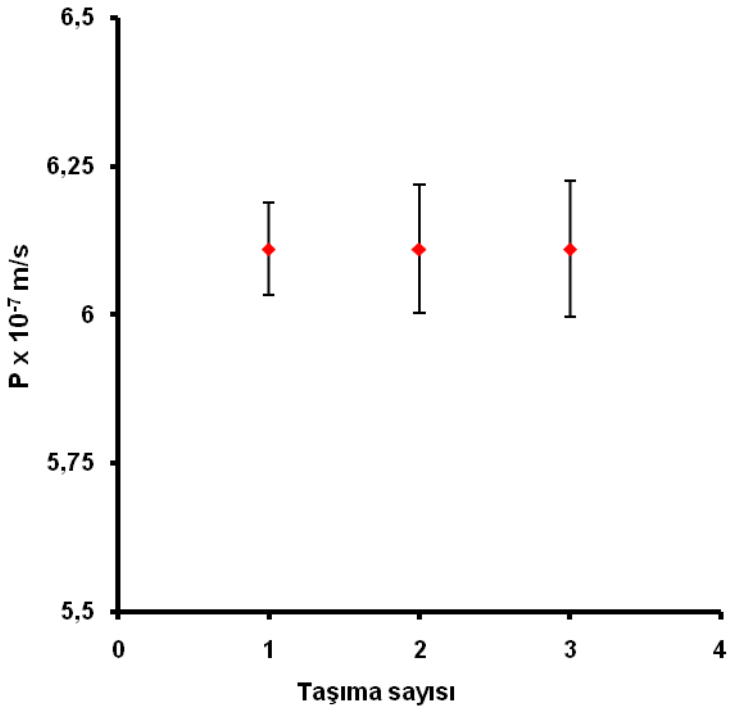
5.3.5. Cu(II), Ni(II) ve Pb(II)'nin Zn(II) taşımasına etkisi

Cu(II), Ni(II) ve Pb(II)'un Zn(II) taşımasına etkisini incelemek amacıyla Zn(II)'nin yanında Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) çözeltileri ($1x10^{-3}$ M, pH 5,04) besleme çözeltisi olarak ilave edilmiştir.

Besleme çözeltisinde metal iyonlarının karışımı (Cu-Zn; Ni-Zn; Pb-Zn) 4 saat sonunda Cu(II) %26, Ni(II) %27 ve Pb(II) %20 verimle taşınmışlardır. Karışım halindeki besleme çözeltisi için Zn(II) taşınmasına bir engel taşıdığı tespit edilmemiştir.

Çizelge 5.3. NaDDTC içeren PIM ile Zn(II) taşıması için geçirgenlik değerleri

Konsantrasyonu $1x10^{-3}$ M Zn(II) besleme çözeltisinin pH'sı	Alıcı çözelti (HCl) konsantrasyonu	Taşıyıcı (NaDDTC) konsantrasyonu	P x 10^{-6}, m/s
1,46	0,5 M	% 1,0	1,23±0,12
2,17			1,36±0,14
3,06			1,50±0,15
4,18			1,61±0,16
5,08			1,82±0,19
5,98			1,78±0,18



Şekil 5.11. Kararlılık denemesi (Besleme $1x10^{-3}$ M Zn(II) pH 5,08, Alıcı 0,5 M HCl ve her iki taraf 0,5 M NaCl ile iyonik şiddeti ayarlanmıştır, % 1,0'lık NaDDTC ile hazırlanan PIM, her bir taşıma süresi 4 saattir).

5.3.6. NaDDTC içeren PIM'in kararlılığı

Hazırlanan PIM'lerin kararlılığını belirlemek için, deney düzeneğindeki membran değiştirilmeden, yalnızca besleme ve alıcı çözeltileri değiştirilmiş ve taşıma denemeleri devam ettirilmiştir. 3 deneme sonucunda (her deneme 4 saat sürmüştür) hazırlanan PIM'lerin kararlılığında önemli bir değişiklik gözlenmemiştir (Şekil 5.11.). Başka bir ifadeyle, hazırlanan PIM'in uzun sureli Zn(II) taşıma işlemlerinde kullanılabileceği tespit edilmiştir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Çalışmada dietilditiyokarbamet içeren PIM'lerin hazırlanmasında taşıyıcı olarak kullanılması amaçlanmış ve ticari olarak temin edilen NaDDTC ile membranlar hazırlanmıştır.

NaDDTC kullanılarak hazırlanan PIM ile Zn(II) taşıması çalışmalarından elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi sıralanabilir;

i. Zn(II) ve NaDDTC arasındaki reaksiyon 1/2 oranında gerçekleşmektedir.

ii. Taşıyıcı (NaDDTC) konsantrasyonu arttıkça (%1,0'a kadar) Zn(II) taşıması da artmaktadır. %1,0'dan daha yüksek NaDDTC konsantrasyonunda Zn(II) taşıması azalmaktadır.

iii. Besleme çözeltisi (Zn(II)) konsantrasyonu ve alıcı çözelti (HCl) konsantrasyonu arttıkça taşıma artmaktadır.

iv. Maksimum Zn(II) taşıması besleme çözeltisi pH'sının 5,08 olduğu durumda elde edilmiştir.

v. Zn(II)'nin taşınması sırasında Cu(II), Ni(II) ve Pb(II)'un etkili olmadığı görülmüştür.

vi. Hazırlanan PIM uzun süreli Zn(II) taşıma işlemlerinde verimli bir şekilde kullanılabilir.

5.2. Öneriler

Son yıllarda gelişen teknoloji ve artan nüfusla birlikte su ihtiyacına bağlı olarak sınırlı miktarda bulunan kaynakların tüketimi hızlanmış ve bu kaynakları kısmen de olsa geri kazanmak için konvansiyonel arıtım yöntemleri yetersiz kalmıştır. Ortaya çıkan kirliliğin yanı sıra doğal kaynaklarında hızlı bir şekilde sarf edilmesi gelecekte ortaya çıkabilecek çevre problemleridir. Bu yüzden hem ekonomik açıdan uygun olan hem de mevcut kaynakların tükenmesini engelleyecek sistemlerin geliştirilmesi gereklidir. Membranlar günümüzde saflaştırma, konsantre hale getirme ve franksiyonlara ayırma gibi üç farklı amaç için sanayi ve arıtma teknolojilerinin bir çok kolunda yaygın bir kullanıma sahiptirler. Bu membranların; polimerik, cam, metal ve sıvı materyallerden hazırlanmaktadırlar. Membranlar kullanılarak yapılan ayırma işlemleri, destilasyon, adsorpsiyon, ekstraksiyon gibi geleneksel ayırma tekniklerine göre yüksek seçicilik, enerji tasarrufu ve modülerlik gibi birçok avantajlara sahiptirler. Bu avantajlarından

dolayı, membranlar ile her geçen gün yeni uygulama alanları bulmuştur. Bu çalışmada, dietilditiyokarbamet ile hazırlanan PIM'lerin su ortamından metal uzaklaştırılması için yeni bir membran olarak hazırlanmıştır ve atık sulardan metal giderilmesine alternatif bir yöntem olacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

Aksu, Ç., 2005, Yeni Çöktürülmüş Ditiyokarbamat Bileşiklerinin Eser metallerin FAAS İle tayininde Önderiştirme İşlemlerinde Kullanılabilirliğinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Samsun, 27-30.

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

Bhowal, A. ve Data, S., 2001, Studies on transport menhanism of Cr(VI) Extraction from an Acidic Solution Using Liquid Surfactant Membranes, *Journal of membrane science*, 188, 1-8.

Blaıs,J.F.,Djedidi, Z.,Ben Cheikh, R.,Tyagi, R.D.,and Mercier, G., 2008, Metals Precipitation From Effluents, Review, *Practice Periodical Of Hazardous, Toxic,* And Radıoactıve Waste Management, 135-149.

Breembroek, G.R.M , Witkamp, G.J. ,Van Rosmalen, G.M.,2000, Desing and Tetsing Of an Emulsion Liguid Membrane Pilot Plant, *Separation Science and Technolog,* 35(10), 1539-1571.

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

Cesur, H.,2007, Selective Solid-Phase Extraction of Using Freshly Precipitated Lead Diethyldithiocarbamated and its Spectrophotometric Determination*, Chem. Pap.* 61 (5) 342-347.

Charlıer, N., Veoronique, P.,Bernard, G.,2006, Evaluation Of Lipid-Based Carrier Systems and Inclusion Complexes Of Diethyldithiocarbamate- Iron to Trap Nitric Oxide in Biological Systems, *Magnetic resonance in medicine* 55, 215-218.

Chen, H.,Jin, J.,Wang, Y.,1997, Flow İnjection On-Line Coprecipitation-Preconcentration System Using Copper(II) Diethyldithiocarbamate as Carrier For Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination Of Cadmium, Lead and Nickel İn Environmental Samples, *Analytica Chimica Acta* 353, 181-188 .

Chermette, H., Colanat, J.F., Tousset, J., 1997, Extraction of Gold (III) with Copper Dithiocarbamate, *Anal. Chim. Acta*, 88, 331-338.

Chiha, M., Samar, M.H., Hamdaoui, o., 2006, Extraction of chromium (VI) from sulphuric acid aqueous solutions by a liquid surfactant membrane (LSM, *Desalination*, *194, Issues 1-3*, *10 June Pages 69-80*

Danesi, P.R., Reichley-Yinger, I., Ciaetti, C., Rickert, P.G., 1984, Separation of cobalt and nickel by liquid–liquid extraction and supportedmembraneswith bis(2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid (Cyanex 272 extractant), *Solv. Extr. Ion Exch.* 2, 781–814.

Draxler, J., Furst, H., Marr, R., 1988, Separation Of Metal Species by Emulsion Liquid Membraanes, Journaly of Membrane Science, 38, 281-293.

Ersoz, M., 2007, Transport of Mercury Through Liquid Membranes Containing Calixarene Carriers , Advances in Colloid and Interface Science, 134-135, 96-104.

Fontes, 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.

Franken, T.,1996, Liquid Membranes-Academic Exercise or İndustrial Seperation Proces, *Membrane Technolog*,85,6-10.

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

Gherrou, A., Akretche, D.E., Kerdjoudj, H., Molinari, R., Drioli, E., 2002, Facilitated transport of copper from solutions obtained by elution of cuprocyanide complexes by means of acidic thiurea, *Sep. Sci. Technol.* 37, 1833–1849.

Gumi, T., Oleinikova, M., Palet, C., Valiente, M., Muñoz, M., 2000, Facilitated transport of lead(II) and cadmium(II) through novel activated composite membranes containing di-(2-ethyl-hexyl)phosphoric acid as carrier, *Anal. Chim. Acta,* 408, 65-74.

Gürel, L.,Buyukgungor, H.,2006, Liquid Membranes in Advanced Treatment,*Sigma, Journal of Engineering and Naturel Sciences*, 2, 30-44.

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

Izatt, R.M., Clark, G.A., Bradhaw, J.S., Lamb, J.D.,1986, *Separation and Purification Methods*,15,21-72.

Izatt, R.M.,Haws, R.M., Lamb,J.D.,Dearden, D.V.,Brown, P.R.,Mcbride, D.W.,1984, *Journao of Membrane Science*,20, 273-284.

Kebiche-Senhadji, O.,Mansouri, L.,Tingry, S., Seta, P.,Benamor, M., 2008, Facilitated Cd(II) Transport Across CTA Polymer İnclusion Membrane Using Anion

(Aliquat 336) and Cation (DE2HPA) Metal Cariers ,*J. Membrane Science*, 310, 438-445.

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.

Kozlavvski, C.A., Kozlawska, 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.

Kozlawska, J., Kozlowski, C.A., Kozoil, 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 Tecnology*, 57, 430-434.

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

Mulder, M., 1996, *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publisher, Netherlands,

Naım, M.M., Monir, A.A.,2002, Desalination Using Supported Liquid Membranes, *Desalination* , 153, 361-369.

Nakamoto, K., Fujita, J., Condrate, R.A., and Morimoto, Y., 1963, Infrared Spectra of Metal Chelate Compounds. IX. A Normal Coordinate Analysis of Dithiocarbamato Complexes, *J. Chem. Phys.*, 39(2), 423-427.

Nakamoto K. (Huang D R, Wang R Q. translated), 1991, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Beijing: Beijing Chemical and Industrial Press (4^{th} Edi).

Nghiem, L.D., Stern, P., Potter, I.D., Perera, J.M., Canttrall, 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.

Pal, P.,Datta, S.,Bhattacharya, P.,2002, Multi-Enzyme Immobilization in Eco-Friendly Emulsion Liquid Membrane Reactor a New Approach to Membrane Formulation, *Separation and Purufication Technology*, 27,145-154.

Perreira, 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, 327-345.

Tutkun, O., Kumbasar,R.A., 1992, Metal İyonlarının Ayrılması ve Zenginleştirilmesi, *Türk Devletleri Arasında ı.Dlmi Dsbirliği Konferansı*, Lefkose, KKTC, 577-587.

Tor, A.,Arslan, G.,Muslu, H., Celiktaş,A., Cengeloglu, Y.,Ersoz, M.,2009, Facilitated Trasport of Cr(III) Through Polymer İnclusion Membrane With di(2-

ethylhexyl)phosphoric Acid (DEHPA), *Journal of Membrane Science,* 329, 169-174.

Saf, A.Ö., 2010, Kromat İyonlarının Trasportunu Tiyadiazin Türevi İçeren Polimer İçerikli Membran İle İncelenmesi, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 24-42.

Sears, J.K., Darby, J.R., 1982, The Technology of Plasticizers*, John Wiley ٢ Sons, New York*, 1174.

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.

Sungur Çay, R., 2006, Bazı Eser Ağır Metal iyonlarının Membran Filtreler Üzerinde Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kayseri, 21-23.

Van de Voorde, I., 2008, Studies of the complexation behaviour of transition metals applicable in membrane Technologies, Phthesis, *Faculteit Wetenschappen Vakgroep Anorganische ٧ Fysische Chemie.*

Yılmaz, A., Arslan, G., Tor, A., Akın, İ., *In Press Available online 18 May 2011,* Selectively facilitated transport of Zn(II) through a novel polymer inclusion membrane containing Cyanex 272 as a carrier reagent, *Desalination*, *Corrected Proof*.

Weissmahr, K.W., Houghton, L, Sedlak, D.L., 1998, Analysis of the Dithiocarbamate Fungicides Ziram, Maneb, and Zineb and the Flotation Agent Ethylxanthogenate by Ion-Pair Reversed-phase HPLC, *Anal Chem.*, 70, 4800-4804.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Abdurrahman YILMAZ
Uyruğu : T.C
Doğum Yeri ve Tarihi : Tuzlukçu / KONYA 04.05.1982
Telefon : 0 543 251 49 99
Faks :
e-mail : a.rahman8442@hotmail.com

EĞİTİM

Derece		Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	:	Selçuklu Süper Lisesi / Akşehir	2002
Üniversite	:	Selçuk Üniversitesi / Konya	2009
Yüksek Lisans	:	Selçuk Üniversitesi / Konya	-
Doktora	:		

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi

UZMANLIK ALANI

YABANCI DİLLER İngilizce

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

YAYINLAR

Yılmaz, A., Arslan, G., Tor, A., Akın, İ., *In Press Available online 18 May 2011,* Selectively facilitated transport of Zn(II) through a novel polymer inclusion membrane containing Cyanex 272 as a carrier reagent, *Desalination*, *Corrected Proof*. doi:10.1016/j.desal.2011.04.045

Yılmaz, A., Arslan, G., Tor, A., *İncelemede,* Preparation of polymer inclusion membrane with sodium diethyldithiocarbamate as a new carrier reagent for selective transport of Zn(II) ion, (*Yüksek Lisans Yayını*).