

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SİMETRİK İMİDAZOL TÜREVLERİ İÇEREN  
POLİMER İÇERİKLİ MEMBRAN(PİM) TEKNİĞİ  
İLE Cr(VI) İYONUNUN SEÇİCİ EKSTRAKSİYONU**

**DOKTORA TEZİ**

**Halil İbrahim TURGUT**

**Enstitü Anabilim Dalı** : **KİMYA**  
**Enstitü Bilim Dalı** : **FİZİKOKİMYA**  
**Tez Danışmanı** : **Doç. Dr. Recep Ali KUMBASAR**  
**Ortak Danışmanı** : **Doç. Dr. Volkan EYÜPOĞLU**

**Şubat 2016**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

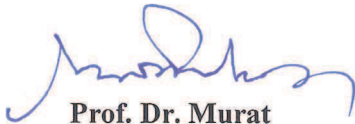
SİMETRİK İMİDAZOL TÜREVLERİ İÇEREN  
POLİMER İÇERİKLİ MEMBRAN(PİM) TEKNİĞİ  
İLE Cr(VI) İYONUNUN SEÇİCİ EKSTRAKSİYONU

DOKTORA TEZİ


Halil İbrahim TURGUT

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Bu tez 10 / 02 /2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

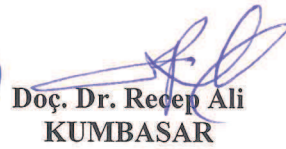
  
Prof. Dr. Murat  
TEKER

Jüri Başkanı



Doç. Dr. Kudret  
YILDIRIM

Üye

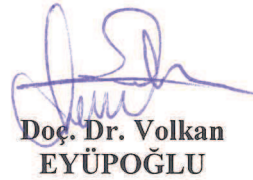
  
Doç. Dr. Recep Ali  
KUMBASAR

Üye



Doç. Dr. Serhat  
DÖKER

Üye

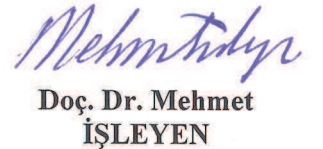
  
Doç. Dr. Volkan  
EYÜPOĞLU

Üye



Yrd. Doç. Dr. Beytullah  
EREN

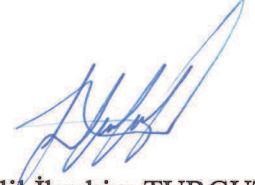
Üye

  
Doç. Dr. Mehmet  
İŞLEYEN

Üye

## BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.



Halil İbrahim TURGUT  
10.02.2016

## TEŞEKKÜR

Tez çalıőmalarım boyunca her tŸrlŸ konuda bana destek olan değerli danıőman hocam Doç. Dr. Recep Ali KUMBASAR ve ortak danıőman hocam Doç. Dr. Volkan EYŸPOęLU'na sonsuz teőekkŸrlerimi sunarım.

Doktora dŸnemi boyunca deneyimlerinden ve bilgilerinden yararlandığım tŸm ōęretim Ÿyelerine gŸstermiő oldukları ilgilerinden dolayı teőekkŸr ederim. Ayrıca proje kapsamında birlikte çalıőtıęım çalışma arkadaőım Emrah POLAT'a yardımlarından dolayı teőekkŸr ederim.

Bu tez 112T806 ve 112T365 nolu TŸBİTAK projesi ile desteklenmiştir. Katkılarından dolayı TŸBİTAK'a teőekkŸrŸ bir borç bilirim. Ayrıca bu çalışmanın maddi açıdan desteklenmesine olanak sağlayan Sakarya Ÿniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Baőkanlıęına (Proje No:2014-50-02-017) teőekkŸr ederim.

## İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	xi
TABLolar LİSTESİ .....	xv
ÖZET .....	xviii
SUMMARY .....	xix

### BÖLÜM 1.

GİRİŞ .....	1
1.1. Kromun Hayatımızdaki Yeri ve Önemi .....	10
1.1.1. Kromun kimyasal formları .....	10
1.1.2. Cr(VI) ve Cr(III) formlarının biyolojik önemi .....	10
1.1.3. Kromun toksikolojik etki mekanizması.....	13
1.1.4. Kromun doğadaki konsantrasyonları.....	14
1.1.5. Kromun fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	14
1.1.6. Kromun kullanım alanları.....	16
1.2. Membran Ayırma Teknolojileri.....	17
1.2.1. Membran tipleri .....	19
1.2.1.1. İzotropik membranlar .....	19
1.2.1.2. Anizotropik membranlar .....	21
1.2.1.3. Seramik, metal ve sıvı membranlar.....	21
1.2.2. Membran prosesleri .....	22
1.2.2.1. Ters osmoz .....	23
1.2.2.2. Nanofiltrasyon.....	24
1.2.2.3. Ultrafiltrasyon .....	24

1.2.2.4. Mikrofiltrasyon .....	25
1.2.2.5. Elektrodializ .....	26
1.2.2.6. Diyaliz .....	26
1.2.2.7. Gaz ayırma .....	27
1.2.2.8. Pervaporasyon .....	27
1.2.2.9. Membran ekstraksiyonu .....	28
1.2.2.10. Membran destilasyonu .....	29
1.2.3. Membran modülleri .....	29
1.3. Sıvı Membran Teknolojisi .....	31
1.3.1. Hacimli sıvı membranlar .....	32
1.3.2. Emülsiyon sıvı membranlar .....	33
1.3.3. Destekli sıvı membranlar .....	34
1.3.3.1. Jel destekli sıvı membranlar .....	36
1.3.3.2. Polimer içerikli membranlar .....	37
1.3.3.3. Pösodo emülsiyon bazlı içi boş lif sıyırma dağılımı .....	38
1.4. Polimer İçerikli Membranlar .....	38
1.4.1. Temel polimerler .....	41
1.4.2. Ekstraktantlar / Taşıyıcılar .....	43
1.4.3. Plastikleştiriciler .....	47
1.4.4. İyonik sıvılar .....	51
1.5. Sıvı Membran Proseslerinde Taşınım Mekanizmaları .....	54
1.5.1. Pasif taşınım .....	54
1.5.2. Kolay taşınım .....	55
1.5.3. Aktif taşınım .....	56
1.6. Fick'in Difüzyon Yasaları .....	57
1.7. Taşınım Kinetiği .....	60
1.8. Kromun Sulu Ortamdaki Türlenmesi ve İMBr Tuzları İle Taşınımı .....	67

## BÖLÜM 2.

LİTERATÜR ÖZETİ .....	70
-----------------------	----

### BÖLÜM 3.

MATERYAL VE YÖNTEM.....	97
3.1. Kimyasallar.....	97
3.1.1. İmidazolyum bromür tuzunun sentezinde kullanılan kimyasallar.	97
3.1.2. Solvent ekstraksiyon deneylerinde kullanılan kimyasallar .....	97
3.1.3. PİİM'lerin hazırlanmasında kullanılan kimyasallar .....	98
3.2. Sulu Çözeltilerin Hazırlanması.....	98
3.2.1. Besleme çözeltisinin hazırlanması .....	98
3.2.2. Sıyırma çözeltisinin hazırlanması.....	99
3.3. Simetrik İmidazol Türevlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu.....	99
3.4. Ekstraktantların Fizikokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi .....	101
3.5. Ekstraktantların Metal Ekstraksiyon Özelliklerinin Belirlenmesi.....	101
3.6. PİİM'lerin Hazırlanması.....	102
3.7. PİİM Çalışmaları için Tasarlanan Deneysel Düzenek .....	103
3.8. Taşınım Çalışmaları .....	105
3.9. PİİM'lerin Yüzey Karakterizasyonu.....	105
3.10. Simetrik İMBr Tuzlarının <sup>1</sup> H NMR ve <sup>13</sup> C NMR ile Kalitatif Analizi..	106

### BÖLÜM 4.

ARAŞTIRMA BULGULARI .....	107
4.1. Simetrik İmidazolyum Bromür Tuzlarının Karakterizasyonu .....	108
4.1.1. İM1'in <sup>1</sup> H NMR ve <sup>13</sup> C NMR spektrumları .....	108
4.1.2. İM2'nin <sup>1</sup> H NMR ve <sup>13</sup> C NMR spektrumları .....	111
4.1.3. İM3'ün <sup>1</sup> H NMR ve <sup>13</sup> C NMR spektrumları .....	114
4.1.4. İM4'ün <sup>1</sup> H NMR ve <sup>13</sup> C NMR spektrumları .....	117
4.2. Ekstraktantların Fizikokimyasal Özellikleri .....	120
4.2.1. Kırılma indisleri.....	120
4.2.2. İletkenlik.....	120
4.2.3. Yoğunluk ve spesifik hacim.....	121
4.2.4. Viskozite .....	121
4.3. Solvent Ekstraksiyon Deneyleri .....	122
4.3.1. Cr(VI) ekstraksiyonuna asit türünün etkisi.....	122

4.3.2. Cr(VI) ekstraksiyonuna H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> konsantrasyonunun etkisi.....	123
4.3.3. Cr(VI) sıyırılmasına sıyırma çözeltisi türünün etkisi .....	124
4.3.4. Cr(VI) sıyırılmasına NH <sub>3</sub> konsantrasyonunun etkisi.....	126
4.4. Besleme ve Sıyırma Faz Özelliklerinin Belirlenmesi.....	127
4.5. Asidik Sulu Çözelti Ortamından Cr(VI)'nın PİİM'ler ile Taşınımı .....	127
4.5.1. PVC bazlı PİİM'ler ile Cr(VI) taşınımı.....	127
4.5.1.1. Ekstraktant miktarının etkisi .....	127
4.5.1.2. PİİM kalınlığının etkisi .....	130
4.5.1.3. Plastikleştirici türünün etkisi.....	132
4.5.1.4. Plastikleştirici miktarının etkisi .....	134
4.5.1.5. Polimer ortalama molekül ağırlığının (~Mw) etkisi .....	136
4.5.2. PVDF-HFP bazlı PİİM'ler ile Cr(VI) taşınımı.....	138
4.5.2.1. Ekstraktant miktarının etkisi .....	138
4.5.2.2. PİİM kalınlığının etkisi .....	140
4.5.2.3. Plastikleştirici türünün etkisi.....	142
4.5.2.4. Plastikleştirici miktarının etkisi .....	144
4.6. PİİM Bileşimlerinin Belirlenmesi ve Cr(VI) Taşınımı .....	146
4.6.1. PVC bazlı optimum PİİM'ler ile Cr(VI) taşınımı .....	146
4.6.2. PVDF-HFP bazlı optimum PİİM'ler ile Cr(VI) taşınımı .....	148
4.7. Cr(VI)'nın Asidik Sulu Çözeltilerden Seçici Taşınımı .....	150
4.7.1. PVC bazlı optimum PİİM'ler ile seçici Cr(VI) taşınımı .....	150
4.7.2. PVDF-HFP bazlı optimum PİİM'ler ile seçici Cr(VI) taşınımı ....	153
4.8. Optimum PİİM'lerin Kararlılık Çalışmaları.....	155
4.8.1. Membran kararlılık testleri (uzun süreli kullanım).....	155
4.8.1.1. PVC bazlı optimum PİİM'ler ile Cr(VI) taşınımı.....	155
4.8.1.2. PVDF-HFP bazlı optimum PİİM'ler ile Cr(VI) taşınımı ..	157
4.8.2. Membran kararlılık testleri (ardışık taşınım).....	159
4.9. Bekletme Ortamlarının Membran Verimliliğine Etkisi .....	161
4.10. PVC ve PVDF-HFP Bazlı PİİM'lerin Yüzey Karakterizasyonu.....	163
4.10.1. SEM ile yüzey karakterizasyonu .....	163
4.10.2. AFM ile yüzey karakterizasyonu.....	166
4.10.3. Temas açısı ölçümleri ile yüzey hidrofobitesinin belirlenmesi.	169



BÖLÜM 5.	
TARTIŞMA VE SONUÇ .....	171
KAYNAKLAR.....	179
ÖZGEÇMİŞ .....	191

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

A	: Membran yüzey alanı
ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
ALİQUAT 336	: Trioktilmetil amonyum klorür
AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
B	: Besleme fazı
b/m	: Besleme/membran arayüzeyi
Bif-ILEs	: Bifonksiyonel iyonik sıvı ekstraktant
BuDC18C6	: Dibütilsikloheksan-18-crown-6
BPA	: Bis(piridilmetil)amin
B2EHA	: Bis (2-etilheksil) adipat
CMPO	: Oktil(fenil)-N,N-diizobutylkarbamoylmetilfosfin oksit
CTA	: Selüloz triasetat
CAS	: Kimyasal Özet Servisi
CYANEX 272	: Di(2,4,4-trimetilpentil) fosfinik asit
CYANEX 301	: Di(2,4,4-trimetilpentil) ditiyofosfinik asit
CYANEX 302	: Di(2,4,4-trimetilpentil) monotiyo fosfinik asit
CYANEX 471X	: Triizobütil fosfin sülfid
CYPHOS IL 101	: Triheksil(tetradecil)fosfonyum klorür
CYPHOS IL 102	: Triheksil(tetradecil)fosfonyum bromür
CYPHOS IL 104	: Triheksil(tetradecil)fosfonyum-(2,4,4-trimetilpentil)fosfinat
d	: Yoğunluk
D	: Difüzyon katsayısı
DBBP	: Dibütil bütil fosfonat
DBP	: Dibütil fitalat
DC18C6	: Disikloheksan-18-crown-6
dC/dx	: Konsantrasyon gradienti

dev/dk	: Devir/dakika
DNA	: Deoksiribo nükleik asit
DMA	: Dinamik mekanik analiz
DNNS	: 3,7-dinonil-naftalen-1-sülfonik asit
DSM	: Destekli sıvı membrane
DOP	: Dioktilfitalat
D2EHDTPA	: Di-(2-etilheksil)-ditiyo fosforik asit
D2EHPA	: Di(2-etilheksil) fosforik asit
EPA	: Çevre Koruma Ajansı
ESM	: Emülsiyon sıvı membran
ED	: Elektrodializ
FFAT	: 5-(4-fenoksifenil)-6H-1,3,4- tiyadiazin-2-amin
FT-IR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi
HSM	: Hacimli sıvı membran
HEM	: Hemoglobin
HMW	: Yüksek molekül ağırlığı
HPBI	: 3-fenil-4-benzoil-5-izoksazon
IARC	: Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı
ICP-MS	: İndüktif kulplajlı plazma-kütle spektrometresi
ILPs	: İyonik sıvı plastikleştiriciler
İMBr	: İmidazolyum bromür
İM1	: 1,3-dibütil-1H-imidazol-3-yum-bromür
İM2	: 1,3-diheksil-1H-imidazol-3-yum-bromür
İM3	: 1,3-dioktil-1H-imidazol-3-yum-bromür
İM4	: 1,3-didesil-1H-imidazol-3-yum-bromür
İS	: İyonik sıvı
İSE	: İyon seçici elektrodlar
J	: Akı
$J_0$	: Başlangıç kütle akısı
k	: Hız sabiti
KELEX 100	: 7-(4-etil-1-metiloktil)-8-hidroksikinolin
LIX <sup>®</sup> 84-I	: 2-hidroksi-5-nonilasetofenon oksim

LIX® 54-100	: 1-fenildekanon-1,3-dion
LMW	: Düşük molekül ağırlığı
LSI	: Pb(II) seçici iyonofor
M	: Membran fazı
MF	: Mikrofiltrasyon
m/s	: Membran/sıyırma arayüzeyi
Mw	: Molekül ağırlığı
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
OSİS	: Oda sıcaklığındaki iyonik sıvılar
P	: Geçirgenlik
PEG	: Polietilen glikol
PİM	: Polimer içerikli membran
PİİM	: Polimer içerikli iyonik membran
PVC	: Poli (vinil klorür)
PVDF	: Poli (vinilidin florür)
PVDF-HFP	: Poli (viniliden florür-heksafloropropilen)
PVP	: Poli (vinilpirolidon)
RO	: Ters osmoz
S	: Sıyırma fazı
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SİM	: Simetrik imidazolyum bromür
SX	: Solvent ekstraksiyonu
SM	: Sıvı membran
TBP	: Tri-n-bütilfosfat
t-DAPA	: N-6-(t-dodesilamid)-2-piridinkarboksilik asit
TDPNO	: 4-(1'-n-tridesil)piridin N-oksit
TETDS	: Tetraetiltiyuram disülfid
TLC	: İnce tabaka kromatografisi
Tm	: Erime sıcaklığı
Tg	: Camsı geçiş sıcaklığı
TOA	: Trioktilamin
TIOA	: Triizooktilamin

TODGA	: N,N,N',N'-tetraoktil-3-oksapentandiamit
TOPO	: Tri-oktilfosfin oksit
TÜİK	: Türkiye İstatistik Kurumu
T2EHP	: Tris (2-etilhekzil) fosfat
USEPA	: Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı
V	: Besleme faz hacmi
V <sub>s</sub>	: Spesifik hacim
XRD	: X-ışınları difraktometresi
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü
$\Delta c$	: Konsantrasyon farkı
$\Delta E$	: Elektriksel potansiyel farkı
$\Delta P$	: Basınç farkı
$\Delta T$	: Sıcaklık farkı
%RF	: Yüzde geri kazanım
2-FP2-NPE	: 2-florofenil 2-nitrofenileter
2-NPOE	: 2-Nitrofenil oktil eter
2-NPPE	: 2-Nitrofenil pentil eter

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Ülkelerin gelişmişlik düzeylerine göre sektörel su kullanımı.....	3
Şekil 1.2. Membran ayırma endüstrisinin gelişimi .....	18
Şekil 1.3. Membranların temel tiplerinin şematik diyagramları .....	20
Şekil 1.4. Membranların farklı sınıfları ile giderilen çözünenleri göreceli büyüklüğü.....	25
Şekil 1.5. Gaz ve iyonların taşıyıcı kolaylaştırılmış taşınımı .....	28
Şekil 1.6. Membran modülleri .....	30
Şekil 1.7. Sıvı membranlar.....	32
Şekil 1.8. Hacimli sıvı membranlar.....	33
Şekil 1.9. Destekli sıvı membran .....	34
Şekil 1.10. DSM konfigürasyon tasarımları.....	35
Şekil 1.11. Destekli sıvı membranlar .....	36
Şekil 1.12. 1992'den 2015'e kadar PİM başlığı ile taranan bilimsel makale sayısı ..	40
Şekil 1.13. PİM'lerde kullanılan bazı polimerlerin moleküler yapısı .....	42
Şekil 1.14. PİM'lerde yaygın kullanılan plastikleştiricilerin kimyasal yapıları.....	48
Şekil 1.15. Katyonik iyonik sıvılar .....	52
Şekil 1.16. Anyonik iyonik sıvılar .....	52
Şekil 1.17. İS'lerin tipik uygulamaları .....	53
Şekil 1.18. Pasif taşınım.....	54
Şekil 1.19. Mobil taşıyıcı ile sıvı membrandaki kolay taşınım mekanizması.....	55
Şekil 1.20. Aktif taşınım mekanizmaları.....	56
Şekil 1.21. Madde akısına ait konsantrasyon gradienti.....	58
Şekil 1.22. Bir bölgede oluşan net akı.....	58
Şekil 1.23. DSM ve PİM taşınımı için konsantrasyon profili .....	62
Şekil 1.24. Cr(VI)'nın farklı konsantrasyon ve pH değerlerindeki türleşmesi.....	68
Şekil 3.1. Simetrik N-N'-dialkil imidazolyum bromür tuzlarının sentezi .....	99

Şekil 3.2. PİİM hazırlama süreçlerinin şematik gösterimi.....	103
Şekil 3.3. PİİM taşınımına ait deney düzenekleri ve tasarımı .....	104
Şekil 4.1. İM1'in <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	109
Şekil 4.2. İM1'in <sup>13</sup> C NMR spektrumu.....	110
Şekil 4.3. İM2'nin <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	112
Şekil 4.4. İM2'nin <sup>13</sup> C NMR spektrumu.....	113
Şekil 4.5. İM3'ün <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	115
Şekil 4.6. İM3'ün <sup>13</sup> C NMR spektrumu.....	116
Şekil 4.7. İM4'ün <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	118
Şekil 4.8. İM4'ün <sup>13</sup> C NMR spektrumu.....	119
Şekil 4.9. Asit türünün Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi.....	123
Şekil 4.10. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> derişiminin Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi .....	124
Şekil 4.11. Sıyırma çözeltisi türünün Cr(VI)'nın organik fazdan sıyırılmasına etkisi .....	125
Şekil 4.12. NH <sub>3</sub> derişiminin Cr(VI)'nın organik fazdan sıyırılmasına etkisi .....	126
Şekil 4.13. PVC bazlı PİİM'ler ile Cr(VI) taşınımının optimizasyon çalışmalarında imidazolyum bromür tuzu oranının akı değerine etkisi.	129
Şekil 4.14. PVC bazlı PİİM'ler ile Cr(VI) taşınımının optimizasyon çalışmalarında imidazolyum bromür tuzu oranının geçirgenlik katsayısına etkisi .....	129
Şekil 4.15. PVC bazlı PİİM'ler ile Cr(VI) taşınımının optimizasyon çalışmalarında PİİM kalınlığının akı değerine etkisi .....	131
Şekil 4.16. PVC bazlı PİİM'ler ile Cr(VI) taşınımının optimizasyon çalışmalarında PİİM kalınlığının geçirgenlik katsayısına etkisi .....	131
Şekil 4.17. PVC bazlı PİİM'ler ile Cr(VI) taşınımının optimizasyon çalışmalarında plastikleştirici türünün akı değerine etkisi .....	133
Şekil 4.18. PVC bazlı PİİM'ler ile Cr(VI) taşınımının optimizasyon çalışmalarında plastikleştirici türünün geçirgenlik katsayısına etkisi ...	133
Şekil 4.19. PVC bazlı PİİM'ler ile Cr(VI) taşınımının optimizasyon çalışmalarında plastikleştirici oranının akı değerine etkisi .....	135
Şekil 4.20. PVC bazlı PİİM'ler ile Cr(VI) taşınımının optimizasyon çalışmalarında plastikleştirici oranının geçirgenlik katsayısına etkisi ..	135

Şekil 4.21. PVC bazlı PİİM'ler ile Cr(VI) taşınımının optimizasyon çalışmalarında polimer ortalama molekül ağırlığının (~Mw) akı değerine etkisi .....	137
Şekil 4.22. PVC bazlı PİİM'ler ile Cr(VI) taşınımının optimizasyon çalışmalarında polimer ortalama molekül ağırlığının (~Mw) geçirgenlik katsayısına etkisi .....	137
Şekil 4.23. PVDF-HFP bazlı PİİM'ler ile Cr(VI) taşınımının optimizasyon çalışmalarında imidazolyum bromür tuzu oranının akı değerine etkisi .....	139
Şekil 4.24. PVDF-HFP bazlı PİİM'ler ile Cr(VI) taşınımının optimizasyon çalışmalarında imidazolyum bromür tuzu oranının geçirgenlik katsayısına etkisi .....	139
Şekil 4.25. PVDF-HFP bazlı PİİM'ler ile Cr(VI) taşınımının optimizasyon çalışmalarında PİİM kalınlığının akı değerine etkisi .....	141
Şekil 4.26. PVDF-HFP bazlı PİİM'ler ile Cr(VI) taşınımının optimizasyon çalışmalarında PİİM kalınlığının geçirgenlik katsayısına etkisi .....	141
Şekil 4.27. PVDF-HFP bazlı PİİM'ler ile Cr(VI) taşınımının optimizasyon çalışmalarında plastikleştirici türünün akı değerine etkisi .....	143
Şekil 4.28. PVDF-HFP bazlı PİİM'ler ile Cr(VI) taşınımının optimizasyon çalışmalarında plastikleştirici türünün geçirgenlik katsayısına etkisi .....	143
Şekil 4.29. PVDF-HFP bazlı PİİM'ler ile Cr(VI) taşınımının optimizasyon çalışmalarında plastikleştirici oranının akı değerine etkisi .....	145
Şekil 4.30. PVDF-HFP bazlı PİİM'ler ile Cr(VI) taşınımının optimizasyon çalışmalarında plastikleştirici oranının geçirgenlik katsayısına etkisi .....	145
Şekil 4.31. Optimum taşınım şartlarında PVC bazlı optimum PİİM ile besleme fazındaki Cr(VI) konsantrasyonunun akı değerine etkisi .....	147



Şekil 4.32. Optimum taşınım şartlarında PVC bazlı optimum PİİM ile besleme fazındaki Cr(VI) konsantrasyonunun geçirgenlik katsayısına etkisi .....	148
Şekil 4.33. Optimum taşınım şartlarında PVDF-HFP bazlı optimum PİİM ile besleme fazındaki Cr(VI) konsantrasyonunun akı değerine etkisi .....	149
Şekil 4.34. Optimum taşınım şartlarında PVDF-HFP bazlı optimum PİİM ile besleme fazındaki Cr(VI) konsantrasyonunun geçirgenlik katsayısına etkisi .....	150
Şekil 4.35. Optimum taşınım şartlarında PVC bazlı optimum PİİM ile besleme fazındaki metal türlerinin akı değerine etkisi.....	152
Şekil 4.36. Optimum taşınım şartlarında PVC bazlı optimum PİİM ile besleme fazındaki metal türlerinin geçirgenlik katsayısına etkisi.....	152
Şekil 4.37. Optimum taşınım şartlarında PVDF-HFP bazlı optimum PİİM ile besleme fazındaki metal türlerinin akı değerine etkisi.....	154
Şekil 4.38. Optimum taşınım şartlarında PVDF-HFP bazlı optimum PİİM ile besleme fazındaki metal türlerinin geçirgenlik katsayısına etkisi.....	154
Şekil 4.39. Optimum taşınım şartlarında PVC bazlı optimum PİİM ile 24 saatteki etkin Cr(VI) taşınımının akı değerine etkisi .....	156
Şekil 4.40. Optimum taşınım şartlarında PVC bazlı optimum PİİM ile 24 saatteki etkin Cr(VI) taşınımının geçirgenlik katsayısına etkisi .....	157
Şekil 4.41. Optimum taşınım şartlarında PVDF-HFP bazlı optimum PİİM ile 24 saatteki etkin Cr(VI) taşınımının akı değerine etkisi .....	158
Şekil 4.42. Optimum taşınım şartlarında PVDF-HFP bazlı optimum PİİM ile 24 saatteki etkin Cr(VI) taşınımının geçirgenlik katsayısına etkisi .....	159
Şekil 4.43. Sulu çözeltilerin yenilenme sayısının optimum PVC bazlı PİİM ekstraksiyonu yüzdesine etkisi.....	160
Şekil 4.44. Sulu çözeltilerin yenilenme sayısının optimum PVDF-HFP bazlı PİİM ekstraksiyonu yüzdesine etkisi .....	161
Şekil 4.45. Optimum taşınım şartlarında membran bekletme ortamının Cr(VI) akı değerine etkisi .....	162
Şekil 4.46. Optimum taşınım şartlarında membran bekletme ortamının Cr(VI) geçirgenlik katsayısına etkisi .....	163

## TABLolar LİSTESİ

Tablo 1.1. Kimyasal ve benzer endüstrilerdeki su kullanım miktarları ve kirlilik boyutu.....	2
Tablo 1.2. Türkiyede sektörel toplam su kullanımı .....	3
Tablo 1.3. Başlıca kirletici endüstriler ve kirleticilerin doğası .....	4
Tablo 1.4. Krom ve bileşiklerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri .....	16
Tablo 1.5. Kurulan membran ayırma teknolojilerinin özellikleri ve uygulama alanları.....	22
Tablo 1.6. Membran proseslerinin ayırma prensipleri .....	23
Tablo 1.7. Literatürde PİM'lerde kullanılan ekstraktantlar ve hedef maddeler .....	45
Tablo 1.8. Taşınım çalışmalarında kullanılan bazı plastikleştiricilere ait dielektrik sabiti ve viskozite değerleri.....	51
Tablo 3.1. Sentezlenen simetrik imidazol türevlerinin kodları ve özellikleri .....	100
Tablo 4.1. Simetrik imidazolyum bromür tuzlarının kırılma indisi değerleri.....	120
Tablo 4.2. Simetrik imidazolyum bromür tuzlarının iletkenlik değerleri .....	120
Tablo 4.3. Simetrik imidazolyum bromür tuzlarının yoğunluk ve spesifik hacim değerleri.....	121
Tablo 4.4. Simetrik imidazolyum bromür tuzlarının viskozite değerleri.....	121
Tablo 4.5. Asit türünün Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi.....	122
Tablo 4.6. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> derişiminin Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi .....	124
Tablo 4.7. Sıyırma çözeltisi türünün Cr(VI)'nın organik fazdan sıyırılmasına etkisi .....	125
Tablo 4.8. NH <sub>3</sub> derişiminin Cr(VI)'nın organik fazdan sıyırılmasına etkisi.....	126
Tablo 4.9. Cr(VI), Co(II), Ni(II), Fe(III) ve Cu(II) içeren asidik çözeltiler için Cr(VI)'nın sulu faz özellikleri.....	127
Tablo 4.10. PVC bazlı PİİM ile Cr(VI) taşınımına ekstraktant oranının etkisi .....	128
Tablo 4.11. PVC bazlı PİİM ile Cr(VI) taşınımına membran kalınlığının etkisi.....	130

Tablo 4.12. PVC bazlı PİİM ile Cr(VI) taşınımına plastikleştirici türünün etkisi ...	132
Tablo 4.13. PVC bazlı PİİM ile Cr(VI) taşınımına plastikleştirici oranının etkisi ..	134
Tablo 4.14. PVC bazlı PİİM ile Cr(VI) taşınımına polimer ortalama molekül ağırlığının (~Mw) etkisi .....	136
Tablo 4.15. PVDF-HFP bazlı PİİM ile Cr(VI) taşınımına ekstraktant oranının etkisi .....	138
Tablo 4.16. PVDF-HFP bazlı PİİM ile Cr(VI) taşınımına membran kalınlığının etkisi .....	140
Tablo 4.17. PVDF-HFP bazlı PİİM ile Cr(VI) taşınımına plastikleştirici türünün etkisi .....	142
Tablo 4.18. PVDF-HFP bazlı PİİM ile Cr(VI) taşınımına plastikleştirici oranının etkisi .....	144
Tablo 4.19. Asidik çözeltilerden Cr(VI) taşınımı için optimum PVC ve PVDF-HFP bazlı PİİM'lerin özellikleri.....	146
Tablo 4.20. PVC bazlı optimum PİİM ile Cr(VI) taşınımına Cr(VI) konsantrasyonunun etkisi .....	147
Tablo 4.21. PVDF-HFP bazlı optimum PİİM ile Cr(VI) taşınımına Cr(VI) konsantrasyonunun etkisi .....	149
Tablo 4.22. PVC bazlı optimum PİİM ile Cr(VI) taşınımına besleme fazındaki metal türlerinin etkisi .....	151
Tablo 4.23. PVDF-HFP bazlı optimum PİİM ile Cr(VI) taşınımına besleme fazındaki metal türlerinin etkisi .....	153
Tablo 4.24. PVC bazlı optimum PİİM ile 24. saatin sonunda elde edilen Cr(VI) taşınım değerleri.....	156
Tablo 4.25. PVDF-HFP bazlı optimum PİİM ile 24. saatin sonunda elde edilen Cr(VI) taşınım değerleri.....	158
Tablo 4.26. İM4 içeren PVC bazlı optimum PİİM ile besleme ve sıyırma çözelti değişim sayısına karşılık elde edilen %E değerleri.....	160
Tablo 4.27. İM4 içeren PVDF-HFP bazlı optimum PİİM ile besleme ve sıyırma çözelti değişim sayısına karşılık elde edilen %E değerleri .....	161
Tablo 4.28. PVDF-HFP bazlı optimum PİİM'in farklı bekletme ortamlarına karşı elde edilen Cr(VI) taşınım değerleri .....	162

Tablo 4.29. Yalnızca polimer ve plastikleştirici kullanılarak hazırlanan membranlara ait farklı odak oranlarındaki SEM görüntüleri.....	164
Tablo 4.30. Kullanılmamış optimum bileşime sahip ve Cr(VI) taşınımında kullanılmış optimum bileşime sahip PVDF-HFP membranlara ait SEM görüntüleri.....	165
Tablo 4.31. Kullanılmamış optimum bileşime sahip ve Cr(VI) taşınımında kullanılmış optimum bileşime sahip PVC membranlara ait SEM görüntüleri.....	165
Tablo 4.32. PVC bazlı membranların karşılaştırmalı AFM ve temas açısı görüntüleri .....	167
Tablo 4.33. PVDF-HFP bazlı membranların karşılaştırmalı AFM ve temas açısı görüntüleri .....	168
Tablo 5.1. Optimum şartlarda PİİM'ler ile Cr(VI) taşınımlarının karşılaştırılması .....	176

## ÖZET

Anahtar kelimeler: Cr(VI) taşınımı, polimer içerikli membranlar, iyonik sıvılar, imidazolyum tuzu.

Bu çalışmada, bütül, heksil, oktil ve desil düz alkil zincirlerinin substitüe olduğu simetrik imidazolyum bromür (SİM) tuzlarını içeren polimer içerikli iyonik membranlar (PİİM) ile asidik çözelti ortamından Cr(VI) iyonlarının seçici ekstraksiyonu araştırılmıştır. Sentezlenen bu tuzların moleküler yapıları <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR teknikleri ile aydınlatılmıştır. Aynı zamanda SİM tuzları yoğunluk, iletkenlik, kırılma indisi ve viskozite açılarından da fizikokimyasal olarak karakterize edilmiştir. Gerçekleştirilen solvent ekstraksiyon deneyleri ile SİM tuzlarının Cr(VI) ekstraksiyonu ve sıyırılması için gerekli sulu çözelti özellikleri belirlenmiştir. Cr(VI)'nın optimum taşınımının sağlanacağı PİM bileşimini belirlemek için polimer türü, plastikleştirici türü ve miktarı, ekstraktant konsantrasyonu ve membran kalınlığı parametreleri optimize edilmiştir. Optimum PİİM bileşenleri; PVC bazlı PİİM'ler için membran kalınlığı; 52,90 µm, plastikleştirici türü; 2-NPOE, plastikleştirici miktarı; %24,97 (w/w) ve ekstraktant miktarı %27,00 (w/w) ve PVDF-HFP bazlı PİİM'ler için membran kalınlığı; 92,38 µm, plastikleştirici türü; 2-NPOE, plastikleştirici miktarı; %11,35 (w/w) ve ekstraktant miktarı %21,86 (w/w) olarak belirlenmiştir. Optimum şartlarda farklı başlangıç konsantrasyonlarında Cr(VI) içeren asidik çözeltilere karşı Cr(VI) taşınım parametrelerinin değişimi incelenmiştir. SİM tuzlarının PİİM içerisindeki etkinliklerinin alkil zincir uzunluklarına bağlı olarak İM4>İM3>İM2>İM1 sırasına göre değiştiği tespit edilmiştir. Hazırlanan PİİM'lerin Cr(VI) seçicilikleri Cd(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Fe(III) ve Ni(II) iyonlarını içeren asidik çözelti ortamında incelenmiş ve optimum bileşimde hazırlanan PVC ve PVDF-HFP bazlı PİİM'lerin Cr(VI) iyonlarına karşı oldukça seçici olduğu belirlenmiştir. Taşınım deneylerinden önce ve sonra SEM, AFM ve temas açısı ölçümleri yapılarak optimum PİİM'lerin metal taşınımı ile yüzey özelliklerinin değişimleri incelenmiştir. Sonuç olarak, İM4 içeren PVDF-HFP bazlı optimum PİİM ile 25 mg/L Cr(VI) içeren asidik çözeltilerden %77,64 oranında, çoklu metal iyonları içeren asidik sulu çözeltilerden ise %71,92 oranında geri kazanım sağlanmıştır.

# THE SELECTIVE EXTRACTION OF Cr(VI) ION WITH POLYMER INCLUSION MEMBRANE(PIM) TECHNIQUE CONTAINING SYMMETRICAL IMIDAZOLE DERIVATIVES

## SUMMARY

Keywords: Cr(VI) transport, polymer inclusion membranes, ionic liquids, imidazolium salt.

In this study, the selective extraction of Cr(VI) ions from acidic solution were investigated by polymer inclusion ionic membranes (PIIMs) containing butyl, hexyl, octyl and decyl straight alkyl chains substituted symmetrical imidazolium bromide (SIM) salts. The molecular structures of these salts were illuminated by  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR techniques. The SIM salts were characterized as physicochemical regarding density, conductivity, refractive index and viscosity at the same time. Aqueous solution properties of SIM salts required for extraction and stripping of Cr(VI) were determined by solvent extraction experiments performed. PIM compositions were committed to ensure optimal transport of Cr(VI). Therefore, the polymer type, the plasticizer type and amount, the extractant concentration and the membrane thickness parameters were optimized. Optimum composition of PIIM was determined as membrane thickness; 52.90  $\mu\text{m}$ , plasticizer type; 2-NPOE, the rate of the plasticizer; 24.97% (w/w) and the rate of the extractant 27.00% (w/w) for PVC-based PIIMs. Also, membrane thickness; 92.38  $\mu\text{m}$ , plasticizer type; 2-NPOE, the rate of the plasticizer; 11.35% (w/w) and the rate of the extractant 21.86% (w/w) for PVDF-HFP-based PIIMs. The change of Cr(VI), transport parameters versus acidic solutions containing different initial concentrations of Cr(VI) in the optimum conditions, was investigated. The extraction capabilities of the SIM salts in the PIIM depending on the alkyl chain lengths were found to vary in the order of IM4>IM3>IM2>IM1. Cr(VI) selectivities of the PIIMs prepared were investigated in the acidic solution containing Cd(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Fe(III) and Ni(II) ions. PVC and PVDF-HFP based PIIMs prepared at the optimum composition was determined as highly selective to Cr (VI) ions. Surface properties changing of optimum PIIMs before and after metal transport were investigated by SEM, AFM and contact angle measurements. Finally, the recovery of Cr(VI) was found as 77.64% and 71.92% from the acidic solutions including 25 mg/L Cr(VI) and acidic aqueous solutions containing multimetal ions with IM4 containing PVDF-HFP based PIIMs in optimum conditions.

## **BÖLÜM 1. GİRİŞ**

İnsan ve ekosistemin temel ihtiyaçlarının karşılanmasında suyun miktarı önemli olduğu kadar su kalitesi de bir o kadar önemlidir. Fakat geçmişte olduğu kadar günümüzde de su kalitesine yönelik gereken önem verilmemektedir [1-3]. Su kalitesine bağlı olarak birçok ekonomik, sosyal, çevresel ve sağlıksal problemlerle karşı karşıya kalınmaktadır. Sosyal ve ekonomik kalkınmanın önemli bir parametresi haline gelen su kalitesinin kötü olması durumunda insan ve ekosistem sağlığı riske girecek ve su kalitesinin kötüleşmesi sosyo-ekonomik gelişmeyi tehdit edecektir [3].

Su maliyeti neredeyse ücretsiz kullanılabilir değerli bir maddedir. Ancak bugün itibari ile su ne toplumdaki insanlar için ne de sanayi için ücretsizdir. Sanayide kullanılan su maliyetinin bir seviyeye kadar yükseldiği bilinmektedir. Su ayrıca günümüzde sanayide kullanılan herhangi bir hammadde olarak kabul edilmektedir. Bu kapsamda sanayide kullanılan sular çeşitli rol ve işlevleri yerine getirir ve kullanılan sistemlerde genellikle endüstriyel atık su olarak deşarj edilir. Bu endüstriyel atık suların çevreye salınımı ise önemli bir etki oluşturur ve ayrıca çeşitli zararlara neden olabilir. Bu durum su kullanımının azaltılması ve atık suyun çevreye boşaltılmasının daha güvenli hale getirilmesi veya arıtılması ile giderilebilir. Çoğu endüstrilerde üretilen atık suyun miktarı prodesten prosese önemli ölçüde değişir az gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerde bu miktar çok yüksektir [4].

Kimyasal ve benzer proses endüstrileri yoğun bir şekilde su kullanmaktadır. Sanayideki bu su ihtiyacı yüzey suyu, yeraltı suyu ve geri kazanılmış su (endüstriyel atık su/kentsel kanalizasyon suyu) kaynaklarından karşılanmaktadır. Tablo 1.1’de kullanım amaçlarına göre sanayide kullanılan suların miktarı ve kirlilik boyutu verilmektedir. Reaktant ve solvent olarak kullanılan suyun miktarı düşük olmasına

rağmen kirlilik boyutu yüksektir. Bu yüzden su kirliliğinin etkinliği endüstrilerdeki farklı kullanımlara göre değişmektedir.

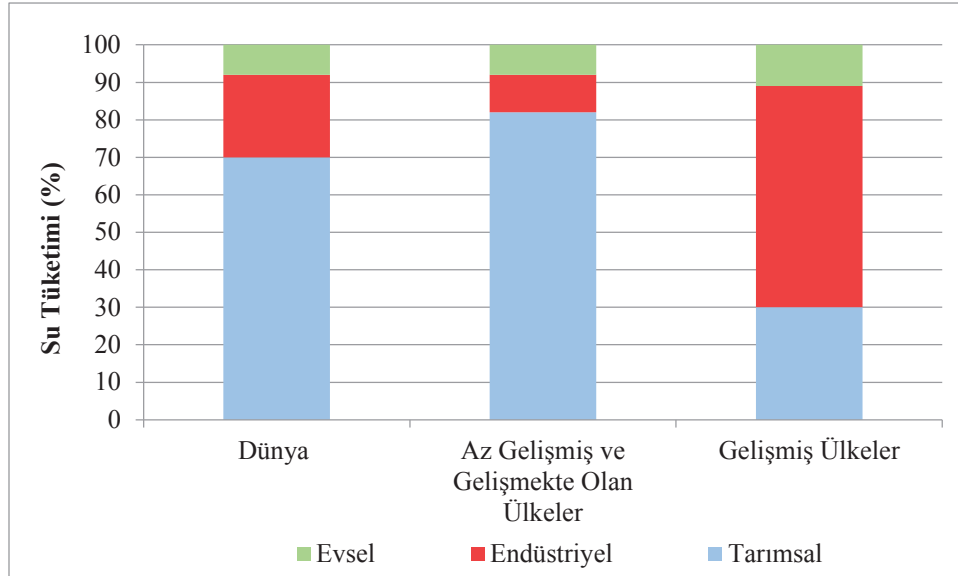
Tablo 1.1. Kimyasal ve benzer endüstrilerdeki su kullanım miktarları ve kirlilik boyutu [4]

<b>Kullanımı</b>	<b>Hacmi/miktar</b>	<b>Kirlilik boyutu</b>
Reaktant	Düşük	Yüksek
Solvent	Düşük	Yüksek
Temizleme/sıyırma ajanı	Orta	Orta
Soğutma suyu	Büyük	Düşük
Buhar kazanı suyu	Büyük	Düşük

Yeryüzünde toplam kullanılabilir suyun %97,5'i tuzlu ve kullanışlı değildir. Yeryüzünün dörtte üçü sularla kaplı olmasına rağmen, geri kalan %2,5 temiz tatlı suyun sadece marjinal bir kısmı, yaklaşık %1'i insan tüketimi için elverişlidir [3, 4]. 20. yüzyılda dünya nüfusunun üçe katlanması ile su tüketimi altı kat daha artmış ve endüstriyel tüketimde hızla büyümüştür. Dünya nüfusu yenilenebilir yer altı ve yüzey su kaynaklarının %54'ünü kullanmaktadır. 2025 yılında bu değer %90'a yükseleceği öngörülmektedir. Bu yüzden son zamanlarda dünyanın büyük bir kısmında büyük ölçüde "su krizi" hissiyatı başlamıştır [5]. Su kıtlığında artan nüfus, su israfı, kirlenici su kaynakları ve su yönetimindeki problemler tetikleyici unsur olarak önümüze çıkmaktadır [4, 6]. Dünya çapındaki kanalizasyon, endüstriyel ve tarımsal kaynaklı toplam atık su miktarı günde on milyonlarca metreküptür. Gelişmekte olan ülkelerdeki atıksuların önemli bir kısmı arıtılmadan çevreye boşaltılarak diğer su kütlelerinin büyük bir kirliliği ile sonuçlanmaktadır. Atık suların %80'inden daha fazlası arıtılmadan su kütlelerinin içine boşaltılmaktadır. Bu kirlilik ise su kaynaklarına bağımlı o çevredeki canlı türlerini tehlikeye atar [4, 7].

2003 yılı verileri baz alınarak dünya çapındaki ülkelerin gelişmişlik düzeylerine ve sektörlere göre elde edilen su kullanım yüzdeleri Şekil 1.1'de verilmektedir. Dünya çapındaki sektörel su kullanımları ülkelerin gelişmişlik düzeyini yansıtmaktadır. Gelişmekte olan ülkelerin tarımsal su tüketimi yaklaşık %82 iken, gelişmiş olan ülkelerde bu oran %30'lara kadar düşmektedir. Kısacası gelir düzeyi yüksek olan ülkelerde tarımsal su kullanımının yerini sanayi sektörü almaktadır [3, 4].





Şekil 1.1. Ülkelerin gelişmişlik düzeylerine göre sektörel su kullanımı [3]

Çevre ve Şehircilik Bakanlığı 2012 yılı verilerine göre Türkiye'nin 1990–2012 yılları arasında tüketilen toplam su miktarı büyük bir artış göstermiştir. Önümüzdeki yıllarda ihtiyaç duyulacak su miktarının bugünkü su tüketiminden çok daha fazla olacağı göz ardı edilemez. Türkiye'nin gelecekteki su ihtiyacı giderek artacaktır. Bu durum su kaynaklarına yönelik stresi daha da artıracaktır [3]. Türkiye'deki sektörler göre su tüketimi Tablo 1.2'de verilmektedir. Nüfus artışı, hızlı kentleşme ve sanayileşme eğilimleri göz önüne alındığında 2030 yılında toplamda 112 km<sup>3</sup> su tüketimine ulaşılabileceği tahmin edilmektedir [8]. Bu durum atık suların tekrar kullanılabilirliği için arıtma sistemlerinin geliştirilerek tesislere entegre edilmesini gerektirmektedir [6].

Tablo 1.2. Türkiyede sektörel toplam su kullanımı [8]

Yıl	Toplam su tüketimi		Sektörler					
			Sulama		Eysel		Sanayi	
	km <sup>3</sup>	%	km <sup>3</sup>	%	km <sup>3</sup>	%	km <sup>3</sup>	%
1990	30,5	100	22	72	5,1	17	3,4	11
2004	40,1	100	29,6	74	6,2	15	4,3	11
2008	46	100	34	74	7	15	5	11
2012	44	100	32	73	7	16	5	11
2030	112	100	72	64	18	16	22	20

Endüstriyel atıksu arıtma, geri dönüşüm ve tekrar kullanım konusu tüm kimyasal ve benzer endüstriler için önemlidir. Hatta büyük miktarlarda atık su üreten sektörlerin bazıları için daha da önemlidir [4]. Türkiye’de sanayi atıksuyu, toplam deşarj edilen atıksuyun yaklaşık %1’i kadar olsa da atık su içeriğindeki yüksek zehirliliğe sahip civa, kurşun, krom ve çinko gibi metaller çok büyük tehdit kaynağıdır. Sanayi faaliyetlerinin çevreye verdiği zararlar diğer faaliyetlere göre daha fazladır. TÜİK 2008 tarihli Sanayi Grubu ve Arıtılma Durumuna Göre Deşarj Edilen Atık Su Miktarı çalışması sonuçlarına göre 1 km<sup>3</sup> atıksu deşarj edilmiş olup bu miktarın sadece %16’sı arıtılmışken %84’ü ise arıtılmadan alıcı ortamlara boşaltılmıştır. Su kalitesi ile ilgili problemlerin önlenmesi ve su kalitesinin artırılması ile ilgili politikalara temel oluşturacak dört ana strateji vardır [3];

- a. Kirlilik kaynaklarının kontrolü
- b. Kirli suyun arıtılması
- c. Atıksuyun yeniden/güvenli kullanımı
- d. Ekosistem restorasyonu

Kirleticilerin detayları ile birlikte en çok su kirletici endüstriler Tablo 1.3’de listelenmektedir. Bu tabloda aynı zamanda bir strateji olarak atıksu arıtma, geri dönüşüm ve yeniden kullanım için önemli endüstri sektörleri verilmektedir [4].

Tablo 1.3. Başlıca kirletici endüstriler ve kirleticilerin doğası [4]

Başlıca kirleten sanayiler	Kirleticilerin doğası
Çimento değirmenleri	Toz partiküller, alkali, kükürt oksitler, azot oksitler, <b>ağır metaller</b> , atık toprak, yan ürün alçı, kömür külü
Şeker	Zemin yıkama atıkları, şeker kamışı suyu, pekmez
Termik santraller	Uçucu kül, <b>ağır metaller</b> , kömür, petrol, askıda kalmış katı maddeler
Damıtma tesisleri	Glukoz, polisakkaritler, etanol, gliserol, amino asitler, proteinler, karamela, yüksek tuz konsantrasyonu, organik madde, sülfatlar
Gübreler	Organik maddeler, amonyak, nitrat, fosfor, florür, <b>kadmiyum / diğer ağır metaller</b> ve askıda kalmış katı maddeler
Petrol / Petrokimya	Yağ, asit, soda çamuru, hidrojen sülfid, kurşun çamuru, hidrokarbonlar, kullanılmış filtre kil, etilen glikol, 1,4-dioksan

Tablo 1.3. (Devamı) [4]

Başlıca kirlüten sanayiler	Kirleticilerin doğası
Madencilik sektörü	<b>Bakır, kurşun, çinko, cıva gibi ağır metaller</b> , kadmiyum oksit, kalsiyum oksit, sodyum oksit, baryum oksit, bakır oksit, çinko oksit, sülfatlar, klor, lityum oksit, manganez oksit, magnezyum oksit, silika, alçı taşı, hidroksitler, karbonatlar, siyanür, sülfür
Entegre demir ve çelik	Amonyak, siyanür, benzen, naftalin antrasen, fenol, kresol, <b>ağır metaller</b>
Selüloz ve yüksek kaliteli kâğıt	Sodyum hidroksit, sodyum karbonat, sodyum sülfid, bisülfür, elementer klor, klor dioksit, kalsiyum oksit, HCl, organik halitler, zehirli kirletici maddelerin, kireç çamuru, ahşap işleme artıkları, <b>ağır metallerin izleri</b> , patojenler olarak kimyasal maddelerin yüksek konsantrasyonu
Tabakhaneler	Organik maddeler, <b>Cr gibi ağır metaller</b> , amonyaklı azot, asitler, tuzlar, sülfürler, askıda kalmış katı maddeler, boyalar, katı yağlar, yağ
Farmasötikler	Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH), arsenik trioksit, klorambusil, epinefrin, siklofosamid, nikotin, daunomisin, nitrogliserin, melfalan, fizostigmin, mitomisin C, fizostigmin salisilat, streptozotosin, % 0,3 üzerinde warfarin, urasil hardalı, halojenlenmiş / halojen olmayan çözücüler, organik kimyasallar, çamur ve katranlar, <b>ağır metaller</b> , deney hayvan kalıntıları
Boya ve boya ara maddeleri / tekstil ürünleri	Tuzların kompleks karışımı, asitler, <b>ağır metaller</b> , organik klorlu tabanlı pestisitler, pigmentler, boyalar, PAH'lar
Pestisitler	Uçucu aromatikler, halometanlar, siyanür, halo eterler, <b>ağır metaller</b> , klorlanmış etan, ftalatlar, PAH'lar

Ağır metaller 63,5 ve 200,6 arasında atomik ağırlıklara sahip, yoğunluğu 5,0'den daha büyük olan elementlerdir. Metal kaplama, madencilik, gübre, tabakhane, pil, kâğıt ve pestisit sanayileri gibi hızlı gelişen endüstriler ile ağır metal atık suları özellikle gelişen ülkelerde çevreye direkt veya dolaylı olarak deşarj edilmektedir [9]. Elektro kaplama, elektronik malzemeler ve metal temizleme endüstrilerinden ortaya çıkan atık su, ağır metallerin genellikle büyük miktarını içerir ve çevreye boşaltılmadan önce endüstriyel atık sulardan uzaklaştırılmazsa ciddi su kirliliği problemlerine sebep olur [10]. Atık suların çevreye deşarjı ağır metal salınımının birincil kaynağıdır. Ağır metaller büyük ölçüde sülfidler, oksitler, karbonatlar ve

silikatlar gibi doğal mineral şeklinde oluşmaktadır. Bu doğal bileşikler çoğunlukla suda çözünmez ve yalnızca çok yavaş hava yoluyla bozunarak yağış ve yer altı sularına maruz kalırlar [11]. Ağır metaller canlı organizmalar için toksik ve kanserojen olduğu için endüstriyel atık sulardan giderilmesi büyük önem arz etmektedir. Metallerin yüksek konsantrasyonu Cu, Ni, Cr, Pb, Hg gibi çoğu metaller ile ilişkili kronik toksisiteden dolayı arzu edilmez. Ağır metallerin temel toksik etkisi, diğer sağlık sorunlarını oluşturmasından başka insanlarda zihinsel ve öğrenme yeteneklerini olumsuz bir şekilde etkiler. İnsanlarda ağır metallerin birikimi, böbrek yetmezliği, sinir sistemi hasarı ve kemik hasarının yanı sıra diğer ciddi hastalıklara neden olur. Bu önemli bir konu olduğu için araştırmacıların dikkatini çekmiş ve literatürde iyi bir konum edinmiştir. Sulu çözeltilerden ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması için yeni teknolojilerin geliştirilmesi gerekmektedir. İyon değişimi [12, 13], adsorpsiyon [14, 15], membran filtrasyon [16-18], solvent ekstraksiyon [19, 20], çöktürme [21, 22] vs gibi farklı fizikokimyasal yöntemlerin uygulaması atıksularda bulunan ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması için kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin kullanımında özellikle işleme maliyeti karar vermekte önemli bir rol oynamaktadır [4, 23]. Bu kapsamda maliyeti düşük arıtma teknolojilerinin, temiz teknolojilerin ve ikame işlemlerinin geliştirilmesi gerekmektedir [3].

Ayırma prosesleri genellikle hem sermaye hem de işletme maliyetlerinin %40-70'ini temsil eder. Kimyasal ve petrokimyasal endüstrilerde enerji maliyetinin yaklaşık olarak %45'ini oluşturur. Atıksu işleme maliyeti bakım işlemlerinin yanı sıra karmaşık tasarım ve işlemleri gerektirdiği için oldukça önemlidir. Bu yüzden atıksu arıtımında ayırma bilimi ve teknolojisi artık sadece arındırma veya geri kazanım üzerinde değil aynı zamanda enerji verimliliğinin artırılması ve maliyet rekabet gücünün artırılması üzerinde de bir sorumluluk almaktadır [4].

Deri tabaklama, metalurji, elektrokaplama ve diğer sanayilerde kromun yaygın kullanımı atıksu, yeraltı ve toprakta bulunduğu zaman büyük bir çevresel problem olan sulu kromun salınımına yol açmaktadır. Krom sulu çözeltilerde en sık Cr(VI) ve Cr(III) olarak ortaya çıkar [24]. Cr(VI) formu Cr(III)'den çok daha toksik olarak tanımlanmakta olup bakteriler, bitkiler, hayvanlar ve insanlar için toksik olduğu

bilinmektedir. İnsalcıl toksisite, böbrek, karaciğer ve gastrik hasarının yanısıra akciğer kanserini içermektedir. Bu, Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) atık suda 0.005 ppm düzeyinde Cr(VI)'nın toksik sınırlarını öneren bir nedendir. Birçok ülke doğal veya içme suyunda Cr(VI)'nın maksimum izin verilen konsantrasyonunun düzenlemelerine sahiptir [25]. Kromun sanayideki ortalama konsantrasyon aralığı 2-22 ppm'dir [26]. WHO ve EPA kromun ciddi toksisitesinden ve kanserojen özelliğinden dolayı içme suyunda maksimum krom konsantrasyonu olarak 50 ppb (0,05 ppm) değerini belirtmiştir. Cr(III) insan beslenmesinin bir parçası olmasına rağmen sudaki mevcudiyeti Cr(VI) kadar katı olarak düzenlenir. Çünkü kromun bu formları belirli koşullar altında birbirlerine dönüşebilir. Bu yüzden toplam kromun izin verilen maksimum konsantrasyonu EPA tarafından 100 ppb (0,1 ppm) olarak belirlenmiştir [27].

Son on yıl boyunca farklı metotlar (adsorpsiyon, çöktürme, şelatlayıcı iyon değişimi, solvent ekstraksiyonu ve membran prosesleri) sulu çözeltilerden kromun giderilmesi veya kazanılması için araştırılmaktadır [24]. Solvent ekstraksiyonu sulu çözeltilerden Cr(VI)'nın giderilmesi için yaygın olarak kullanılan bir metottur. Fakat son yıllarda ayırma işlemleri için sıvı membran uygulamalarında kayda değer bir artış bulunmaktadır. Alternatif bir ayırma teknolojisi olarak sıvı membranlar, hacimli sıvı membranlar (HSM)[28, 29], emülsiyon sıvı membranlar (ESM)[30, 31] ve destekli sıvı membranlar (DSM)[32, 33] olmak üzere üç sınıfa ayrılmaktadır [25, 34]. Sıvı membranların bazı dezavantajları bulunmaktadır. HSM'ler düşük ara yüzeysel yüzey alanları ve kütle transfer akılarından dolayı teoriksel çalışmaları sınırlandırılmaktadır. ESM'ler için ana problem emülsiyon kırılmalarıdır. DSM'lerin en büyük dezavantajı ise zayıf kararlılıklarıdır. HSM, ESM ve DSM'lerin bu dezavantajlarını ortadan kaldırmak için son zamanlarda polimer içerikli membranlar (PİM) hazırlanmakta ve ayırma işlemlerinde kullanılmaktadır. Sıvı membranların diğer türlerine nisbeten PİM'lerin kararlılığı, sulu çözeltilerden metal iyonlarının giderilmesi açısından ve seçici ayırımından dolayı dikkat çekmektedir. Ayrıca son yıllarda PİM'lere yönelik yapılan çok sayıda atfın bu membranlara büyük bir ilginin olduğunu göstermektedir. Metal iyonlarının ve küçük organik moleküllerin ekstraksiyonu ve taşınımı ile ilgili yapılan genel bir değerlendirmede PİM'lerin DSM'lerden daha iyi mekanik

özelliklere ve kimyasal dirence sahip olduğu belirtilmektedir. PİM'ler hem kolay kurulum ve işletme hem de yüksek seçiciliği ile hızlı bir metal iyon taşınımı sağlamaktadır [24, 35].

PİM teknolojisi metalik ve metalik olmayan iyonik türlerin ve küçük organik moleküllerin güvenli ve etkili ayrımı için nispeten yeni bir teknolojidir. Son yıllarda PİM'lerin gelişimi metal iyon geri kazanımı için geleneksel solvent-solvent ekstraksiyon prosesine potansiyel bir alternatif olarak hızlı bir şekilde artmaktadır. PİM'ler genellikle toksik, uçucu ve yanıcı kimyasalların büyük ölçekli stoklarını gerektiren sıvı-sıvı ekstraksiyon teknikleri için daha güvenli bir alternatif olarak geliştirilmiştir. Birçok araştırmacı mevcut solvent ekstraksiyonu (SX) teknolojilerini PİM sistemlerine başarıyla uyarlamıştır [36, 37]. PİM'ler genellikle plastikleştiriciler ve/veya kimyasal modifiye ediciler ile bir arada, bir temel polimer matriksinde (tipik olarak poli (vinil klorür, PVC) ya da ester-ikame edilmiş selüloz türevleri, örneğin selüloz triasetat (CTA)) bir ekstraksiyon reaktifini kapsüller. PİM film genel olarak polimer, ekstraktant ve gerekliyse bir plastikleştirici içerir [37-41]. Ekstraktant, hedef türler için seçici membran geçirgenliği sağlayan bir misafir konakçı spesifik molekül olarak işlev gören önemli bir bileşendir. PİM'lerdeki kolaylaştırılmış taşınım mekanizması onların homojenlik doğası hakkındaki anlayış eksikliği sebebiyle spekilasyonlara hala açıktır. Son yıllarda, bazı çalışmalar PİM'lerin homojenliğinin araştırılması için gerçekleştirilmektedir. SEM analizleri sayesinde PİM'lerin içyapısı hakkında tahminde bulunularak değerlendirme yapılabilmektedir [36]. Uygun bir bileşime sahip membranın seçimi yüksek verimlilik elde etmek için kritik bir önemdedir. Kullanılabilir malzemeler deney koşulları altında kararlı olmak ve aynı zamanda düşük kütle taşınım dirençleri ile bir sistem oluşturmak zorundadır. Sentetik organik (polimerik) membranlar özelliklerinin ayarlanma olanağı ve daha düşük maliyetinden dolayı bir ayırma işleminin gereksinimleri için sentetik inorganik membranlardan çok daha ilgi çekmektedir. Polimerler organik veya inorganik ajanların geniş bir aralığı için son derece termal olarak kararlı ve dayanıklıdır. Çünkü taşınım gözenekli membranların gözenekleri boyunca oluşur ve porozite dahi önemli bir rol oynar. Gözeneklilik besleme çözeltisi içinde hedef türlerin büyük bir azalması ile sonuçlanan yüksek akıları elde etmek amacıyla yüksek olmalıdır. Gözenekliliğin

yanı sıra membran kalınlığı doğrudan geçirgenlik hızını etkiler. Çünkü membran boyunca oluşan akı membran kalınlığı ile ters orantılıdır [42].

PİM sistemleri hedef tür için geçirgen olan membranın taşıyıcı-kolaylaştırılmış taşınımına dayanır. Hedef tür genellikle membran-çözelti arayüzünde ekstraktant ile kompleks oluşturarak difüzyon yoluyla membran boyunca taşınmaktadır. Membran boyunca hedef türün ekstraksiyonu genellikle onun sulu fazdaki azalması ile gözlemlenmektedir. Ekstraksiyon işlemi, membran içindeki fiziksel difüzyon işleminin ve membran-çözelti arayüzündeki kimyasal reaksiyon kinetiğinin bir kombinasyonudur [37].

Bu çalışmada ilk olarak solvent ekstraksiyon tekniği ile besleme ve sıyırma fazlarına ait temel parametrelerin optimum değerleri belirlenmiştir. Belirlenen bu optimum değerler kapsamında ekstraktant olarak ilk kez sentezlenen simetrik imidazolyum bromür türevleri kullanılarak oluşturulan PVC ve PVDF-HFP bazlı PİM'ler ile Cr(VI)'nın asidik sulu ortamdan seçici ekstraksiyonu araştırılmıştır. Bu kapsamda besleme ve sıyırma faz özellikleri sabit tutularak farklı bileşimlerde hazırlanan PİM'ler ile film kalınlığı, taşıyıcı konsantrasyonu, plastikleştirici türü ve konsantrasyonu ve polimer ortalama molekül ağırlığının (Mw) Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi araştırılmıştır. Bu araştırmalar sonucunda her bir parametre için elde edilen optimum değerler bazında PVC ve PVDF-HFP bazlı optimum PİM'ler hazırlanmıştır. Hazırlanan optimum PİM'ler ile Cr(VI)'nın maksimum kütle taşınım değerleri belirlenmiştir. Ayrıca multi metal içeren bir asidik çözelti hazırlanarak optimum PİM'ler ile Cr(VI)'nın seçici olarak geri kazanılması sağlanmıştır. Son olarak optimum PVC ve PVDF-HFP bazlı PİM'ler ile kararlılık çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bütün çalışmaların sonunda optimum membranların yapısı AFM, SEM ve temas açısı ölçümleri ile aydınlatılmıştır.

## 1.1. Kromun Hayatımızdaki Yeri ve Önemi

### 1.1.1. Kromun kimyasal formları

Krom (Cr) 129 öncelikli kirletici maddelerden biri olarak Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından listelenen metalik bir elementtir. Krom, en zararlı 14 ağır metalden biri olarak kabul edilir. Krom doğada serbest oluşmaz; bağlı formda yer kabuğunun milyonda 0,1-0,3 kısmını oluşturmaktadır. Toksikolojik öneme sahip kromun organik formları doğada bulunamamıştır. Kromun belirli formlarının eser miktarları faydalı veya gerekli olarak kabul edilir. Elementel krom çok karardır ancak genellikle doğada saf bulunmaz [43]. Kromun +3 ve +6 formları en önemlileridir. Çünkü kromun +2, +4 ve +5 formları stabil değildir ve çok çabuk +3'e dönüşür sonra +6'ya yükseltgenir. Krom bileşikleri +3 formunda stabildir ve doğada kromit cevheri (ferrokromit) olarak meydana gelir [43, 44].

En toksik ve kanserojen krom bileşikleri +6 oksidasyon sayısı ile güçlü oksitleyici maddeler olma eğiliminde olmasına rağmen USEPA (Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı) tüm krom bileşiklerini toksik olarak saymaktadır. Krom'un iki değerlikli ve üç değerlikli formları düşük derecede toksisiteye sahiptir [43]. Cr(VI) USEPA tarafından Grup A insan karsinojeni olarak sınıflandırılırken kromun üç değerlikli halini ise canlı organizmalardaki düşük toksisitesi ve çevredeki düşük reaktivitesi ile kromun en kararlı formu olarak tanımlamaktadır. Altı değerlikli hali ikinci en kararlı halidir. Fakat altı değerlikli krom nadiren doğal olarak oluşur. Genellikle antropojenik kaynaklardan üretilir. Altı değerlikli krom nadir mineral kromit (kırmızı kurşun) içinde doğal olarak oluşur. Yer kabuğunda, hem üç değerlikli hem de altı değerlikli krom çözünmüş olarak oluşur [26].

### 1.1.2. Cr(VI) ve Cr(III) formlarının biyolojik önemi

Krom endüstriyel bölgelerde, yüzey sularında ve yeraltı sularında en sık saptanan metallere biridir [45]. Son 15 yıldır tehlikeli maddelerin öncelik listesinde en büyük 20 kirleticiden biri olarak tanımlanır [26]. Altı değerlikli kromun (Cr(VI)) kurşundan sonra ikinci en yaygın inorganik kirletici olmasının yanı sıra tehlikeli atık



bölgelerde en yaygın üçüncü kirletici olduğuna inanılmaktadır [45]. +6 değerlikli olan birçok krom bileşiği kromatlar, dikromatlar veya kromik asit olarak adlandırılır. Bu bileşiklerin çoğu sarı renge sahiptir. Altı değerlikli krom +3 formundan daha zehirlidir. Kromun doğal formu olan Cr(III), zayıf membran geçirgenliği ve aşındırıcı olmamasından dolayı düşük toksisiteye sahiptir. Endüstriyel emisyonlardan kaynaklanan Cr(VI) ise güçlü oksidasyon özellikleri ve hazır membran geçirgenliğinden dolayı yüksek oranda toksiktir [43].

Cr(VI) en tehlikeli kanserojenik ve mutajenik ağır metallere biri olup insanlar, hayvanlar, bitkiler ve mikroorganizmalar için toksiktir [46]. Bu durumun aksine Cr(III) ise insanlarda insülin faaliyetini etkileyerek muhtemel glikoz, yağ ve protein metabolizmasında önemli bir rol oynayan temel bir besleyici maddedir [47]. Ancak Cr(III)'ün gerekli olup olmadığına dair bazı gelişmekte olan tartışmalar vardır ve çoğu çalışma etki mekanizmasını aydınlatmak için öne sürülmektedir [44, 48]. Pikolinik asit ile kompleks yapan üç değerlikli krom formu olan krom pikolinat bir diyet takviyesi olarak kullanılır. Çünkü metabolizmayı hızlandırmak için talep edilir ve anti-diyabetik etkilere sahip olabilir. Fakat hala diyabetlerde Cr(III)'ün kullanılması hakkındaki tartışma devam etmektedir ve bazı araştırmacılar diyabetlerde veya insülin direnci üzerinde Cr(III)'ün etkilerinin olmadığını iddia eder. Spektroskopik analiz, krom pikolinatın vücutta çok kararlı bir kompleks olduğunu ve membranlar boyunca geçme yeteneğinden dolayı absorpsiyon özelliklerinin olabilir olduğunu göstermekte olmasına rağmen halen taşınım mekanizması ve krom pikolinatın absorpsiyonu tespit edilememiştir [48]. Krom insülinin etkisini arttıran temel bir besin maddesi olmasının yanı sıra kanserojen ve aşırı duyarlılık reaksiyonlarına neden olabilir [49]. Ayrıca suya maruz kalan çözündürülmüş Cr(III) işçilerde kanserlere ve dermatit (deri iltihabı) ve tavşanlarda toksisiteye sahiptir [43]. Krom eksikliği ise kilo kaybına veya fazla kilo alımına sebep olabileceği gibi periferik sinir ve şeker hastalığına benzer belirtilere de yol açmaktadır. Ayrıca konsantrasyon bozukluğuna neden olur [47].

Cr(III) insanlar ve hayvanlar için gereklidir. Günlük 50-100 µg alımının yüksek dozlarda gözlemlenen toksik etkiler olmaksızın insanlar için yararlı olduğu

önerilmektedir [45]. Kandaki şekeri hücrelere transfer eden krom yerfistiği, üzüm suyu, peynir, yumurta sarısı, maya ve istiridyede bulunur. Ayrıca krom minerali et, tavuk, yulaf, buğday, pirinç ve patatestede de zengin olarak bulunmaktadır [47].

Cr(VI) kararsızdır ve birçok oksitleyici ajanlar ile Cr(III)'e indirgenebilir. Metalik ve asidik +6 kromatlar ve dikromatlar güçlü oksitleyici ajanlar olma eğilimindedir. Kuvvetli oksitleyici maddeler DNA ve diğer pek çok doku yapılarının zarar görmesine neden olabilir [43]. Cr(VI) bileşikler kromozomal anormalliklere, tek iplikli kırılmalara, DNA-protein ve DNA-DNA çapraz bağlarının oluşumunda DNA hasarına sebep olmaktadır [44]. Ayrıca genomik düzeyde krom genotoksitesisi gen mutasyonları, DNA lezyonlarının çeşitli türleri ve makromolekül sentezinin inhibisyonu olarak tezahür eder. Hücresel düzeyde ise krom maruziyeti hücre döngüsü tutuklanmasına, apoptoza, erken terminali büyümenin durmasına ya da neo-plastik dönüşümüne yol açabilir [50].

Yüksek dozlarda inhalasyon (soluk alma) yoluyla alınan altı değerlikli krom bileşikler insanlarda ve deneysel hayvanlarda akciğer tümörlerine yol açma potansiyeline sahiptir. Fakat vücudun indirgeme kapasitesini bastırmak için yetersiz dozda ise +6 iyonları DNA ile etkileşmeden önce insan vücut sıvılarında (mide suyu, solunum sistemindeki epitel bağırsak sıvısı, kan ve diğer sıvılar) indirgenir [43]. Ayrıca solunum yoluyla alınan krom tozları, farenjit ve bronşite neden olmaktadır. Cr(VI)'ya sürekli olarak maruz kalındığında çalışanların burun bölmesinin delindiği görülmüştür. Düşük seviyede kroma maruz kalındığında, böbrek ve karaciğerde hasar oluşabilmektedir. Kan dolaşımı ve sinir dokularını da tahrip etmektedir [47].

Solunum yolları ve sindirim sistemi yoluyla altı değerlikli kromun alımı, üç değerlikliden daha hızlıdır. Muhtemelen düşük su çözünürlüğü ile krom bileşiklerinin tutunumundan ve inhalasyonundan kaynaklanan krom konsantrasyonları yaş ile artan eğilimi ile akciğer dokusunda en yüksektir. Cr(VI) bileşikler daha fazla çözünür olduğu gerçeğine dayanarak bu bileşiklerin Cr(III) bileşiklerinden daha kolay emilir olduğu kabul edilebilir [51].

Kromat imalat sanayisinde akciğer kanseri tehlikesi bir ara maddesi veya kalıntıda bir bileşen olarak primer cevher ya da fırın ürünlerinin biri içinde mevcut olan kanserojen maddelere dayandırılmaktadır. Maruz gruplar kaynakçılar, öğütücüler ve krom alaşımı (ör: ferrokrom) üretimi yapan çalışanları içermektedir [52].

Alerjik cilt reaksiyonu, kromun sıklıkla gözlemlenen yan etkisidir [47]. Buna bağlı olarak cilt ülserleri gelişmektedir [50]. Cr(VI) deri yoluyla hızlı bir şekilde absorblanır ve hücre membranlarına nüfuz eder. Hızlı bir şekilde sistein veya metionin kısımlarını içeren sülfhidril grubu ile Cr(III)'e indirgenir ve son olarak proteinlere bağlanır [49].

Sucul biota için krom toksisitesi anlamlı derecede abiyotik değişkenler (sertlik, sıcaklık, pH ve suyun tuzluluğu) ve biyolojik faktörler (türler, yaşam düzeyi) ve yerel populasyonların duyarlılıklarındaki potansiyel farklılıklar tarafından etkilenir. Sert su koşulları altı değerlikli krom toksisitesini geliştirir [43]. Krom sulu ortamlarda birikebileceği için yüksek dozda kroma maruz kalan sularda yaşayan balıkların yenilmesi tehlikeli olacaktır [47].

Bitkiler için en fazla krom toksisite riski düşük organik içerikli asidik kumlu topraklarda belirir. Krom bitkilerde kalsiyum, potasyum, magnezyum, fosfor, bor ve bakırın bitki tepeleri ile birikimini engeller ve demir metabolizmasına müdahale ederek demir eksikliği klorozisesini kötüleştirir [43]. Düşük seviyelerdeki kromun bitkilerde pozitif etki oluşturduğu düşünülmektedir. Krom toksisitesi genç yapraklarda klorozise yol açarken bitki köklerinde ise yaralanmalara sebep olur [47].

### **1.1.3. Kromun toksikolojik etki mekanizması**

Krom'un toksisite, karsinogenisite (kanser seviyesi) ve genel tehlikesi, kimyasal türleşme ile son derece ilgilidir. Kromun biyolojik etkileri kimyasal formuna, çözünürlüğüne ve değerliğine bağlıdır. Diğer metallerin durumunda olduğu gibi, krom tarafından sunulan genel tehlike kromun spesifik formunun çözünürlüğü ile kısmen ilişkili olabilir. Su içinde düşük çözünürlüğe sahip maddeler genellikle

kolayca mide bağırsak sistemi boyunca emilmez. Krom III florür suda nispeten çok çözünmez. Bu yüzden çok daha fazla çözünür olan krom III sülfat'tan çok daha az toksiktir. Aynı şekilde, bazı altı değerli krom bileşikleri +3 formlarından daha zehirli olma eğilimindedir. Çünkü +6 bileşiklerinin oksidasyon potansiyeli yüksek olduğu gibi aynı zamanda +6 formlarının bazıları biyolojik membranlara daha kolay nüfuz eder.

Toksik etki mekanizması üç değerlikli kroma nazaran altı değerlikli krom için farklıdır. Altı değerlikli krom güçlü bir oksitleyici ajan olarak hücrel hasara neden olur. Üç değerlikli krom ise çeşitli enzim sistemlerini inhibe edebilir veya organik moleküller ile reaksiyona girebilir. Memeli türlerde normal mide pH'ı altı değerlikli kromu üç değerlikli kroma dönüştürdüğü için krom en az toksik eser elementlerden biri olarak kabul edilebilir [43].

#### **1.1.4. Kromun doğadaki konsantrasyonları**

Nehir ve göllerde krom konsantrasyonu genellikle 1-10 µg/L altı değerlikli formdadır. Topraktaki krom konsantrasyonları eser miktarlar ile 250 mg/kg arasında değişir ve bazen daha yüksektir. Yer kabuğunun ortalama krom konsantrasyonu ise 125 mg/kg'dır. Kromun kentsel hava konsantrasyonları yaklaşık 10-50 ng/m<sup>3</sup> aralığındayken kırsalda ise yıllık ortalama değerleri nadiren 10 ng/m<sup>3</sup>'e ulaşır. Endüstriyel ortamlarda kromun hava seviyeleri sadece sınırlı bir dereceye kadar rapor edilmiştir. Çoğu konsantrasyonları 0,26-0,51 mg/m<sup>3</sup> aralığı içinde rapor edilmiştir ama yaklaşık 20 mg/m<sup>3</sup>'e kadar rapor edilmektedir [51].

#### **1.1.5. Kromun fiziksel ve kimyasal özellikleri**

Krom atom numarası 24, atom ağırlığı 51.996 g/mol olan bir geçiş elementi olup yoğunluğu 7.19 g/cm<sup>3</sup>'tür. Kolay kırılğan sert bir yapıya sahip olan krom havaya karşı çok dayanıklıdır [47]. Krom havada oksitlenmez [41]. Bu yüzden paslanma olasılığı yüksek olan maddelerin çoğu ince bir krom tabakası ile kaplanır [47]. Krom metali sıcağa karşı çok dirençlidir. Aşınmaya dayanıklı bir metal olarak çok serttir ve

parlaklığını korur. WHO'ya göre doğadaki çoğu toksik metallere biri olarak tanımlanmaktadır [41].

Krom (CAS No : 7440-47-3) kristal formda, çelik gri renkte, kübik bir karakteristiğe sahip bir metaldir [51]. Krom Cr(-II)'den Cr(+VI)'ya değişen oksidasyon sayılarına sahip bir elementtir. Elementel krom (Cr(0)) doğal oluşmaz. 2 değerlikli krom (Cr(II)(kromus)) olmasına rağmen çevre koşulları altında nispeten kararsızdır ve kolaylıkla 3 değerlikli kroma (Cr(III)(kromik)) oksitlenir. Krom bileşikleri çevre koşulları altında 3 değerlikli formunda en kararlıdır ve doğadaki madenlerde ferrokromit olarak oluşur. 6 değerlikli hali (Cr(VI)(kromat)) ikinci en kararlı halidir. Fakat sadece krokoyit ( $PbCrO_4$ ) gibi nadir minerallerde doğal olarak oluşur. Cr(III) ve Cr(VI)'nın CAS kayıt numaraları sırasıyla 16065-83-3 ve 18540-29-9'dur. Kromun bilindik türlerine ait kimyasal ve fiziksel özellikleri Tablo 1.4'te verilmektedir [48].

Krom bileşiklerinin çözünürlüğü oksidasyon sayılarına bağlı olarak değişir. 3 değerlikli bileşikler genellikle suda çözünmezler. Kromik asidin çinko ve kurşun tuzları soğuk su içerisinde pratik olarak çözünmezken alkali metal tuzları (örneğin, kalsiyum, stronsiyum) su içinde az çözünür. Krom (VI) oksit (ya da kromik asit) ve kromik asidin amonyum ve alkali metal tuzları (örneğin sodyum ve potasyum) gibi bazı heksavalent bileşikler ise su içerisinde kolaylıkla çözünür [48]. Cr(VI)'nın aksine Cr(III) daha az çözünürdür. Cr(VI) esas olarak sulu çözeltilerde pH'a bağlı olarak anyonik ( $HCrO_4^-$ ,  $CrO_4^{2-}$ ,  $HCr_2O_7^-$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$ ) türler olarak bulunur.

Sanayide Cr(VI)'yı işlemek için daha az toksik olan Cr(III)'e indirgeme stratejisi göz önüne alınır. Daha sonra kromun bu formu uygun pH değerlerinde  $Cr(OH)_3$  oluşturularak çökeltilir [53]. Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesi Cr(VI) bileşiklerinin toksisitesinde önem taşımaktadır. Üç değerlikli krom altı değerlikli formundan 500-1000 kat daha az toksiktir [44].

Tablo 1.4. Krom ve bileşiklerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri [48]

Özellik	Ferrokromit (Krom(III))	Kurşun kromat (Krom (VI))	Krom	Krom (III) Oksit	Kromik asit (Krom (VI))
<b>Moleküler Ağırlığı</b>	223.84	323.19	51.996	151.99	118
<b>Renk</b>	Kahverengi siyah	Sarı	Çelik gri	Yeşil	Koyu mor kırmızı
<b>Fiziksel Hali</b>	Katı	Katı	Katı	Katı	Katı
<b>Erime Noktası</b>	Veri yok	844 °C	1900±10 °C	2435 °C	196 °C
<b>Kaynama Noktası</b>	Veri yok	Bozunur	2642 °C	3000 °C	Kaynamadan önce bozunur.
<b>Yoğunluk</b>	4.97 (20 °C)	6.12 (15 °C)	7.14 (28 °C)	5.22 (25 °C)	1.67–2.82 (20 °C)
<b>Koku</b>	Veri yok	Veri yok	Kokusuz	Veri yok	Veri yok
<b>Su Çözünürlüğü</b>	Çözünmez (20°C)	5.8 µg/100 mL (20°C)	Çözünmez (20°C)	Çözünmez (20°C)	1x10 <sup>6</sup> mg/L (17 °C)
<b>Organik Solventlerde Çözünürlüğü</b>	Veri yok	Asetik asit içinde çözünmez.	Yaygın organik çözücülerde çözünmez.	Etanolde çözünmez.	Alkol ve mineral asitlerinde çözünür.

### 1.1.6. Kromun kullanım alanları

Metalürjik, refrakter ve kimya endüstrileri gibi sektörler kromun başlıca sanayi tüketicileridir. Bu endüstriler için ABD rakamları ile toplam krom tüketiminin sırasıyla %60, %20 ve %20 olduğu belirtilmektedir. Ferrokrom ve krom metali alaşım endüstrisinde kullanılan kromun en önemli sınıflarıdır [51]. Krom kaynaklarının toplam miktarı dünyada 7,6 milyar tondur ve bu kaynakların 3,6 milyarı hala rezervdedir. 2008 yılında yaklaşık 24 milyon ton krom üretilmiştir [41].

Kromun nikel, demir, kobalt, molibden ve volfram ile alaşımları bulunmaktadır. Demir ile olan ferrokrom alaşımı “çelik” olarak tanımlanmakta olup zırh, uçak sanayii, çatal, kaşık, bıçak yapımında kullanılmaktadır. Çelik oksidasyona, korozyona ve birçok kimyasal maddenin etkisine dayanıklı bir alaşımdır. %10’dan fazla krom içeren çelik bileşimleri “paslanmaz çelik” olarak tanımlanmaktadır. %8 Ni ve %18 Cr içeren alaşımlar ise en çok kullanılan paslanmaz çelikler olarak bilinmektedir [47].

Krom, sertliği ve korozyon direncini arttırdığından dolayı özellikle çelik endüstrisinde önemli bir alaşım malzemesi olmasının yanı sıra endüstride geniş kullanım alanına sahiptir [27, 41, 46]. Krom bileşiklerinin refrakter malzemelerde, sentetik mücevher üretiminde, endüstriyel katalizörler olarak, ahşap korunumunda [46], film ve fotoğrafta, boyalarda, pigmentlerde [27], çelik, çimento, deterjan ve ağartıcıların, cep telefonlarının, gitarların, ortopedik metal implantların üretiminde [49], elektrokaplama, çelik alaşımlarında [51], paslanmaz çelik üretiminde, deri tabaklamada [53], tekstil endüstrisinde, metal temizlemede ve kaplama endüstrisinde [54] yaygın kullanımları bulunmaktadır.

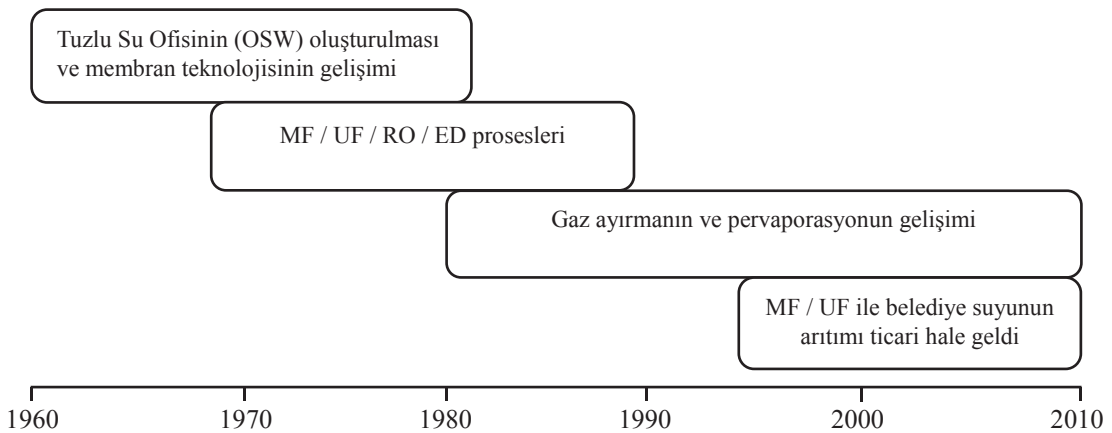
Kromun en kullanışlı formu metalik kromdur. Elektrokaplama prosesi yoluyla metallerin dayanıklılık, aşınma ve korozyon direncini sağlamak için geniş olarak kullanılır. Metalik krom (yüzey üzerinde kimyasal olarak inert  $Cr_2O_3$  formları), çevre ve insan sağlığı için güvenli olarak kabul edilmektedir. Elektrokaplama prosesinden sonra geriye kalan kromun kararlı formları; Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarıdır. Cr(VI) iyonları son derece zehirli olup IARC (Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı) tarafından insanlar için kanserojen madde olarak sınıflandırılmıştır [53]. Türkiye’de zengin krom yatakları Bursa, Elazığ, Muğla, Erzurum, Eskişehir, Erzincan ve Antakya’da bulunmaktadır [47].

## 1.2. Membran Ayırma Teknolojileri

Membranlar seçici ayırmanın veya taşınımın gerçekleştirildiği engeller olarak tanımlanabilir. Ayırma membranın kimyasal ve fiziksel özellikleri ile belirlenmektedir. Membran sistemlerinde taşınım, derişim (kimyasal potansiyel) farkı, elektriksel potansiyel farkı, basınç farkı ve sıcaklık farkının biri veya birleşimiyle oluşturulan itici kuvvetlerle sağlanmaktadır. Gözenekli membranlar şekil, boyut ve yük ayırımına göre, gözeneksiz membranlar ise difüzyon ve sorpsiyon modeline göre bir ayırım sağlarlar. Membran verimliliği akı ve seçicilik parametreleri ile belirlenir. Membran kullanımının 3 farklı amacı vardır. Bunlar genel olarak saflaştırma, derişiklendirme ve fraksiyonlara ayırmadır. Bir membran ayırma prosesinde girdi akımı ikiye ayrılır. Permeat akım yarı geçirgen membrandan geçen

akışkan kısmı oluştururken retentat akım ise membrandan geçemeyen kısmı oluşturur.

Membran sistemleri, geleneksel ayırma tekniklerine (destilasyon, adsorpsiyon, ekstraksiyon vs) karşı alternatif bir ayırma teknolojisidir. Membran ayırma teknolojilerinde öne çıkan tek faktör membrandır [55]. Membranlar uygulama sahalarına, taşınım mekanizmalarına, yapılarına, morfolojik özelliklerine ve destek maddesinin yapısına göre sınıflandırılabilirler [56]. Ayırma aracı olarak kullanılan membranlar cam, polimerik, metal ve sıvı malzemelerden hazırlanabilirler. Simetrik/asimetrik, gözenekli/gözeneksiz ya da kompozit yapıda olabilirler. Membran ayırma teknolojileri, geleneksel ayırma tekniklerine nazaran enerji tasarrufu, yüksek seçicilik, modülerlik ve ortalama maliyet-performans oranı gibi birçok avantaj sunmaktadır. Membran sistemlerinin diğer bir avantajı ise geleneksel ayırma teknikleriyle birlikte hibrid prosesler oluşturabilirler [55]. Membranlar kimya teknolojisinde önemli bir yer kazanmış olup geniş bir uygulama yelpazesinde kullanılmaktadır. Membranlar boyunca kimyasal türlerin nüfuz etme hızını kontrol etmek için membran yeteneği öne çıkmaktadır. İlacın kontrollü aktarımında amaç bir haznedeki vücuda bir ilacın nüfuz etme hızını ılımlaştırmaktır. Ayırma uygulamalarında ise amaç diğer bileşenlerin nüfuz etme hızını engelleyerek rahatça membrana nüfuz etmesi için bir karışımın bir bileşenine izin vermektir. Membran ayırma endüstrisinin gelişimi kronolojik olarak Şekil 1.2’te verilmektedir [57].



Şekil 1.2. Membran ayırma endüstrisinin gelişimi, 1960-2010 [57]



## 1.2.1. Membran tipleri

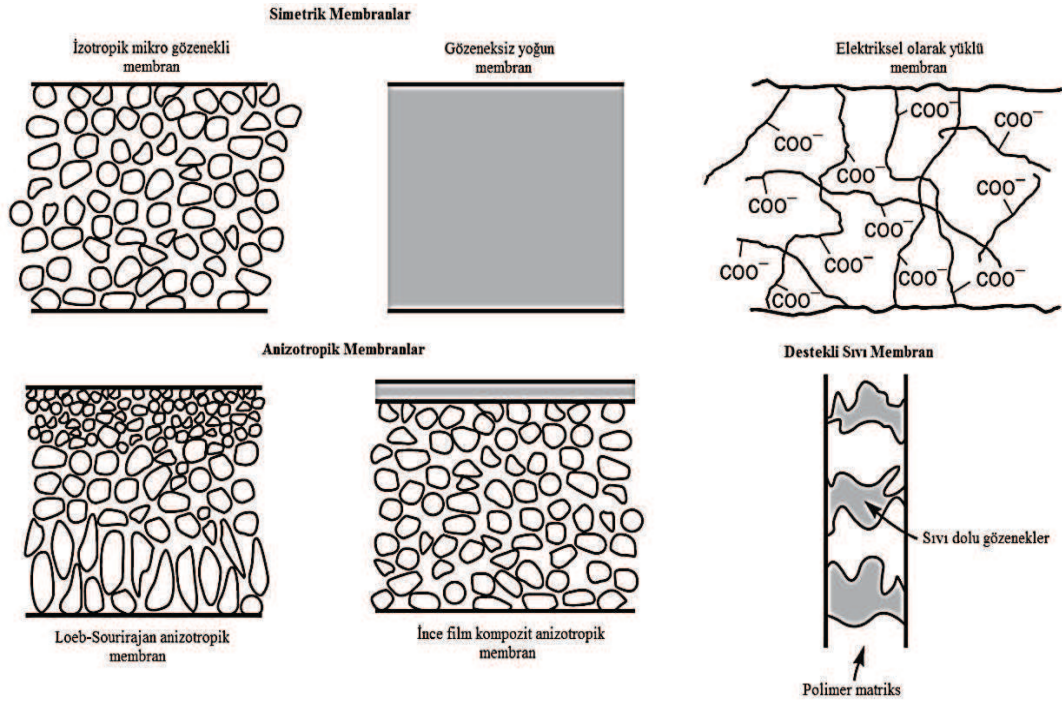
### 1.2.1.1. İzotropik membranlar

#### a. Mikro gözenekli membranlar

Bir mikro gözenekli membran geleneksel bir filtrenin yapı ve fonksiyonu bakımından çok benzerdir. Ancak bu membranlar 0,01-10 µm mertebesinde son derece küçük gözeneklere sahip olması ile geleneksel filtrelerden ayrılırlar. Geniş gözeneklerden daha geniş partiküllerin geçişi tamamıyla membran tarafından reddedilir. Membran gözenek boyutuna göre geniş gözeneklerden daha küçük partiküller geçerken en küçük gözeneklerden daha geniş partiküllerin geçişi kısmen reddedilir. En küçük gözeneklerden daha küçük partiküller membran boyunca geçecektir. Bu yüzden mikro gözenekli membranlar ile çözünen maddelerin ayrımı esas olarak gözenek boyut dağılımının ve moleküler boyutun bir fonksiyonudur [55, 57]. Genel olarak yalnızca boyut açısından önemli ölçüdeki farklı moleküller mikro gözenekli membranlar (ör: ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon) ile etkili bir şekilde ayrılabilir. İzotropik mikro gözenekli membranlar izotropik yoğun membranlardan çok daha yüksek akılara sahiptir ve mikrofiltrasyon membranlar olarak geniş çapta kullanılır [57].

#### b. Gözeneksiz yoğun (homojen) membranlar

Gözeneksiz membranlar yoğun bir filmde oluşur. Permeatlar bir basınç, konsantrasyon veya elektriksel potansiyel gradientinin itici kuvveti altında difüzyonla taşınır. Bir karışımın çeşitli bileşenlerinin ayrılması membran içindeki bağıl taşıma hızları ile doğrudan ilgili olup membran malzemesi içindeki yayılımları ve çözünürlükleri ile tespit edilir. Bu yüzden membran malzemesindeki permeat konsantrasyonları (yani çözünürlükleri) önemli ölçüde farklıysa gözeneksiz yoğun membranlar benzer boyutlardaki permeatları ayırabilir. Çoğu gaz ayırma, pervaporasyon ve ters osmoz membranları ayırma gerçekleştirmek için yoğun membranları kullanır. Genellikle bu membranlar bir akı oluşturmak için anizotropik yapıya sahiptir [57].



Şekil 1.3. Membranların temel tiplerinin şematik diyagramları [57]

### c. Elektriksel yüklü membranlar (iyon değiştirici membranlar)

Elektriksel olarak yüklü membranlar yoğun ya da mikro gözenekli olabilirler. Fakat sabit pozitif ya da negatif yüklü iyonları taşıyan gözenek duvarları ile çoğunlukla çok ince mikro gözeneklidir. Sabit pozitif yüklü iyonlar ile bir membran bir anyon değişimi membranı olarak adlandırılır. Çünkü membran bu yapısı ile çevreleyen sıvıdaki anyonları bağlar. Benzer şekilde sabit negatif yüklü iyonlar ile bir membran bir kation değişimi membranı olarak adlandırılır [55, 57]. Sabit negatif yüklü gruplar içeren kation değiştirici membranlar,  $-\text{SO}_3^-$ ,  $-\text{COO}^-$ ,  $-\text{PO}_3^{2-}$ ,  $-\text{PO}_3\text{H}^-$  ve  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$  gibi anyon gruplarını geri iterken kation gruplarının geçişine izin verir. Sabit pozitif yüklü gruplar içeren anyon değiştirici membranlar ise  $-\text{NH}_3^+$ ,  $-\text{NRH}_2^+$ ,  $-\text{NR}_3^+$ ,  $-\text{PR}_3^+$  ve  $-\text{SR}_2^+$  gibi kation gruplarını geri iterken anyon gruplarının geçişine izin verir [55]. Yüklü membranlar ile ayırma membranda sabitlenmiş iyon yapısının aynı yükün iyonlarını dışlaması ile temel olarak sağlanabilir. Ayırma çözeltideki iyonların yük ve konsantrasyonu ile etkilenir. Örneğin monovalent iyonlar divalent iyonlardan daha az etkili olarak dışlanır. İyon gücü yüksek çözeltilerde seçicilik azalır. Elektriksel olarak yüklü membranlar elektrodializde elektrolit çözeltilerinin işlenmesi için kullanılır [55, 57].

### 1.2.1.2. Anizotropik membranlar

Membran boyunca bir türün taşınma hızı membran kalınlığı ile ters orantılıdır. Yüksek taşınım hızları ekonomik sebeplerden dolayı membran ayırma proseslerinde tercih edilir. Bu yüzden membran mümkün olduğunca ince olmalıdır. Geleneksel film üretimi teknolojisi yaklaşık 20 µm kalınlıklar için mekanik olarak güçlü, hasarsız filimler üretmeyi sağlayabilir [55]. Anizotropik membranlar porozite ve por boyutunun üstten alt yüzeye doğru değiştiği bir membran yapısının tabakalı yapılarıdır. Genellikle anizotropik membranlar çok kalın, çok yüksek geçirgen mikro gözenekli bir alt yapıyı destekleyen çok ince bir yüzey tabakasından meydana gelir. Seçici tabaka çok ince olduğu için membran akıları yüksektir. Mikro gözenekli alt tabaka membranın işlenmesi için gerekli gücü sağlar. Kompozit membranlarda ise tabakalar genellikle farklı polimerlerden yapılır. Membranın ayırma özellikleri ve geçirgenlik hızları, yüzey tabakası ve mekanik bir destek olarak altyapı fonksiyonları tarafından özel olarak belirlenir. Anizotropik membranlar tarafından sağlanan yüksek akı avantajları çok büyüktür. Neredeyse tüm ticari prosesler bu tür membranları kullanır [57].

### 1.2.1.3. Seramik, metal ve sıvı membranlar

Ticari olarak kullanılan membranların büyük çoğunluğunun polimer bazlı olduğu bilinmektedir. İnorganik yapılı membranlar mikro gözenekli veya gözeneksiz yapıda olabilirler. Mikro gözenekli inorganik yapılı membranlar kristalin ve amorf yapılı seramik membranları içermektedir. Gözeneksiz (yoğun) inorganik membranlar ise polikristalin seramik veya metalden imal edilirler [55]. Mikro gözenekli membranların özel bir sınıfı olan seramik membranlar solvent direncine ve termal kararlılığa ihtiyacı olan ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon uygulamalarında kullanılmaktadır. Yoğun metal membranlar özellikle paladyum membranlar, gaz karışımlarından hidrojenin ayrılması için kullanılmaktadır. Destekli sıvı filmler ise taşıyıcı kolaylaştırılmış taşınım prosesleri için geliştirilmektedir [55, 57].

### 1.2.2. Membran prosesleri

Gelişmiş ve halen gelişmekte olan birçok membran ayırma prosesi mevcuttur. Toplam 7 ticari membran ayırma prosesi vardır. Bunlar mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, ters osmoz, elektrodiyaliz, diyaliz, gaz ayırma ve pervaporasyondur. Bunların ilk beşi gelişmiş endüstriyel membran ayırma prosesleri olarak iyi kurulabilmekte ve piyasaya deneyimli şirketler tarafından servis edilmektedir. Kalan iki teknoloji pazar büyüklüğü, uygulama alanları ve proses tasarımı hala değişiyor olan gelişen teknolojilerdir. Son olarak membran kontaktörlerini ve membran reaktörlerini içeren birleştirilmiş ve kolaylaştırılmış taşınım prosesleri hala laboratuvar aşamasındadır [55, 58]. Tablo 1.5'te membran ayırma teknolojisinin mevcut durumları özetlenmektedir.

Tablo 1.5. Kurulan membran ayırma teknolojilerinin özellikleri ve uygulama alanları [58]

Proses	Membran tipi	Geçen madde	Birikmiş madde	İtici kuvvet	Tipik uygulama
<b>Mikrofiltrasyon</b>	İnce mikro gözenek 0,1-10 µm	Su, çözünmüş eriyikler	Askıda katı madde, bakteriler	Basınç farkı 5-50 psi	İlaç ve elektronik endüstrisindeki bakteri ve askıda katı maddelerin giderilmesi
<b>Ultrafiltrasyon</b>	İnce mikro gözenek 1-100 nm	Su, çözünmüş tuzlar	Makro moleküller, kolloidler	Basınç farkı 20-100 psi	Atık sudan ve gıda proses akımlarından koloidal materyalin giderilmesi
<b>Ters osmoz</b>	Yoğun çözelti-difüzyon	Su	Çözünmüş tuzlar	Basınç farkı 100-1000 psi	Deniz ve acı veya yeraltı suyundan içme suyu; elektronik ve ilaç endüstrisi için ultra saf su üretimi
<b>Elektrodiyaliz</b>	Elektrik yüklü filmler	Su	İyonlar	Voltaj farkı 1-2 V	Acı(tuzlu) sudan içme suyu
<b>Diyaliz</b>	İnce mikro gözenek 10-100 nm	Çözünmüş tuzlar, çözünmüş gazlar	Kan	Konsantrasyon farkları	Yapay böbrek
<b>Gaz ayırımı</b>	Yoğun çözelti-difüzyon	Geçirimli gazlar ve buharlar	Geçirimsiz gaz ve buharlar	Basınç farkı 100-1000 psi	Havadan azot, petrokimya / rafineri havalandırmasından gelen hidrojen, petrokimya havalandırmasından gelen doğal gaz, propilen ve VOC'den karbondioksit
<b>Pervaporasyon</b>	Yoğun çözelti-difüzyon	Geçirimli mikro yapılar ve solventler	Geçirimsiz mikro yapılar ve solventler	Buhar basıncı 1-10 psi	Çözücü dehidrasyonu (özellikle etanol)

Mikrofiltrasyon membranlar 0,1-10  $\mu\text{m}$  çapındaki koloidal partikülleri ve bakterileri filitreden geçirir. Ultrafiltrasyon membranlar çözeltilerden çözünmüş makromolekülleri (proteinler gibi) filtrelemek için kullanılabilir [57]. Ters osmoz membranlarda gözenek boyutu çok küçük olduğundan dolayı ayırma mekanizması oldukça farklıdır. Elektrodializ ise itici kuvvet olarak elektriksel potansiyel farkı ile sulu çözeltilerden iyonların ayrılması için kullanılır [55].

Tablo 1.6. Membran proseslerinin ayırma prensipleri [55]

Membran Prosesi	İtici güç	Retentat	Permeat	Ayırma Mekanizması
<b>Mikrofiltrasyon</b>	$\Delta P$	Sıvı	Sıvı	Boyut
<b>Ultrafiltrasyon</b>	$\Delta P$	Sıvı	Sıvı	Boyut
<b>Nanofiltrasyon</b>	$\Delta P$	Sıvı	Sıvı	Boyut/Afinite
<b>Ters Osmoz</b>	$\Delta P$	Sıvı	Sıvı	Boyut/Afinite
<b>Gaz ayırma</b>	$\Delta P$	Gaz	Gaz	Afinite/Boyut
<b>Pervaporasyon</b>	$\Delta P$	Sıvı	Buhar	Afinite
<b>Sıvı membranlar</b>	$\Delta C$	Sıvı	Sıvı	Kimyasal özellik
<b>Diyaliz</b>	$\Delta C$	Sıvı	Sıvı	Boyut
<b>Elektrodializ</b>	$\Delta E$	Sıvı	Sıvı	Yük
<b>Membran Destilasyon</b>	$\Delta T, \Delta P$	Sıvı	Sıvı	Buhar basıncı

#### 1.2.2.1. Ters osmoz

Ters osmoz membranlar genel olarak bir çözelti difüzyon mekanizması ile molekül ağırlığı 500'ün altında olan çözünmüş mikroyapıları ayrılabilir. Çözünen maddelerin moleküler ağırlığı 500'ü aştığında membran ayırma mekanizması molekül filtrasyonunu oluşturur. Ayırma özellikleri karışımdaki parçacıkların boyutu ve membran gözenek çapıyla belirlenir [58]. Ters osmoz membranlarda membran gözenekleri çok küçük olup 3-5 Å (0,3-0,5 nm) çapındadır. Bu membranların taşınım mekanizması çözelti-difüzyon modeli olarak kabul edilmektedir. Bu modele göre maddeler membran içinde çözünerek ve konsantrasyon gradiyentini aşağı yayarak

membrana nüfuz eder. Sistemdeki ayırma işlemi çözünürlükteki fark ve membrandaki farklı maddelerin hareketliliklerinden oluşur. Ters osmoz ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon kavramsal olarak benzer prosesler olmasına rağmen gözenek çapındaki fark kullanılan membranlarda çarpıcı farklılıklar meydana getirir [57]. Ters osmozun ana uygulaması tuzlu yeraltı suyu veya deniz suyunun tuzdan arındırılmasıdır [55, 56]. Ters osmoz prosesi suda çözünmüş katı, virüs, bakteri ve diğer mikropları uzaklaştırır [55].

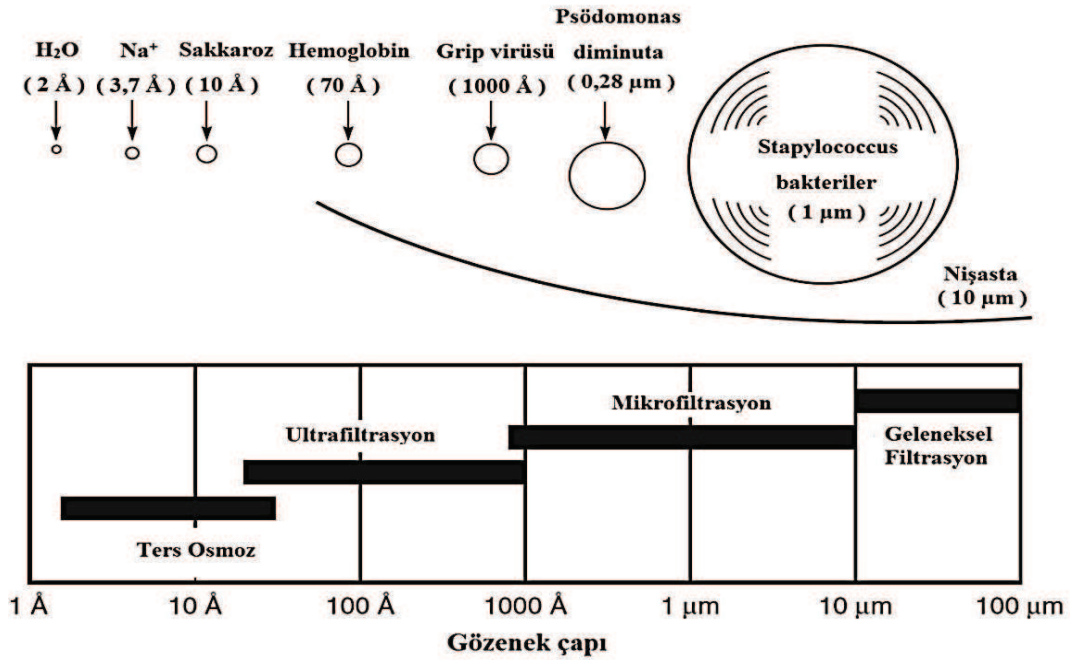
#### **1.2.2.2. Nanofiltrasyon**

Nanofiltrasyon membranlar yaklaşık 2 nm gözenek boyutuna sahip ters osmoz ve ultrafiltrasyon membranların arasında oluşan bir ara üründür. Bu membranlar genellikle laktoz, sakkaroz ve glikoz gibi 200'den büyük molekül ağırlığına sahip organik maddelerin ayrılmasında kullanılır. Nanofiltrasyon membran uygulamaları; kalsiyum ve magnezyum gibi iyonların tutularak suyun yumuşatılması, ağır metallerin uzaklaştırılması, suyun demineralizasyonu, atık sulardaki toplam organik bileşen seviyesinin düşürülmesi ve odun hamuru akımlarından lignin ve ilgili safsızlıkların uzaklaştırılmasını kapsamaktadır [55, 56].

#### **1.2.2.3. Ultrafiltrasyon**

Ultrafiltrasyon prosesi mikrofiltrasyon ile ters osmoz arasında bir ara üründür. Uygulamada ultrafiltrasyon, ters osmoz ve mikrofiltrasyon arasındaki ayırım belirsizdir. Ayrıca membran hazırlama prosedürlerinde küçük değişiklikler yapılarak ters osmoz, ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon yelpazesini kapsayan membranların hazırlanması mümkündür. Ultrafiltrasyon sistemleri genellikle 20-100 psi (140-690 kPa) basınçlarda çalışır. Osmotik basınç etkileri ultrafiltrasyonda önemsizdir. Ultrafiltrasyonda yüksek akı üretmek için yüksek operasyon basınçlarına ihtiyaç yoktur. Fakat gözenek yapılarından dolayı ultrafiltrasyon membranlar 100 psi (690 kPa) üzerindeki basınçlar altında sıkışır [58]. Ultrafiltrasyon proseslerinde 2-100 nm gözenek çapına sahip membranlar kullanılmaktadır. Ultrafiltrasyon membranlar, proteinler gibi çözünmüş makromoleküllerin süzülmesinde

kullanılabilir [56]. Ultrafiltrasyon membranlar, ürünün derişiklendirilmesinde veya koloidal parçacıkların ve dispersiyonların ayrılarak saf ürün eldesinde de kullanılmaktadır. Ultrafiltrasyonun fabrika atık sularının arıtılması ve değeriendirilmesinde, ilaç ve gıda endüstrisinde, meyve suyu ve süt üretiminde uygulamaları mevcuttur [55].



Şekil 1.4. Membranların farklı sınıfları ile giderilen çözünenlerin göreceli büyüklüğü [57]

#### 1.2.2.4. Mikrofiltrasyon

Mikrofiltrasyon membranların tipik gözenek çapı 1 µm'dir. Bu gözenek çapı ultrafiltrasyon gözeneginden 100 kat, ters osmoz membranlardaki gözeneklerin çapından 1000 kat daha büyüktür. Ayırma mekanizması boyut farklılığına dayanır. Çünkü akış gözenek çapının karesi ile orantılıdır. Mikrofiltrasyon membranların permeansı (diğer bir deyişle, birim basınç farkı ( $J/\Delta p$ ) başına düşen akı) ters osmoz ve ultrafiltrasyon membranlarınkinden çok daha yüksektir. Bu farklılık işletme basıncını önemli ölçüde etkiler [57]. Mikrofiltrasyon membranlar çözeltideki asılı parçacıkların, bakterilerin veya büyük boyutlu kolloidlerin süzülmesinde kullanılır [56]. Mikrofiltrasyon fermentasyon ürünlerinden mikroorganizmaları uzaklaştırdığı gibi yağ molekülleri gibi heterojen dağılmış parçacıkları da ayrıştırabilir [55].

### 1.2.2.5. Elektrodiyaliz

Elektrodiyalizde yüklü membranlar bir elektrik potansiyel farkının itici kuvveti altında sulu çözeltilerden iyonları ayırmak için kullanılır. Proses filtre pres ilkesi üzerine kurulmuş olup elektrodiyaliz istifini kullanır. Ayrıca birkaç yüz bireysel hücre içermekte olup her bir hücre anyon ve katyon değişimi membranlarının bir çifti ile oluşturulur. Elektrodiyalizin asıl stratejik uygulaması tuzlu acı yeraltı suyunun tuzunun giderilmesidir. Fakat gıda endüstrisinde prosesin endüstriyel kullanımı (peynir altı suyunun deiyonizesi) kirlilik kontrol uygulamalarındaki kullanımı gibi büyümektedir [56, 57]. Elektrodiyaliz tuzlu ve acı sudan içilebilir su elde edilebilmesinin yanı sıra ağır metal geri kazanımında, pH kontrolünde ve meyve sularının asitliliğinin giderilmesinde, klor-alkali tesislerinde ve kostik soda üretimi gibi alanlarda kullanılmaktadır [55].

### 1.2.2.6. Diyaliz

Diyaliz konsantrasyon gradyanının sonucu olarak donör faz tarafında bulunan çözünen türlerin gözenekli membran boyunca akseptör faz tarafına difüze olmasıdır. Çözünen türlerin difüzyon hızlarındaki farklılık sonucu olarak çözünen türler arasında ayırma meydana gelir [56]. Diyaliz endüstriyel olarak kullanılmaz ama böbrek yetmezliğinden muzdarip hastaların kanındaki toksik metabolitlerin giderilmesi için tıpta büyük ölçekte kullanılmaktadır. İlk başarılı yapay böbrek selofan (selüloz) diyaliz membranlara dayalı olup 1945 yılında geliştirilmiştir. Geçtiğimiz 60 yıl boyunca birçok değişiklikler yapılmıştır. Şu anda çoğu yapay böbrekler yaklaşık 1 m<sup>2</sup> membran alanına sahip modüllerde oluşturulmuş içi boş lif membranlardan imal edilmektedir. İzotonik tuzlu su diyalizat, liflerin dış çevresinde ters akıntılı pompalanırken kan liflerin merkezinden dolaştırılır. Kandaki üre, keratinin ve diğer düşük molekül ağırlıklı metabolitler lif duvarı boyunca difüzlenir ve tuzlu su çözeltisi ile giderilir. Proses oldukça yavaştır genellikle hastadan metabolitin gereken miktarının giderilmesi için birkaç saat uygulanır ve haftada bir veya iki kez tekrarlanmalıdır [55, 57].



### 1.2.2.7. Gaz ayırma

Membranlar ile gaz ayırma iki tekniğin daha gelişmiş şeklidir. Dünya çapında en az 20 firma çeşitli uygulamalar için membran bazlı gaz ayırma sistemlerini endüstriye önermektedir. Şu anda sadece firmaların çok azı endüstriyel pervaporasyon sistemlerini önerir. Membran gaz ayırma önemli güncel araştırmaların bir alanıdır ve uygulamaların sayısı hızla genişlemektedir [57]. Genellikle bir gazın polimerdeki geçirgenliği gazın çözünürlüğünün yükselmesi ve gazın boyutunun küçülmesi ile artmaktadır. İnce film kompozit polimerik membranların bu proseste yaygın olarak kullanılmasıyla hidrokarbonlardan CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>S ayrılması, havadan oksijen veya azot ayrılması, havadan hidrokarbon buharlarının ayrılması gibi uygulamalar desteklenmektedir [55]. Gaz ayırmada yükseltilmiş basınçtaki bir gaz karışımı bir membranın yüzeyi boyunca geçirilerek besleme karışımının bir bileşeni seçici olarak ayrılır. Gaz ayırma membranlarının asıl akım uygulamaları havadan azot üretimi, amonyak bitkilerindeki azot, argon ve metandan hidrojenin ve doğal gaz işlemlerindeki metandan karbondioksitin ayrılmasıdır [56, 57].

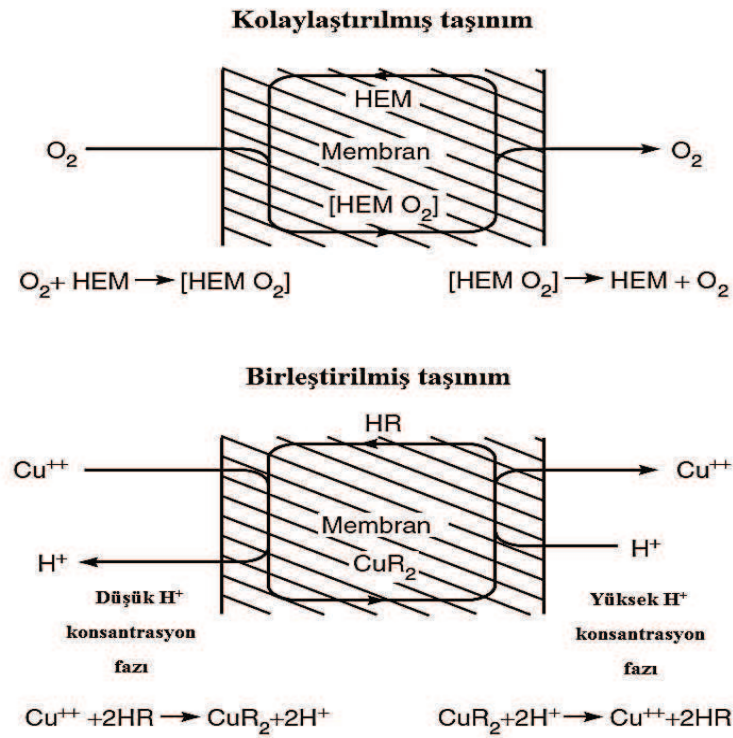
### 1.2.2.8. Pervaporasyon

Pervaporasyon geleneksel ayırma proseslerinde enerji maliyeti gerektiren organik-organik veya organik-su karışımlarının ayrılmasında veya bazı bileşenlerin bu karışımlardan geri kazanılmasında etkili bir proses olarak öne çıkmaktadır [55]. Pervaporasyonda bir sıvı karışımın membranın bir tarafı ile temas eder ve permeat diğerlerinden bir buhar olarak giderilir. Pervaporasyonun temel endüstriyel uygulamaları organik solventlerin dehidratasyonudur. Özellikle %90-95'lik etanol çözeltilerinin dehidratasyonunda (%95'lik etanoldeki etanol/su azeotropundan suyun uzaklaştırılması) kullanılmaktadır [56, 57]. Pervaporasyon ters osmoz ve gaz ayırma ile ortak unsurlara sahip olan nispeten yeni bir prosestir. Prosesin itici kuvveti membranın permeat tarafı üzerindeki düşük buhar basıncıdır. Pervaporasyonun cazibesi elde edilen ayırmanın permeasyon hızı ile doğru orantılı olmasıdır. Pervaporasyon kaynama karışımları veya azeotropların ayırımının olanağını önerir, distilasyon veya diğer şekillerde ayırmak zordur. Pervaporasyon prosesleri sudan

çözünmüş organik maddelerin uzaklaştırılması ve organik karışımların ayrılması için hala geliştirilmektedir [57].

### 1.2.2.9. Membran ekstraksiyonu

Membran ekstraksiyonu konsantrasyon gradyanının sonucu olarak çok fazlı (genellikle üçlü) sistemlerin kullanıldığı ayırma işlemidir. Membran ekstraksiyonu yardımcı kolaylaştırılmış ekstraksiyon, sıvı ekstraksiyon, kolaylaştırılmış taşınım vb. isimleri ile anılmakta olsa bile en çok sıvı membran olarak bilinmektedir [56]. Endüstriyel membran proseslerinin en önemlisi genellikle bir kompleks ya da taşıyıcı madde ihtiva eden sıvı membranları kullanan taşıyıcılı kolaylaştırılmış taşınımdır. Taşıyıcı madde membranın besleme tarafındaki karışımın bir bileşeniyle tepkimeye girerek membran boyunca difüze olur. Daha sonra nüfuz edici maddenin serbest bırakılması ile taşıyıcı ajan membranın besleme tarafına geri difüze olur. Taşıyıcı ajan beslemeden gelen bir bileşeni seçici olarak taşımak için sistemde bir mekik gibi hareket eder [57].



Şekil 1.5. Gaz ve iyonların taşıyıcılı kolaylaştırılmış taşınımı (taşıyıcı ajanlar : HEM (hemoglobin), R (sıvı iyon değişim ajanı)) [57]

Kolaylaştırılmış taşınım membranları gazları ayırmak içinde kullanılabilir. Membran taşınımı membran boyunca gazın kısmi basıncındaki bir fark ile tahrik edilir. Metal iyonları dahi diğer taraftaki hidrojen veya hidroksil iyonlarının bir akışı yoluyla tahrik edilen membrandan seçici olarak taşınabilir. Bu proses bazen birleştirilmiş taşınım olarak isimlendirilir. Gaz ve iyon taşınımı için taşıyıcılı kolaylaştırılmış taşınım proseslerine ait örnekler Şekil 1.5'te gösterilmektedir.

Çok yüksek membran seçicilikleri elde edilebilir. Çünkü taşıyıcılı kolaylaştırılmış taşınım prosesi bir reaktif taşıyıcı türünü kullanmaktadır. Bu seçicilikler genellikle diğer membran prosesleri ile elde edilen seçiciliklerden çok büyüktür. Son 40 yıldır kolaylaştırılmış taşınımındaki ilgi devam etmektedir ama ticari uygulamaları gelişmemektedir. Asıl sorun sıvı membranın fiziksel istikrarsızlığı ve taşıyıcı maddenin kimyasal istikrarsızlığıdır. Son yıllarda bu soruna potansiyel çözümler geliştirilebilmektedir. Tanımlanan membran ayırma prosesleri endüstriyel membran ayırma endüstrisinin büyük bir kısmını temsil etmektedir [57].

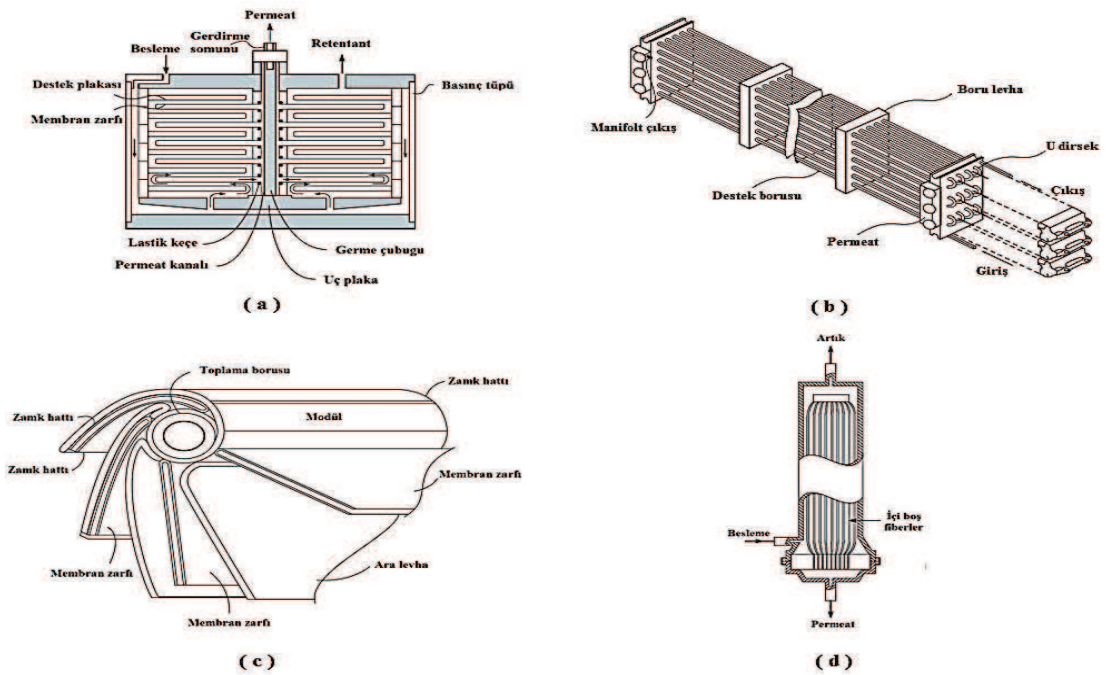
#### **1.2.2.10. Membran destilasyonu**

Membran destilasyonu, ters osmoz ve destilasyon gibi geleneksel ayırma proseslerine düşük maliyet ve enerji tasarrufuyla alternatif oluşturan nispeten yeni bir teknolojidir [55]. Membran destilasyonu besleme fazda bulunan çeşitli bileşenlerin buharlaşması esasına dayanan bir ayırma prosesidir. Proseste farklı sıcaklıkta iki sıvı faz vardır. Bu proseste sıcak olan tarafta ayrılması istenen tür buharlaşır ve mikro gözenekli membran boyunca taşınır. Daha sonra ayrılan tür soğuk olan tarafın membran arayüzeyinde yoğunlaşır. Bu prosesteki yürütücü kuvvet sıcaklık gradyanından kaynaklanan buhar basıncı farkıdır. Bu prosesin uygulama alanı fermantasyon ürünlerinden alkolün uzaklaştırılmasıdır.

#### **1.2.3. Membran modülleri**

Bir membran ayırma işlemi endüstriyel olarak gerçekleştirilmeden önce ekonomik ve verimli paketleme metodlarına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu paketlemeler membran

modülleri olarak isimlendirilir [57]. Membranlar bu modüllere yerleştirilmektedir. Membran modülleri levha-çerçeve, spiral sargı, içi boş lif, borsal ve kapiler olmak üzere 5 sınıfa ayrılmaktadır. Membran modülerine ait gösterimler Şekil 1.7'de verilmektedir. Spiral sargı ve içi boş lif modülü en çok tercih edilen modüllerdir. Spiral sargı modüllü membranlar birim hacim başına yüksek bir membran alanı sağlamasıyla öne çıkar. İçi boş lif modülleri ise en iyi alan hacim oranı ile avantaj sağlar. İlk tasarımlar basit filtrasyon teknolojisine dayanmakta olup filtre pres prensibine göre membranın düz levhalarından meydana gelir. Bunlar levha-çerçeve modülleri olarak isimlendirilir [55]. 1-3 cm çaplı borular formundaki membranlar yaklaşık aynı zamanda geliştirilmiştir. Her iki tasarım hala kullanılmaktadır. Fakat yüksek maliyetlerinden dolayı spiral sargı modülü ve içi boş lif modülü tasarımları ile çoğu uygulamalarda büyük ölçüde yerinden edilmiştir. Maliyet her zaman önemlidir ama aynı derecede güvenilirlik, membran kirlenmesi ve konsantrasyon polarizasyonu da önemlidir [57]. Kapiler modüller ise içi boş lif modüllere benzer bir yapıdadır. Fakat lif çapları 500-3000  $\mu\text{m}$  aralığında olduğu için gözenekler büyük parçacıklar tarafından tıkanmaktadır. Proseste besleme liflerin içinden gönderilmektedir. Bu modül ultrafiltrasyon ve pervaporasyon uygulamalarında kullanılmaktadır [55].

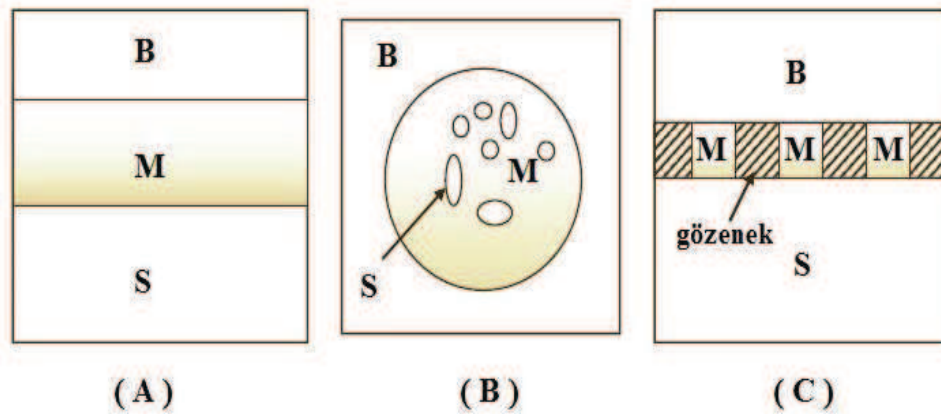


Şekil 1.6. Membran modülleri; a) Levha-çerçeve modülü b) Borusal modül c) Spiral-sargı modülü d) İçi boş lif modülü [57]

### 1.3. Sıvı Membran Teknolojisi

Sıvı membran teknolojisi hem kimyasal analizlerde hem de endüstriyel proseslerde çeşitli kimyasal türlerin (küçük organik moleküller, metal iyonlar ve inorganik anyonlar) ayrılmasında önem kazanmış bir teknolojidir [59]. Sıvı membranlar 1968 yılında ilk olarak Li tarafından keşfedilmiştir. 1968 yılında ilk ticari uygulamaları atıksulardan çinko giderimi ve 1988 yılında fenol giderimidir [60]. Yapılan araştırmalarda daha etkili ve seçici membran proseslerinin geliştirilmesi amaçlanmaktadır. Sıvı membranlar özellikle yüksek seçicilik, akı ve ayırma verimleri ile teknolojik uygulamaları açısından önemlidir [61]. Sıvı membran (SM) ayırma prosesleri solvent ekstraksiyon ve sıyırma işlemlerini (yeniden ekstraksiyon) tek bir aşamada bir araya getirir [62]. SM bazlı ayırma yöntemleri çevresel açıdan zararlı kabul edilen uçucu organik bileşiklerin büyük hacimlerini kullanan solvent ekstraksiyonuna karşı alternatif olarak önerilmektedir [63]. SM proseslerinde genellikle uçucu, yanıcı ve zararlı olan organik solventlerin büyük miktarlarına ihtiyaç duyulmaz oldukça az miktarı kullanılır. SM ayırma tekniklerinde kimyasal türler geleneksel sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile benzer mekanizmalar bazında ekstrakte edilir [59].

Besleme ve sıyırma fazları ile karışmayan sıvılar membran malzemesi olarak kullanıldığı zaman onlar sıvı membran olarak adlandırılırlar. SM'ler besleme ve sıyırma fazları arasında yarı geçirgen bir bariyer olarak çalışır. 1960'lı yıllardan beri SM teknolojisi gaz ayırma, metal iyonların geri kazanılması, organik bileşiklerin uzaklaştırılması ve fermantasyon ürünlerinin geri kazanılması için uygulanmaktadır. Ayrıca biyoteknolojik prosesler ile dahi birleştirilebilmektedir. Genel olarak membran ayırma tekniklerinin birçok avantajı vardır. Bu tekniklerin konseptleri ve işleyişi basittir. Bu özelliğinin yanı sıra modülerdirler ve yaygınlaştırılmaları kolay olup düşük enerji miktarı tüketmektedirler. Ayrıca zararlı organik solventin geniş tüketimini önlemek ve kimyasal modifikasyon kullanarak SM'lerin seçiciliğini ayarlamak mümkündür [64].

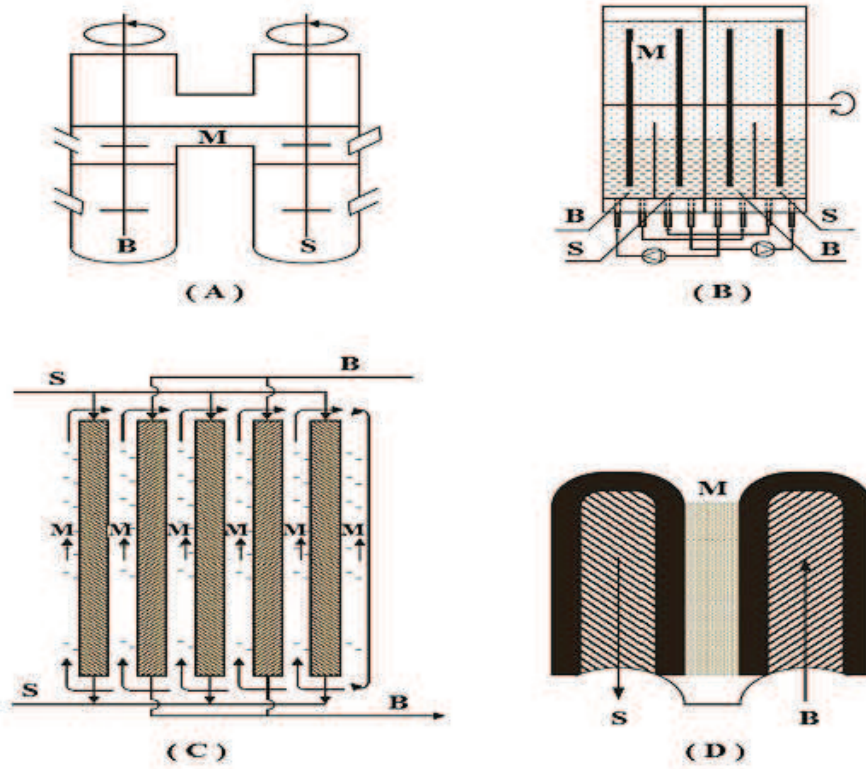


Şekil 1.7. Sıvı membranlar: (A) hacimli, (B) emülsiyon, (C) destekli. B, besleme; M, membran; S, sıyrma [64]

Şekil 1.7'den de görüldüğü gibi SM'ler hacimli sıvı membranlar (HSM), emülsiyon sıvı membranlar (ESM) ve destekli sıvı membranlar (DSM) olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır [61].

### 1.3.1. Hacimli sıvı membranlar

HSM'ler karışmayan organik sıvı (taşıyıcı) bir fazdan ve iki sulu (besleme ve sıyrma) fazdan oluşur. Sulu besleme fazdan sıyrma fazına kütle transferi taşıyıcı yoluyla gerçekleşir [65]. Bu organik sıvı faz çeşitli şekillerde düzenlenebilir. Bu düzenlemelerin örnekleri Şekil 1.8'de gösterilmektedir. Sıvı membranların başlangıç aşamasında sadece tabakalı HSM (A) kabul edilmiştir. Bazı araştırmalar HSM'nin taşınım ve seçiciliğinin pratik uygulamalar için uygun olmadığını belirtmiştir. Son 10 yılda sıvı membranları pratik olarak uygulanabilir hale getirmek için pek çok teknoloji geliştirilmektedir. Bu gelişmeler (döner disk kontaktör (B), sürünen film kontaktör (C) ve akma sıvı membran kontaktör (D)) HSM grubuna dâhil edilmelidir [64]. HSM sistemleri yeni taşıyıcı maddeleri ve taşınım mekanizmalarını araştırmak için sıklıkla kullanılır. HSM'lerin temel fonksiyonu DSM ve ESM'ler için uygun data belirlenmesidir. DSM ve ESM'ler ile karşılaştırıldıklarında başlıca dezavantajları düşük arayüzey alanları ve kütle transfer hızlarıdır [65].



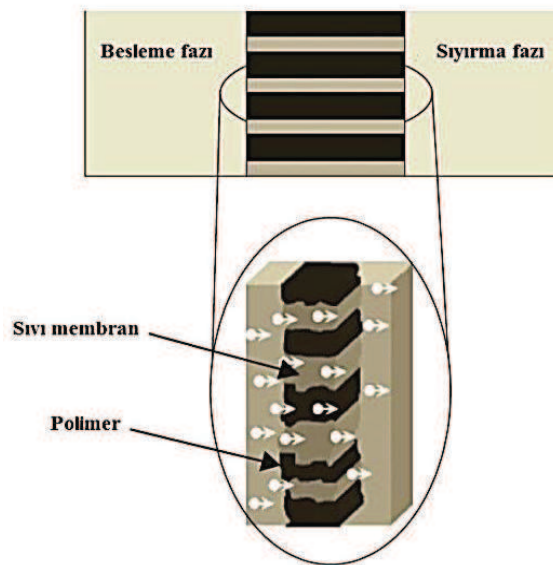
Şekil 1.8. Hacimli sıvı membranlar: (A) tabakalı, (B) döner disk, (C) sürünen film, (D) akma. B, besleme; M, membran; S, sıyırma [64]

### 1.3.2. Emülsiyon sıvı membranlar

Su-yağ-su emülsiyonları oluşturmak için sulu sıyırma fazı, lipofilik bir sürfaktan içeren organik bir sıvı membranda emülsifiye edilir. Bu yağ-su emülsiyonu sonra çoklu su-yağ-su emülsiyonlarını oluşturmak için sulu besleme çözeltisinde disperse edilir. Kütle transferi organik sıvı membran boyunca dış besleme fazı ile iç sıyırma fazları arasında meydana gelir. Emülsiyon ekstraksiyon sırasında karıştırılarak oluşturulan kesmeye dayanacak şekilde formülize edilmelidir. Fakat iç fazın çıkarılması için kırılması gereklidir. Bu yüzden emülsiyon yeniden formülize edilmelidir [65]. ESM'nin temel avantajı birim hacim başına çok yüksek bir arayüzey alanının bir sonucu olarak oluşan yüksek geçirgenlik akısıdır. Fakat ESM iki öncelikli dezavantaja sahiptir. İlki emülsiyonlarının kompleks davranışlarıdır. Bu davranışlar emülsiyon kırılması, sürüklenme ve osmotik şişmedir. İkincisi ise kararlı yağ-su emülsiyonunun iç fazı kurtarmak için kırılmak zorunda olmasıdır [64].

### 1.3.3. Destekli sıvı membranlar

DSM'ler üç fazlı sıvı membran sistemlerinden biridir. Membran sisteminde organik sıvı (taşıyıcı) gözenekli polimerik katı bir destek içinde kılcal güçler tarafından tutulur. Genellikle DSM'ler iki sulu çözeltiyi (besleme ve sıyırma fazı) ayıran bir polimerik membran içerisinde hareketsizleştirilmiş hidrofobik organik çözücü (taşıyıcı) prensibine dayanmaktadır [65]. Sulu besleme fazında bulunan bileşikler membran fazı boyunca yayılan bir destek içindeki hareketsiz bir organik çözücü ile sürekli olarak sıyırma fazına geri ekstrakte olur. İtici kuvvet fazlar arasındaki bileşiklerin konsantrasyon farkıdır [62]. Düz-levha bir DSM laboratuvar ölçeğinde kullanışlıdır. Fakat spesifik yüzey alanı endüstriyel uygulamalar için çok küçüktür. Bu yüzden spiral-sargılı ve içi boş lif DSM'ler pratik uygulamalar için geliştirildi [65]. DSM'ler basit ölçek büyüme, düşük enerji gereksinimleri, düşük yatırım ve işletme maliyetleri ve daha yüksek ayırma faktörleri gibi avantajlara sahip olmasına rağmen onların istikrarı ve uzun vadeli performansı hakkında endişeler vardır. Bu endişeler geleneksel organik solventler ile membran gözeneginin emdirilmesindedir. Organik solventler netice olarak düşük bir basınç gradienti altında gözenek yapısından kaynaklanan yerdeğiştirme, temas fazlar içinde çözünme ve sıvı buharlaşmasından dolayı bozunur [64]. Şekil 1.9'da DSM'ye ait şematik bir gösterim verilmektedir.

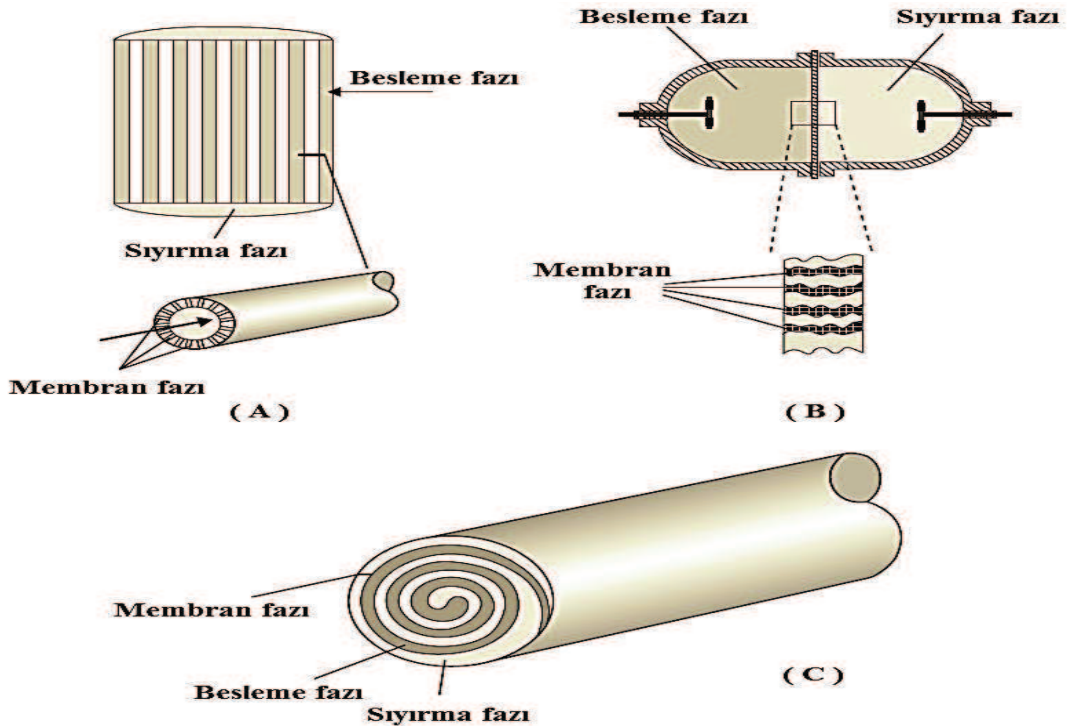


Şekil 1.9. Destekli sıvı membran [62]



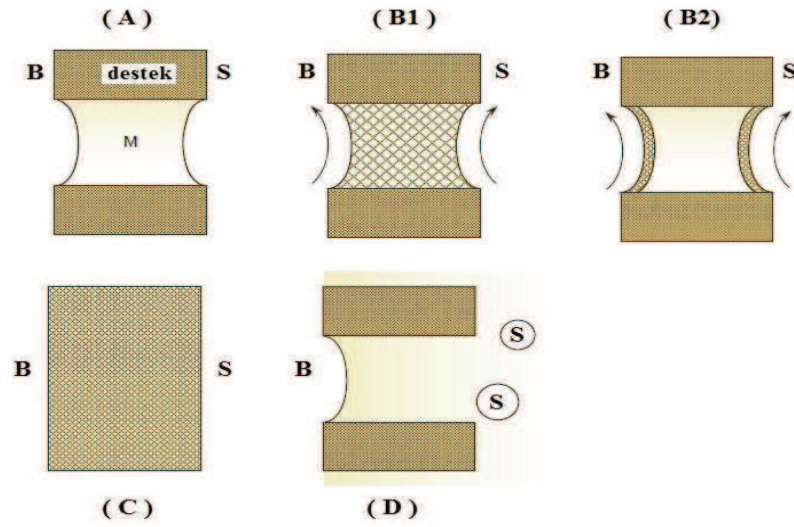
Modül kullanmanın temel amacı bir şekilde sıvı faz ile ıslanmış gözenekli polimeri tutmaktır. Modül mekanik kararlılık, geniş etkili yüzey alanı ve besleme ve sıyırma fazlarının serbest akışını sağlar. Bu gereksinimleri sağlayabilen DSM konfigürasyonlarının birkaç tipi vardır. Şekil 1.10'dan da görüldüğü gibi bu tipler uygulama modülünün şekliyle belirlenir. En popüler olanları içi boş lif DSM ve düz-levha DSM tipleridir. Bazı zamanlar DSM konfigürasyonlarının diğer şekilleri dahi kullanılır [62].

Ayırma prosesi olarak DSM düşük enerji tüketimi, yüksek seçicilik ve kullanılan çözücü maddenin miktarındaki azalma nedeniyle daha umut verici bir teknik olarak kabul edilir. Ancak geleneksel organik çözücüler kullanılarak DSM'lerin stabilitesinin zamanla permeasyon akısındaki azalmasından dolayı yetersiz olduğu kanıtlanmıştır. DSM'lerin stabilitesini artırmak için DSM prosesinde stabil emdirilmiş bir sıvı olarak iyonik sıvılar (İS) kapsamlı bir şekilde kullanılmaktadır. DSM'lerin kullanımı iyonik sıvıların sahip olduğu ihmal edilebilir bir uçuculuk, nisbeten yüksek viskozite ve ara yüzey gerilimi gibi fiziksel özelliklere izin verir [64].



Şekil 1.10. DSM konfigürasyon tasarımları: (A) içi boş lif, (B) düz-levha, (C) spiral-sargı [62]

DSM sistemlerinin membran kararlılığını artırmak için yeni tip sıvı membran teknolojileri geliştirilmiştir. Bu sıvı membranlar jel sıvı membran, polimer içerikli membran ve pösodo-emülsiyon bazlı içi boş lif sıyırma dağılımını içerir. Bu teknolojiler DSM'lere modifiye edilmiş olarak kabul edilmektedir [64]. Polimer içerikli membranlar ve jel sıvı membranlar ya polimer çözeltisi dökümü ya da bir DSM'nin PVC gözeneklerindeki sıvı-faz jelyasyonu yoluyla oluşturulur [62].



Şekil 1.11. Destekli sıvı membranlar: (A) normal tip, (B1) bütün jel, (B2) jel yüzey, (C) polimer içerikli, (D) pösodo-emülsiyon-bazlı sıyırma dağılımı. B besleme, M membran, S sıyırma [64]

### 1.3.3.1. Jel destekli sıvı membranlar

Maddenin bir formu olan jel katı ve sıvı arasında olan bir ara üründür. Karmaşık bir ağ oluşumu için polimer veya çapraz bağlı uzun zincirli moleküllerden meydana gelir. Diğer membran tipleri ile karşılaştırıldığında düşük iyonik geçirgenlik göstermesine rağmen plastikleştirici içeren bir polimer filminden oluşan bu solvent polimerik membranlar yüksek kararlılığa ve dayanıklılığa sahiptir. Membrandaki taşıyıcının aktarımı yüksek viskozite ve yüksek difüzyon direnci ile bastırılır. Bu duruma göre iyonik geçirgenlik uygun bir plastikleştirici ile iyileştirilebilir [65]. DSM'lerin kararlılığı jel-oluşum reaktantı (PVC) kullanılarak sıvı membran faz jelleşmesi ile gerçekleştirilebilir. Jelleşme ile DSM'lerin stabilizasyonu desteğin gözeneklerindeki homojen jelleşme ve membranın besleme tarafında ince yoğun jel tabakası uygulaması yoluyla iki farklı şekilde gerçekleştirilebilir. Sıvı membranların

her iki jelleşmeside sıvı membran menisküsünü deformasyondan etkili bir şekilde önleyerek desteğin dışında sıvı yer değiştirmesine karşı direnci arttırmaktadır. Fakat kararlılık PVC konsantrasyonu ile artar. Düşük polimer konsantrasyonu ile jelleşmiş sıvı membranlar sadece pratik uygulamalar için ilgi çekicidir. Çünkü bir jel ağındaki taşıyıcı moleküllerin difüzyon hızı polimer içeriği arttıkça önemli ölçüde azalmaktadır [62].

### 1.3.3.2. Polimer içerikli membranlar

Son zamanlarda sıvı membran sistemlerinin yeni geliştirilen bir tipi olan polimer içerikli membranlar (PİM), yüksek seçicilik, kolay çalışma ve kurulumu ile hızlı taşınım özelliklerini birleştirmektedir. Bu tür sistemler tarafından sergilenen dayanıklılık uzun ömür için önemli bir faktördür. PİM'lerde kullanılan taşıyıcı madde polimerik membran matriksi içinde kovalent bağlanma ile hareketsizleştirilerek hapsedilir [65, 66]. Oysa DSM'lerde taşıyıcı ihtiva eden çözücü gözenekli bir polimer film üzerine emdirilir. PİM'lerin ayırma esası ve mekaniksel özellikleri DSM'ler ile oldukça benzerdir [65]. Fakat PİM'ler DSM'lerden daha iyi mekanik özellik, iyi bir kimyasal direnç, dayanıklılık, kararlılık, kolay hazırlanma ve etkili bir taşıyıcı immobilizasyonu gibi spesifik özelliklere sahiptirler [54].

PİM'ler sulu çözeltilerden metalik ve metalik olmayan iyonik türlerin ve küçük organik moleküllerin güvenli ve etkili ayrılmasını sağlayan bir sistemdir [37]. PİM kullanılarak gerçekleştirilen metal iyonlarının ve küçük organik moleküllerin ekstraksiyon ve taşınımı DSM'lerden daha iyi mekanik özelliklere ve kimyasal dirence sahip olduğu belirtilerek değerlendirilmektedir [67]. PİM'lerin gelişimi DSM'lerin eşzamanlı ekstraksiyon ve geri ekstraksiyon kabiliyetlerini birleştirmektedir [68]. PİM sistemleri tiyoüre, bazı alkisülfonatlar, Au(III), Pd(II), Cd(II), Cu(II), Zn(II), Pt(IV), Cr(VI), Co(II), Cr(III), U(VI), As(V), inorganik anyonlar ( $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SCN^-$ ,  $ClO_4^-$ , ve  $SO_4^{2-}$ ) ve organik anyonlar (asetat) gibi çok sayıda kimyasal türlerin ekstraksiyonu ve/veya taşınımı için başarılı bir şekilde uygulanmıştır [59].

### 1.3.3.3. Pösodo emülsiyon bazlı içi boş lif sıyırma dağılımı

Yeni bir teknik olarak pösodo emülsiyon bazlı içi boş lif sıyırma dağılımı sulu çözeltilerden Cu(II), Zn(II), Au(I), Co(II), Cr(III), Cr(VI) gibi metal iyonlarının geri kazanımında kullanılmaktadır. Bu teknik klasik ekstraksiyona karşın aşağıdaki avantajları sağlamaktadır.

- a. Ekstraksiyon ve sıyırma bir işlemde gerçekleşir.
- b. Ekstraktant miktarı nisbeten azdır.
- c. Su fazındaki emülsiyon oluşumu yoktur.
- d. Proses parametreleri çok esnektir.
- e. İçi boş lif membranlarda geniş yüzey alanı vardır.
- f. Çok düşük enerji tüketimi vardır.

Bu membran sisteminde sıyırma faz organik membran faz içine dağıtılır ve içi boş lif modüle enjekte edilmeden önce pösodo-emülsiyon oluşturulur. Ekstraksiyon ve sıyırma işlemi bir tek içi boş lif kontaktör içinde aynı anda meydana gelir. Sulu besleme faz iç taraftan akarken pösodo-emülsiyon faz dış tarafta etkinlik göstermektedir. Taşınacak hedef tür beslemeden membrana ve daha sonra eş zamanlı olarak sıyırma faza taşınır. Prosesin durması ile sıyırma faz ve organik faz ayrılmış olur [69].

## 1.4. Polimer İçerikli Membranlar

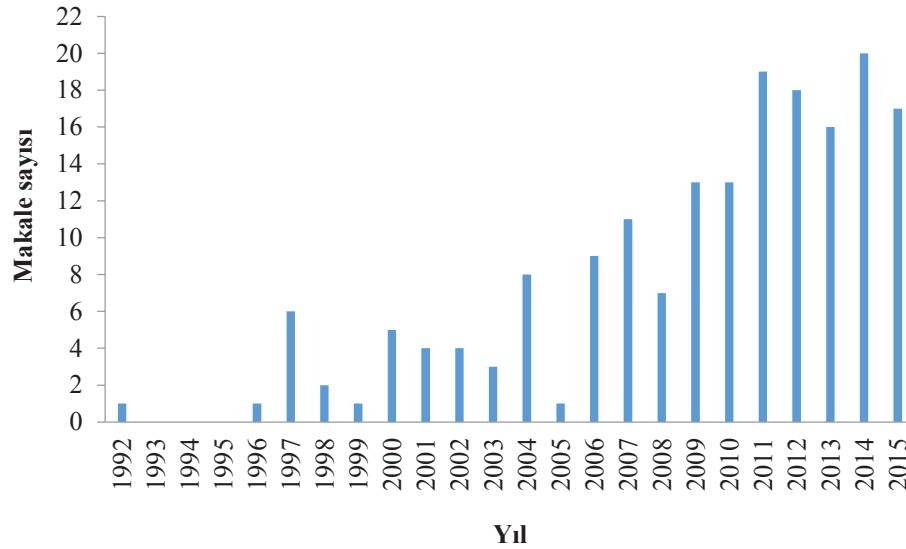
Sıvı membranların pratik uygulamaları büyük ölçüde sınırlı kalmaktadır. Sıvı membranların sahip olduğu bazı dezavantajlar onları birçok büyük ölçekli uygulamalar için çoğunlukla uygulanamaz hale getirmiştir. Ancak hidrometalurji, biyoteknoloji ve endüstriyel atık sularının arıtımında son 20 yıldan beri birçok küçük organik bileşiğin ekstraksiyonunun yanı sıra metal iyonlarının geri kazanımı için temel gereksinim göz önüne alınarak sıvı membran kararlılığının gelişimi ve anlaşılması sağlanmıştır. Bu konuya adanmış bilimsel araştırmaların sayısı giderek artmaktadır [70]. Bu adanmış çalışmalar son yıllarda sıvı membranların yeni bir tipi

olan polimer içerikli membranlar (PİM) olarak adlandırılan alternatif sistemleri geliştirmiştir. PİM'ler bir ekstraktant, bir plastikleştirici ve ince, esnek ve stabil bir film oluşumu için PVC veya CTA gibi temel bir polimeri içeren bir çözelti dökümüyle oluşturulmaktadır [54, 71].

PİM'ler ayırma biliminde ve kimyasal sensörlerdeki çeşitli uygulamaları ile öne çıkmaktadır. 30 yılı aşkıdır kimyasal sensör olarak polimer membran iyon-seçici elektrodlar (İSE) olarak kullanılmaktadır [70, 72]. Yaygın olarak PİM olarak isimlendirilen membranların bu tipi CTA veya PVC gibi temel bir polimer, bir plastikleştirici ve bir de ekstraktant içeren bir çözelti bileşiminden oluşur [59, 66, 67, 73]. Ayırma etkinliği önemli ölçüde uygun bir taşıyıcı kullanımına bağlı olmasına rağmen membranın diğer bileşenlerinin doğasını dikkate almak çok önemlidir. Çünkü bu bileşenler PİM'in hem fiziksel hem de kimyasal özelliklerini ciddi bir şekilde etkileyebilir. PİM performansı sadece bileşenleri ile değil sulu çözelti bileşimleri, taşınan analitler veya deneysel düzey özellikleriyle de etkilenebilir [72]. PİM'ler polimer sıvı, jelleşmiş sıvı, polimerik plastize, sabit-konum taşıyıcı veya solvent polimerik membranlar olarak da isimlendirilmektedir. PİM'ler taşıyıcı ve plastikleştirici sızıntısına karşı oldukça dirençlidir [62, 70]. Organik solventlerin büyük miktarını kullanmaksızın ekstraksiyon mekanizması geleneksel sıvı-sıvı ekstraksiyondakine benzerdir. Ayrıca avantajlı olarak ekstraksiyon ve sıyırma sürekli yapılabilir. PİM bazlı sistemler metal iyonları, küçük moleküller ve inorganik anyonlar gibi farklı türlerin ayrımı için başarılı bir şekilde tasarlanmaktadır. Basit hazırlanma ve çok fonksiyonel özellikleri ile PİM'ler analitik uygulamalarda ve kirletici giderimi için su teknolojisinde umut verici bir geleceğe sahiptir [72].

PİM proseslerinde hedef türlerin ekstraksiyon ve sıyırmasına yönelik kimyasal reaksiyonlar SX sistemleri ile temel olarak benzerdir. Fakat iki sistem arasındaki temel farklılık membran boyunca hedef türlerin taşınımı ile ilişkilendirilir. PİM araştırmalarının temel konusu membran akılarını maksimum seviyelere çıkararak solvent ekstraksiyon sistemlerinin ekstraksiyon verimini ve seçiciliğini elde etmektir [70]. PİM'ler geleneksel SX tekniklerine karşı daha güvenli bir alternatif olarak önerilmektedir. PİM tekniklerinin benimsenmesi ile SX prosedürlerinde seyreltici

olarak kullanılan uçucu, yanıcı ve zehirli çözücülerin büyük bir envanter ihtiyacının ortadan kaldırılarak ayırma tekniklerinin güvenilirliğinin arttırılabileceği umut edilmektedir [74]. Şekil 1.12'den de görüldüğü gibi son birkaç yıl içinde PİM'lere olan ilgi gittikçe artmaktadır. Bunun sebebi diğer sıvı membran türlerine nazaran daha kararlı bir yapıya sahip olmasının yanı sıra çeşitli uygulamalardaki çok yönlü kullanımı, hedef türlerin seçici ayırımı ve geri kazanımıdır [73].



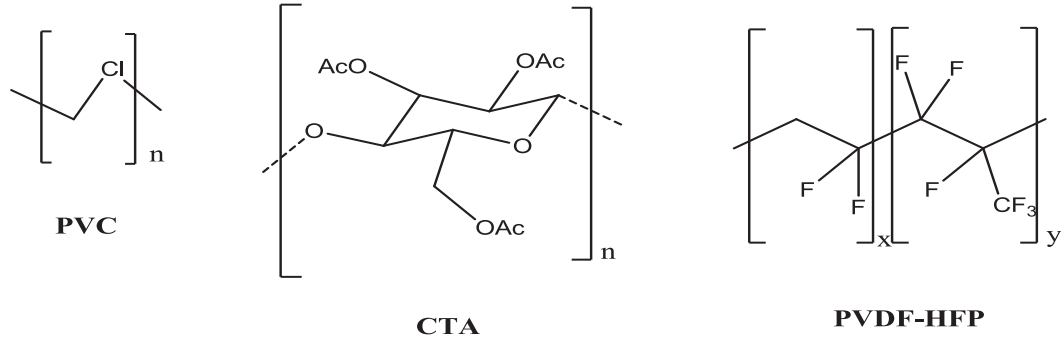
Şekil 1.12. 1992'den 2015'e kadar PİM başlığı ile taranan bilimsel makale sayısı [75]

PİM'ler mükemmel stabilite ve çok yönlülük sergilerken DSM'lerin avantajlarının birçoğunu da muhafaza ederler. PİM'lerde sıklıkla karşılaşılan düşük difüzyon katsayıları geleneksel DSM muadiline kıyasla çok daha ince bir membran oluşturularak kolaylıkla telafi edilebilir. Birçok çalışmada DSM'lerden daha yüksek akılara sahip PİM'ler elde edilmiştir. PİM'lerin mekanik özelliklerinin filtrasyon membranlarına oldukça benzer olması da dikkat çekicidir. Filtrasyon membranlarının üretilmesi modül dizaynı ve proses yapılandırması ile elde edilmiş teknolojik ilerlemeler PİM'lerin büyük ölçekli pratik bir uygulaması için olanak sağlamaktadır. Bu durum kullanım kolaylığı, zararlı kimyasalların minimum kullanımı ve ayırma verimliliğinin yanı sıra istenilen seçiciliğin eldesi için membran bileşimindeki esneklik gibi pek çok avantajı sergilemek için PİM-bazlı sistemleri öne çıkarmaktadır [70].

### 1.4.1. Temel polimerler

Temel polimerler membrana mekanik mukavemet sağlamada çok önemli bir rol oynayarak membranın difüzyon direncini etkileyebilirler. PİM'lerde kullanılan temel polimerler membranın aktif bileşeni olan taşıyıcı maddeyi hapseder ve taşıyıcının herhangi bir kaybını en aza indirir [72]. Günümüzde polimerlerin birçoğu mühendislik amaçlı kullanılmasına rağmen poli (vinil klorür) (PVC) ve selüloz triasetat (CTA) hala bugüne kadar yapılan PİM araştırmalarının çoğu için kullanılan vazgeçilmez iki büyük polimerdir [73]. Çünkü onlar membrana yüksek bir mekanik mukavemet sağlar ve çoğu taşıyıcı ile uyumludur [76].

Son zamanlarda PİM'ler için temel polimer olarak birçok selüloz türevlerinin (CAP (selüloz asetat propiyonat), CTB (selüloz tributirat), CAB (selüloz asetat bütirat) CAHP (selüloz asetat hidrojen fitalat) [76]) fizibilitesi çalışılmasına rağmen muhtemelen PİM'ler için kullanılabilir polimerlerin birçoğu hala keşfedilmemiştir [70]. CTA'dan farklı olarak selüloz asetat (CA) makrosiklik taşıyıcılar (örneğin kalik[4]rezorsinarlar, kalik[4]pirol) ile PİM'lerde plastikleştirici olmadan başarılı bir şekilde kullanılmıştır. PVDF ise saf termoplastik bir floropolimer olup PİM'lerde Cr(VI) taşınımı için temel bir polimer olarak test edilmektedir. PVDF yüksek hidrofobiklik, iyi kimyasal direnç ve mükemmel termal ve mekanik kararlılığa sahip bir polimerdir. Bu özellikler PVDF'in PİM'lerde temel bir polimer olarak kullanılması için potansiyel cazip hale getirir [76]. Çok yakın bir geçmişte PVDF'in kopolimeri olan PVDF-HFP (poli (viniliden florür-ko-heksafloropropilen)) yapısı potansiyel bir aday olarak ilgi çekmektedir. HFP grubunun ilavesi ile polimer yapısında flor içeriği artmaktadır. Meydana gelen PVDF-HFP kopolimeri PVDF'den daha hidrofobik bir yapıya sahiptir [77]. Polimerler, organik veya inorganik ajanların geniş bir aralığı için son derece termal olarak kararlı ve dayanıklıdır. Çünkü taşınım gözenekli membranların gözenekleri boyunca oluşur, porozite dahi önemli bir rol oynar. Gözenekliliğin yanı sıra film kalınlığı doğrudan geçirgenlik hızını etkilemektedir [42]. Bir diğer faktör; mekanik olarak desteklenen membranlardaki temel polimerlerin rolü ile ilgili bilgilerin eksikliğidir.



Şekil 1.13. PİM'lerde kullanılan bazı polimerlerin moleküler yapısı [72, 77]

PİM iskeletini oluşturan polimerler termoplastiktirler. Bu polimerler doğrusal polimer zincirlerden oluşur. Çünkü bu polimerlerin zincirleri arasında çapraz-bağlar yoktur ve bu polimerler zincirlerinin ayrılabilceği bir çözücü içerisinde çözümlenebilirler. Termoplastik bir ince film membranın mekanik kuvveti moleküller arası kuvvetlerin bir oluşumdur. Çok kararlı ince bir film herhangi bir moleküllerarası kovalent bağ bulunmamasına rağmen oluşturulabilir [70].

PVC ve CTA polimerlerinin membran bileşiminde yaygınca kullanılmalarına rağmen PİM'ler üzerindeki etkileri hala sınırlıdır. CTA yapısında çok sayıda hidroksil ve asetil grupları bulundurmaktadır. PVC ise C-Cl bağları içermektedir. PVC düşük derecede kristallenme içeren amorf bir polimerken CTA sıklıkla yüksek derecelerde kristal bir yapıdadır. CTA çok az hidrate olurken PVC özellikle hiç hidrate olmaz. CTA ve diğer selüloz türevlerinin bu hidrasyon özelliği yassı bir hal almalarına sebep olur. CTA'nın kristal ve polar yapısı apolar hidrofobik ekstraktantların yüksek konsantrasyonları ile bile karıştırılmalarına izin verir. CTA'nın en iyi mekanik direnci kristal bölgelerde göstermesi ilgi çekicidir. Ayrıca selüloz bazlı polimerlerin yüksek kaynaşmazlık özellikleri vardır. Bu özellikler onları PİM uygulamalarında oldukça kullanışlı hale getirmektedir [70]. Kozłowski ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışmada polimerlerin PİM bileşimindeki etkisini ortaya koymak için CTA ve PVC temel polimer, tri-n-oktilamin ise taşıyıcı olarak kullanılarak Cr(VI) taşınımı çalışılmıştır. CTA bazlı PİM'in Cr(VI) taşınım oranı, PVC-bazlı PİM'inkinden çok daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu durum CTA yapısının PVC yapısından daha hidrofilik olmasıyla açıklanmıştır [72].



Polimerlerin mekanik bir destek olmasına karşın membranlarda metal iyonu taşınımında da etkin özelliklerinin öne çıktığı görülmektedir. Polimer destek maddesinin yığılanabilme özellikleri bu açıdan önem arz etmektedir. Ayrıca amorf polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) veya kristal polimerlerin erime noktası ( $T_m$ ) mikroyapı ve polimer esnekliği özelliklerini karakterize etmek için sıklıkla kullanılmaktadır. Her termoplastik polimerde kristal ve amorf bölgeleri görmek mümkündür.  $T_g$  yükseldikçe membran daha katı ve camsı hale gelir ve polimer zincirlerinin konformasyonunu değiştirmeye yatkınlığı daha güç hale gelir. Bu şartlarda membran boyunca metal iyon taşınımı elverişsiz olacağından dolayı az kırılğan ve çok esnek bir membran oluşturmak için polimere sık sık plastikleştirici madde ilave edilir [70]. Plastikleştirici ilavesi polimerin camsı geçiş sıcaklığını azaltmakta ve membran bileşenlerinin uyumluluğunu sağlamaktadır [73]. Aslında plastikleştirici olmaksızın saf bir polimerde  $T_g$  ve  $T_m$  değerleri genellikle oda sıcaklıklarından çok daha yüksektir. Sonuç olarak bütün PİM'lerde kullanılan ekstraktanın plastikleştirici özelliği yoksa plastikleştirici kullanılmalıdır [70].

#### 1.4.2. Ekstraktantlar / Taşıyıcılar

Taşıyıcılar sıvı membran sisteminde önemli katalitik bir rol oynayan reaktiflerdir. Membranın hazırlanmasında kullanılan taşıyıcıların uçucu olmayan doğasından dolayı az miktarları yeterlidir [78]. PİM'ler boyunca taşınım temel olarak bir iyon değiştirici veya bir kompleksleştirici ajan olan taşıyıcı tarafından gerçekleştirilir. Taşıyıcılar hedef türler ile bağ kurarak PİM boyunca taşınımı sağlarlar. Bu taşınım prosesi, membran boyunca taşınımı etkin kılan ve itici kuvvet olarak hareket eden membran içinde oluşan hedef tür ile taşıyıcı arasında oluşan kompleksin konsantrasyon gradientine bağlıdır [73]. PİM'lerin etkinliğinde diğer etken parametre ise uygun bir taşıyıcının ekstraksiyon kabiliyetidir [54]. Metal iyonu ve taşıyıcı arasında oluşan bir kompleks veya iyon çifti membranda çözünerek membran boyunca metal iyonu taşınımı gerçekleşir [71]. Membran içindeki uygun bir taşıyıcının seçimi membran fazdaki taşınan türlerin etkili çözünürlüğünü arttırmak için çok önemlidir.

Taşıyıcılar başlıca aşağıda belirtilen unsurlar varlığında karakterize edilir [78].

- a. Hızlı bağlanma ve özellikle serbest bırakma yeteneği
- b. Çözeltideki bileşenlere seçici ve tersinir bağlanma yeteneği
- c. Toksik olmayışı

Solvent ekstraktant ajanlarının en iyi bilinen sınıfları olan bazik, asidik, şelatlaştırıcı, nötral veya solvasyon, makrosiklik ve makromoleküler ajanların hepsi PİM'lerde çalışılmaktadır. Bazik, asidik ve solvasyon ekstraktantları solvent ekstraksiyonunda yaygın kullanılan ayıraçlardır. Bu ayıraçların çoğu hidrometalurjik uygulamalarda geniş ölçekte kullanılmaktadır. Makrosiklik ve makromoleküler bileşikler diğer taşıyıcılara benzemezler ve alkali metallerin ayrılmasında kullanışlıdır. Literatürde rapor edilen ve PİM'lerde kullanılan taşıyıcı tipleri ve hedef türler Tablo 1.7'de verilmektedir [70]. Bazik (Aliquat 336, TOA), asidik ve şelatlaştırıcı (Kelex 100, D2EHPA, LIX 84-I), nötral veya solvasyon (TBP, TODGA, TOPO) ve makromoleküler gibi bazı ticari olarak elde edilebilir taşıyıcılar PİM'lerde çalışılmaktadır. Bazı çalışmalarda yeni sentezlenmiş reaktiflerin kullanımı rapor edilmesine rağmen araştırmacıların birçoğu çalışmalarını ticari taşıyıcıları kullanarak gerçekleştirmektedir [54]. PİM'lerdeki bazik taşıyıcılar kuaterner amonyum tuzları ve tersiyer aminler gibi başlıca amin bazlı bileşiklerden oluşur. Sık sık PİM'lerde uygulanan asidik taşıyıcıların sınıflandırılması altında bileşiklerin çeşitli türleri vardır. Bunlar organofosfor asitler (D2EHPA, Cyanex 272, Cyanex 301, Cyanex 302, sülfonik asitler (DNNS) ve karboksilik asitler (Lasalocid A, t-DAPA) olarak bilinir. Diğer bileşiklerin grubunu oluşturan şelatlaştırıcılar ise hidroksioksimler (LIX reaktifleri), kinolinler (kelex 100) ve  $\beta$ -diketonları (HPBI) içermektedir. Bazı nötral veya solvasyon taşıyıcılar aktinitlere ve lantanitlere karşı yüksek seçiciliğe sahip olup ticari olarak elde edilebilir. Bu sınıfa fosfor bazlı ekstraktantlar olan TBP ve TOPO örnek verilebilir. Makrosiklik ve makromolekül taşıyıcıların birkaç tipi crown eterler, iyonlaşabilir lariat eterler, kaliks arenler, kaliks crownlar ve siklodekstrinler olarak isimlendirilir. Bu taşıyıcıların çoğunluğu hala ticari olarak temin edilebilir olmasa da büyük bir ilgi çekmektedir. Ancak bu taşıyıcıların sentezi pahalı olmasına rağmen nispeten küçük bir miktarı membranın hazırlanması için

yeterlidir. Bu durum PİM'lerin hazırlanmasında bu taşıyıcıların kullanımını daha uygulanabilir yapmaktadır [76].

Tablo 1.7. Literatürde PİM'lerde kullanılan ekstraktantlar ve hedef maddeler [70, 76]

Ekstraktant Tipi	Örnek Ekstraktantlar	Hedef Maddeler
<b>Bazik</b>		
Kuaterner aminler	Aliquat 336 / Capriquat [70, 76]	Au(III), Cd(II), Cr(VI), Cu(II), Pd(II), Pt(IV), küçük sakkaritler, amino asitler, laktik asit [70], Co(II), Ni(II), 2,4-D, AuNPs, SCN <sup>-</sup> , As(V), I <sup>-</sup> , ReO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , organik anyonlar, glifosat, aminometilfosfonik asit, 1-bütanol, tiyoüre [76]
Tersiyer aminler	TOA ve diğer tri alkil aminler [70, 76]	Cr(VI), Zn(II), Cd(II), Pb(II) [70], Cu(II), Co(II), Ni(II) [76]
Piridin ve Türevleri	TDPNO [70]	Ag(I), Cr(VI), Zn(II), Cd(II) [70]
Tiyadiazin türevleri	FFAT [76]	Cr(VI) [76]
<b>Asidik ve Şelatlaştırıcı</b>		
Hidroksimler	LIX <sup>®</sup> 84-I [70, 76], LIX <sup>®</sup> 54-100 [76]	Cu(II) [70, 76]
Hidroksikinolin β-Diketonlar	Kelex 100 [70, 76] Benzoilaseton, Benzoiltrifluoroaseton, Bibenzoilaseton [70], HPBI [76]	Cd(II), Pb(II) [70], Au(III) [76] Sc(III), Y(III), La(III), Pr(III), Sm(III), Tb(III), Er(III), Lu(III) [70], Cu(II) [76]
Alkil fosforik asitler	D2EHPA [70, 76], D2EHDTPA [70], Cyanex 272, Cyanex 301, Cyanex 302, Cyanex 471X [76]	Pb(II), Ag(I), Hg(II), Cd(II), Zn(II), Ni(II), Fe(III), Cu(II) [70], U (VI), In(III), Co <sup>60</sup> (II), Cr(III), Am(III), Gazlar [76]
Karboksilik asitler	Laurik asit [70], Lasalocid A [70, 76], t-DAPA [76]	Pb(II), Cu(II), Cd(II) [70], Pt(IV)[76]
Sülfonik asitler	DNNS [76]	Co <sup>60</sup> (II), Sr <sup>90</sup> (II), Cs <sup>137</sup> (I) [76]

Tablo 1.7. (Devamı) [70, 76]

Ekstraktant Tipi	Örnek Ekstraktantlar	Hedef Maddeler
<b>Nötral veya Solvasyon</b>		
Fosforik asit esterleri	TBP [70, 76]	U(VI) [70], Cd(II), Pb(II) [76]
Fosfonik asit esterleri	DBBP [70]	As(V) [70]
Diğerleri	CMPO, TODGA, TOPO [70, 76], PEG [70], TETDS, LSI [76]	Pb(II), Ce(III), Cs <sup>+</sup> , Sr(II) [70], U(VI), Mo(VI), Ce(III), La(III), Eu(III), Lu(III), Cm(III), Am(III), Ag(I), Pb(II) [76]
İyonik sıvılar	Cyphos IL 101, Cyphos IL 102, Cyphos IL 104, Bif-ILEs [76]	Zn(II), 1-bütanol, Cr(VI) [76]
<b>Makrosiklikler ve Makromoleküller</b>		
Crown eterler, kaliks arenler ve diğerleri	DC18C6, BuDC18C6, Batofenantrolin, Batokuproin [70], Undesil-aza-18-crown-6, PNP-lariat eterler (+DNNS), p-tert-bütilkalix[4]aren, İmidazol azotiyacrown eterler, Tiyoter donor makrosiklikler, İmidazol azocrown eterler, 1-Desil-2-metilimidazol, PVP, 1-Alkilimidazol, 1-Desilimidazol, ω-Tiyokaprolaktam, Kaliks[4]pirol, Kaliks[4]aren+DNNS, BPA, Kaliks[4]resorsinarenler, Kaliks[4]-crown-6, Crown eterler ve kriptantlar, Lipofilik asiklik polieterler, Tiyakaliks[4]arenler, β-siklodekstrin (+DNNS), Proton iyonize lariat eter [76]	Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Li <sup>+</sup> , Cs <sup>+</sup> , Ba(II), Sr(II), Pb(II), Sr(II), Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Ag(I), Au(III), Cd(II), Zn(II), pikrat, lantanitler [70], ReO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , Zn(II), Cd(II), Pb(II), Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Hg(II), Ag(I), Au(III), I <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , Na(I), F <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , SeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Ba(II), Cs <sup>137</sup> (I), Pd(II), Pt(IV) [76]

Asidik taşıyıcılar proton değişimi ile katyon ekstraksiyonunu gerçekleştiren en etkili taşıyıcılardır. Bazik taşıyıcılar ise anyonik metal komplekslerin ekstraksiyonu için

kullanılır. Aminler bu taşıyıcılara ideal örneklerdir. Nötral taşıyıcılar genellikle farklı metal iyonlarının seçici taşınımı için sıvı membranlarda katyon taşıyıcılar olarak kullanılır. Metal iyonlarını yapılarında bulunan boşluklarda kapsülleyerek taşırlar. Bu tür taşıyıcıların ekstraksiyon etkinliği kendi boşluklarının boyutu ile eklenen iyonun boyutuna bağlıdır. Bu tür taşıyıcılar membran faz içinde metal iyon taşıyıcı olarak kullanıldığı zaman katyon ile bir anyonun eşzamanlı taşınımı sıvı membran boyunca gerçekleşir. Organik fosforil bileşikler ve makrosiklik moleküller sıvı membran proseslerinde en yaygın olarak kullanılan nötral taşıyıcılardır [78].

PİM'ler üzerine yapılan çalışmalarının çoğu ticari olarak elde edilebilir solvent ekstraksiyon ayıraçları kullanılarak yürütülmektedir. Fakat bu çalışmalar yeni sentezlenen taşıyıcıların PİM'lerde kullanımı ile yeni bir yön kazanmıştır. Ticari olarak elde edilebilir taşıyıcılar varken sentezlenmiş birçok ekstraktanın olması dikkate değerdir.

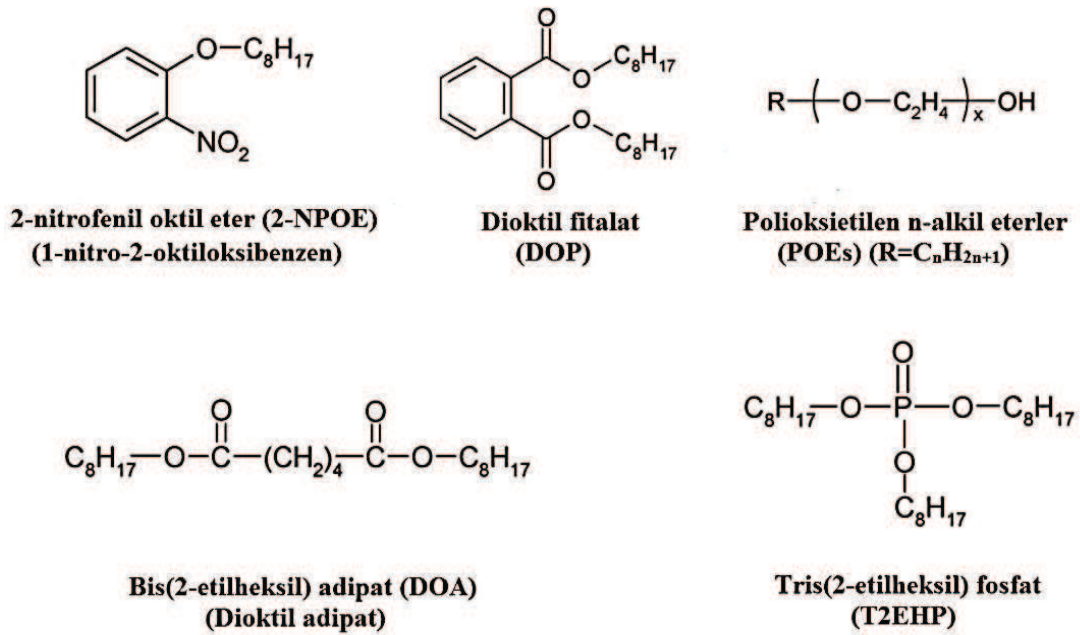
PİM ve DSM proseslerindeki temel taşınım olayı oldukça karmaşıktır. Taşıyıcı ve hedef türün fizikokimyasal özelliklerinin yanı sıra besleme, sıyırma ve membran fazının kimyasal bileşimi ile taşınım etkilenmektedir. Birçok araştırma hala bu faktörlere açıklama getirirken membran permabilitesi ve seçiciliği arasındaki anlaşılması güç ilişkiye de açıklama getirme ihtiyacı duymaktadır. Ayrıca PİM'ler için diğer kritik bir faktör taşınım verimliliğidir. Taşıyıcının moleküler yapısı membran boyunca hedef türlerin taşınım hızını önemli derecede etkileyebilir. Bu yüzden membran proseslerinde uygun taşıyıcı seçimi önemlidir [70].

### 1.4.3. Plastikleştiriciler

PİM'lerdeki her bir molekül zinciri çekici kuvvetlerin çeşitli tiplerinin bir kombinasyonu ile bir arada tutulur. Bunlar arasında Van Der Waals kuvvetleri yaygındır. Polar etkileşimler ise yalnızca molekülün polar merkezlerinde oluşurlar. Van Der Waals kuvvetleri çok zayıf ve belirgin değildirler. Polar etkileşimler ise çok daha güçlüdür. Polar etkileşimler polimer matriksi içerisindeki üç boyutlu yapısı ile genellikle katı esnek olmayan ince bir film ile sonuçlanır. Bu üç boyutlu yapının

katılığı polimer matrisi içerisindeki maddenin difüzyon akışı için olumsuzdur [70]. Plastikleştirici ilavesi sıklıkla membranın daha düşük difüzyon bir direnç ve/veya membran sıvı fazdaki ekstrakte edilen hedef türlerin çözünürlüğünü sağlamak için yapılır [74, 76]. Plastikleştiriciler genellikle polimerleri daha yumuşak ve esnek bir yapı haline getirir. Aynı zamanda plastikleştiriciler membranların kimyasal ve mekaniksel kararlılıklarını artırır. Çünkü plastikleştiriciler sahip oldukları polar gruplar ile polimerlerin polar gruplarını nötrleyerek azaltır ve polimer molekülleri arasındaki mesafeyi artırarak polimer molekülleri arasına girebilirler. Böylece moleküller arası kuvvetlerin gücünü azaltır [72]. Bu kapsamda plastikleştiriciler polimer ile taşıyıcının uyumluluğunu geliştirir [67, 76].

2-nitrofenil oktil eter (2-NPOE) ve 2-nitrofenil pentil eter (2-NPPE) PİM çalışmalarında en çok kullanılan plastikleştiriciler arasındadır. Genellikle diğer plastikleştiricileri (B2EHA, DBP, T2EHP, DBS, TBEP, 2-FP2-NPE ve DOP) içeren membranlara göre daha yüksek başlangıç akı değerleri sağlamaktadırlar. Bu davranışın temel nedeni sıklıkla plastikleştiricinin fizikokimyasal doğası (yani polarite ve viskozite) ile ilişkilidir. Başlangıç akı değerleri dielektrik sabiti artması ve plastikleştiricinin viskozitesinin azalması ile artmalıdır [76].



Şekil 1.14. PİM’lerde yaygın kullanılan plastikleştiricilerin kimyasal yapıları [70]

PİM proseslerinde yaygın olarak kullanılan plastikleştiricilerin moleküler yapısı Şekil 1.14'de gösterilmektedir. Bu plastikleştiricilerin birçoğu potansiyel endüstriyel uygulamalarından, düşük fiyatlarındaki ticari elde edilebilirliklerinden ve İSE membranlardaki uygulamalarından dolayı seçilmektedirler. Şekil 1.14'den de görülebileceği gibi plastikleştiriciler genellikle bir veya birden fazla çok yüksek solvasyon polar grupları ile hidrofobik alkil bir iskelet içeren organik bileşiklerdir. Daha öncede ifade edildiği gibi bir plastikleştiricinin polar grupları ile polimerin polar grupları nötralize olarak moleküller arası kuvvetlerin gücü azalır. Bu yüzden plastikleştirici molekülün polar ve polar olmayan grupları arasındaki oran en önemli faktör olarak gösterilmektedir. Alkil zincir uzunluğunun artışı ile plastikleştiriciler daha hidrofobik ve viskoz bir yapı ile sonuçlanır. Aksine polar gruplarının artması ile plastikleştiricinin viskozitesi düşerken hidrofilikliği artmaktadır. Bu plastikleştirici kullanışlı değildir [70].

Plastikleştirici konsantrasyonu ve tipi membran taşınım verimini ve ekstraksiyon dengesini önemli derecede etkilemektedir [76]. Plastikleştiricilerin fizikokimyasal özelliklerinin yanı sıra plastikleştirici konsantrasyonu ve membran performansı arasındaki ilişki karmaşıktır. Bu durum bir plastikleştiricinin gerekli temel özelliklerinin artması ile daha karmaşık bir hal almaktadır. Bu özelliklerin arasında dikkat çeken bazı polimer, düşük uçuculuk, düşük viskozite, yüksek dielektrik sabiti, bazı polimerden göç etmek için iyi bir direnç, düşük maliyet ve düşük toksisite ile plastikleştirici iyi bir uyum içindedir. PİM proseslerinde önemli bir içerik maddesi olarak plastikleştiricilerin hayati bir rolünün olduğu belirtilmektedir [70]. Bazı taşıyıcılar plastikleştirici özelliğine sahiptir. Bu taşıyıcılar herhangi bir başka bileşeni ilave etme ihtiyacı olmadan esnek ve kararlı membranlar oluşturabilirler. Bu gibi durumlarda membran bileşimi sadece polimer ve iyonik sıvı içerir [72, 73].

Düşük plastikleştirici konsantrasyonları istenilmez. Çünkü membranın daha sert ve kırılabilir bir yapıya sahip olmasına sebep olabilmektedir. Minimum plastikleştirici konsantrasyonu yaygın olarak hem temel polimer maddesi hem de plastikleştiriciye bağlı olarak değişir. Membran oluşumunda aşırı plastikleştirici konsantrasyonu ise problemlidir. Çünkü aşırı plastikleştirici miktarı membran/su arayüzeyine sızabilir ve

membran yüzeyinde metal iyon taşınımına karşı bariyer oluşturan bir film oluşturabilir. Sızma plastikleştirici ile temel polimer arasındaki uyumluluğa bağlıdır. Ayrıca aşırı plastikleştirici ince filmin mekanik direncini önemli ölçüde azaltır ve böylece film pratik durumlarda kullanılmaz hale gelir. Plastikleştirici konsantrasyonu arttıkça metal iyonu taşınımının da arttığı belirtilmektedir. Fakat daha geniş bir konsantrasyon aralığı göz önüne alındığında maksimum metal iyon akısı optimum plastikleştirici konsantrasyonun da oluşur ve plastikleştirici artışına bağlı olarak akı azalmaya başlar. Plastikleştirici ilavesi her zaman daha düşük bir  $T_g$  ve daha az viskoz bir ortam oluşturmaktadır [70].

PİM proseslerinde metal iyonu taşınımı Stokes-Einstein ilişkisine bağlı bir difüzyon ile gerçekleştirilmektedir. Plastikleştirici viskozitesinin PİM'lerdeki taşınım hızını düzenleyen önemli bir parametre olması şartıdır değildir [70]. Walkoviak ve Kozlowski [79] taşıyıcı olarak tri-n-oktilaminin (TOA) içeren hem PVC hem de CTA bazlı membranlar boyunca taşınan krom iyon akısı ile plastikleştirici viskozitesi arasında doğrusal bir ilişki olduğunu bulmuştur. Viskozite ve difüzyon katsayısı arasındaki ilişki Eşitlik 1.1'deki Stokes-Einstein eşitliğine göre açıklanmaktadır [41]. Stokes-Einstein ilişkisi temelinde aynı viskoziteye ait plastikleştiricilere ait beklenmedik akı sonuçları ile karşılaştırılabilir. Bu durum plastikleştiricilerin sahip olduğu farklı dielektrik sabitleri ile açıklanmaktadır. Tablo 1.8'den de görülebileceği gibi 2-NPOE ve T2EHP'nin viskozite değerleri birbirine çok yakınken dielektrik sabitleri oldukça farklıdır [70].

$$D = k_B \cdot \frac{T}{6\pi\eta r} \quad (1.1)$$

Eşitlikte D, difüzyon katsayısını;  $k_B$ , Boltzmann sabitini;  $\eta$ , viskoziteyi; r, küresel partiküllere ait yarıçapı ve son olarak T, Kelvin sıcaklığını ifade eder.

Plastikleştirici viskozitesine ek olarak dielektrik sabitinin de kompleks difüzyonunda önemli bir rol oynadığı görülmektedir. Yüksek dielektrik sabitli ortamda iyon çiftleri çok kolay ayrışabilirler. Her bir iyon, hedef tür ve taşıyıcıdan oluşan nötral ve hacimli bir iyon çiftinden daha yüksek bir difüzyon katsayısına sahiptir [70].



Kozłowski ve Walkowiak [80] krom iyonu akısı ile plastikleştirici dielektrik sabiti arasında karakteristik bir korelasyon olduğunu ve taşıyıcı ile kromun bağlanma yeteneğinin dielektrik sabit değerinin azalması ile azaldığını bulmuştur.

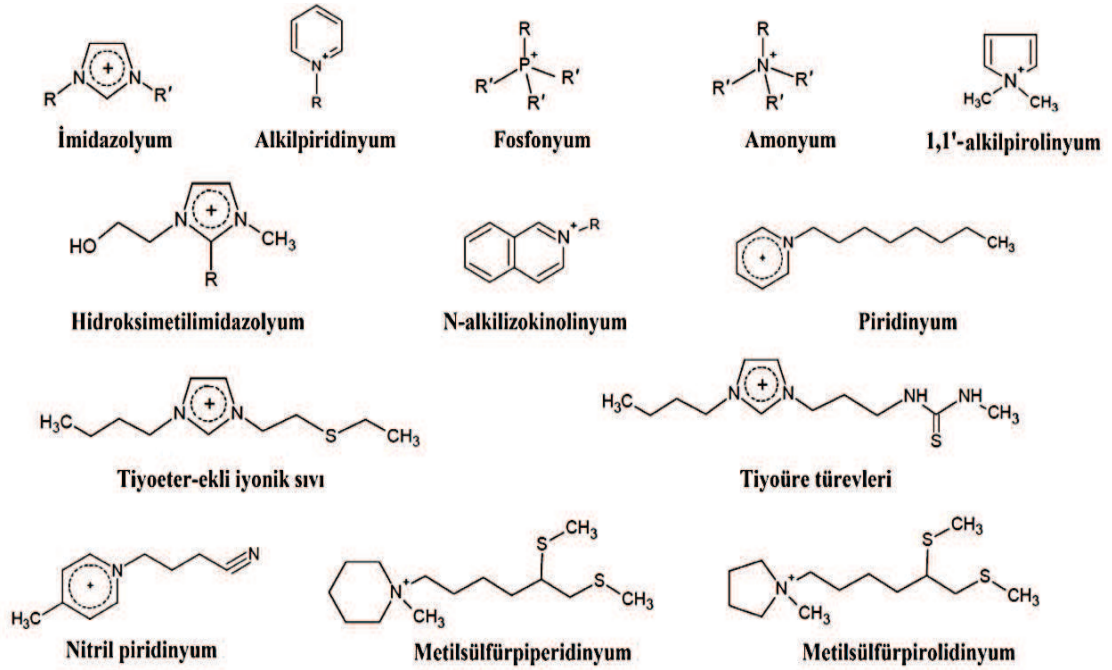
Tablo 1.8. Taşınım çalışmalarında kullanılan bazı plastikleştiricilere ait dielektrik sabiti ve viskozite değerleri

Plastikleştirici	Dielektrik sabiti ( $\epsilon$ )	Viskozite ( $\eta$ ) ( $\times 10^{-3}$ Pa (cP))	Referans
Dioktil fitalat (DOP)	5	78	[79, 81]
2-nitrofenil pentil eter (2-NPPE)	24	7,58	[76, 79]
Bis(2-etilheksil) adipat (B2EHA)	5	13,7	[76, 79]
Dibütil sebakat (DBS)	4,5	9,5	[81, 82]
Tris(2-etilheksil) fosfat (T2EHP)	4,8	11	[81, 82]
2-Nitrophenyl octyl ether (2-NPOE)	23,1	12,8	[81, 82]
Dibütil fitalat (DBP)	6,58	16,6	[76]

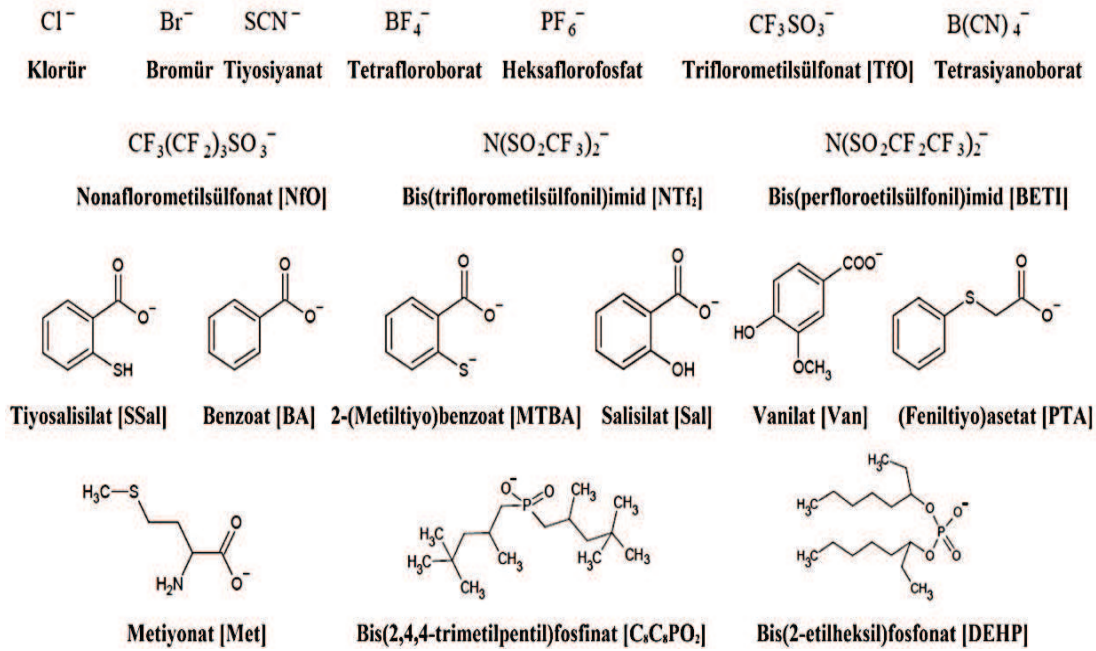
#### 1.4.4. İyonik sıvılar

Erime noktası 100°C'nin altında olan iyonik sıvıların özel bir sınıfı olan oda sıcaklığı iyonik sıvılar (OSİS) oda sıcaklığının altındaki erime noktalarına sahip solventlerdir [83]. İyonik sıvılar azot veya fosfor içeren organik katyon ve organik veya inorganik bir anyondan meydana gelir [72, 84]. Yeşil kimya konsepti için bu bileşikler cazip yapan özellikler düşük uçuculuk, genelde yüksek kimyasal ve termal kararlılık (300°C üzerinde), ihmal edilebilir buhar basıncı, yüksek viskozite, yüksek iyonik iletkenlik ve iyi ıslanma yetenekleridir. Bu özellikler İS'leri çevresel ve ekonomik açıdan ekstraksiyon sistemleri için kullanışlı ve çevre dostu reaktifler yapar [72, 85].

Oda sıcaklığında sıvı olan bu tuzlar ekstraktif ajan olarak ağır metallerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması ve ayrılmasında etkin bir rol alarak hızla gelişmektedir. Bu tuzlar katyon ve anyonlar ile sınırsız birleşme olasılıklarına sahip olduğundan dolayı metal iyonlarını ekstrakte etme özelliği ile bilim ve mühendisliğin birçok alanında yoğun bir şekilde kullanılmaktadır.



Şekil 1.15. Katyonik iyonik sıvılar [86]

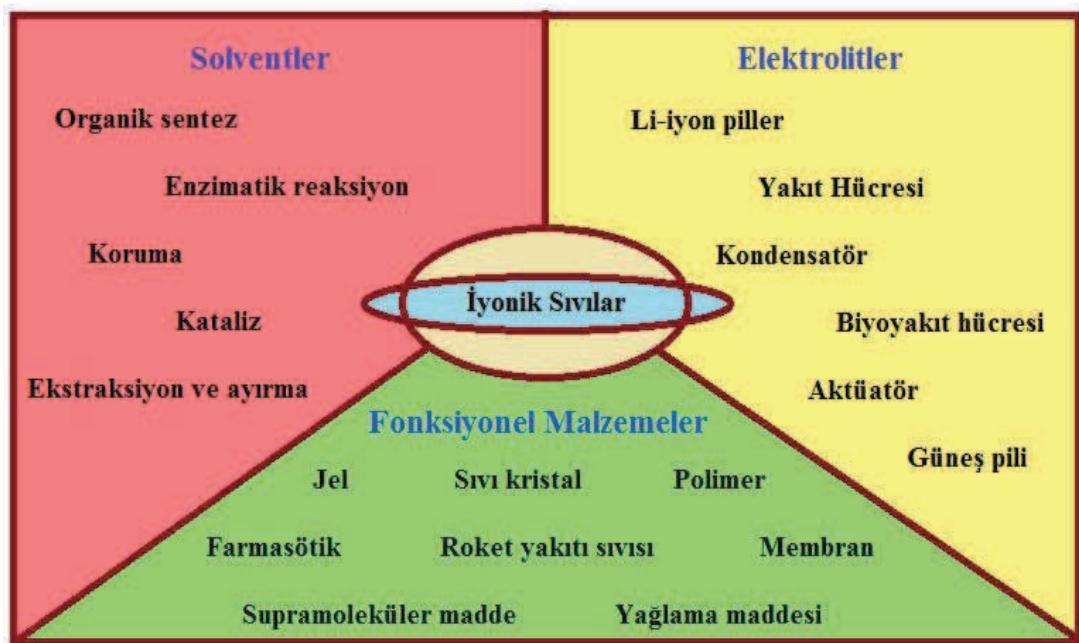


Şekil 1.16. Anyonik iyonik sıvılar [86]

Bu bileşikler benzersiz özellikleri ile oldukça geniş bir sınıfa sahip olup günümüzde yanıcı ve toksik özelliklere sahip uçucu organik çözücülerin yerini alabilecek bir konumdadır [87-89]. Bu yüzden çoğu araştırmacılar iyonik sıvıları sahip olduğu özelliklerden dolayı iyon değişimi proseslerini [90], membran bazlı prosesleri [33] ve

solvent ekstraksiyon bazlı prosesleri [91] içeren ayırma, giderme ve geri kazanım sistemlerinde solvent ve ekstraktant olarak kullanılmaktadır.

İmidazolyum, fosfonyum ve amonyum iyonik sıvıları hedef türler ile kompleks oluşturarak sulu çözeltilerden hedef türleri ayırırlar. İmidazolyum iyonik sıvıları özellikle uçucu organik solventlerin yerine geçen alternatif solventlerdir. Ayırma proseslerinde kullanılan katyonik ve anyonik iyonik sıvılara ait bazı örnekler sırasıyla Şekil 1.15 ve Şekil 1.16'da verilmektedir [86].



Şekil 1.17. İS'lerin tipik uygulamaları [92]

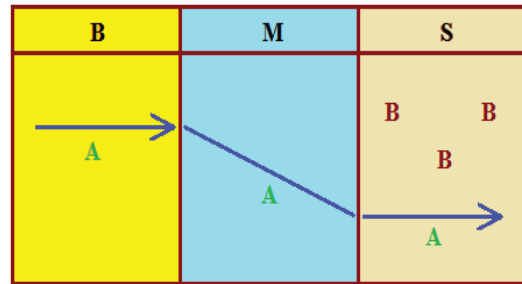
İS'lerin birçok özelliği geleneksel moleküler sıvılara alternatif oluşturduğu için endüstrinin ilgi odağı haline gelmiştir. İS'ler birçok uygulamada solvent, elektrolit ve fonksiyonel malzeme olarak kullanılmaktadır. İS'lerin kullanım amaçlarına göre özetlenen tipik uygulamaları Şekil 1.17'de verilmiştir. Bu uygulamaların çoğu hala temel araştırma aşamasında olmasına rağmen bazı İS'ler kimya sanayisinde istismar edilmektedir. İS'ler özellikle ekstraksiyon ve ayırma sistemlerinde solvent olarak önemli bir rol oynamaktadır. Çok düşük uçuculuk özelliklerinden dolayı İS'ler uygulamaların geniş bir yelpazesinde yeşil solventler olarak uzun zamandır kullanılmaktadır [92].

## 1.5. Sıvı Membran Proseslerinde Taşınım Mekanizmaları

Bileşenlerin sürekli fazdan difüze oldukları fazın kapasitesini ve membran faz içerisindeki kütle akısını arttırmak için literatürde iki veya üç çeşit taşınım mekanizması belirtilmektedir. Bu mekanizmalar; pasif taşınım, kolay taşınım ve aktif taşınım olarak öne çıkmaktadır [60].

### 1.5.1. Pasif taşınım

Pasif taşınım membranlar boyunca iyonlar/atomlar/moleküllerin bir hareketi olup sistemin entropi artışı ile gerçekleşir. Herhangi bir kimyasal enerji gerektirmez. Sıvı membran boyunca pasif taşınım çözelti-difüzyon ya da kolaylaştırılmış difüzyon mekanizmalarını içermektedir. Çözelti-difüzyon mekanizması bir fenomendir. Bileşenler ilk olarak çözünür ve sonra konsantrasyon gradienti nedeniyle düşük konsantrasyon bölgesine doğru hareket eder. Bu gradient ortadan kalkana kadar difüzyon devam eder. Bu durumda kütle taşınım hızı genellikle düşüktür. Kütle taşınım hızı sıyırma fazının yanı sıra membran faz içindeki hedef türün çözünürlüğüne de bağlıdır [78].



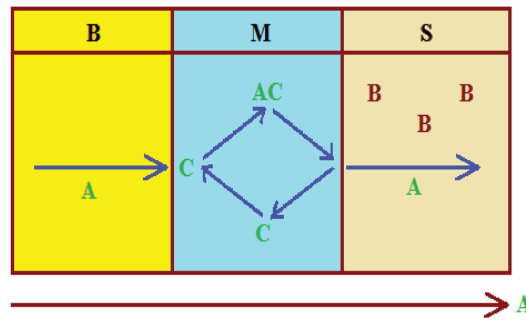
Şekil 1.18. Pasif taşınım; B, besleme fazı; M, membran fazı; S, sıyırma fazı [78]

Bu taşınım mekanizmasında taşıyıcı madde kullanılmaz. Hedef A maddesi membran boyunca difüzyon ile taşınır. Reaksiyon tersinmez olarak  $A + B = AB$  şeklinde gerçekleşir. Besleme fazındaki A bileşeni membran fazda çözünür ve membran faz boyunca difüze olarak sıyırma fazına geçer. Sıyırma fazın içinde bulunan kimyasal B bileşeni ile reaksiyona girerek membranda çözünmeyen bir form alır ve geriye

difüze olamayan bir ürün oluşur. Bu taşınım mekanizması genellikle fenoller, aminler ya da antibiyotiklerin ayrılmasında kullanılmaktadır [60].

### 1.5.2. Kolay taşınım

Kolay taşınım (taşıyıcı aracılı difüzyon) sıvı membranda hapsedilmiş özel taşıyıcı maddeler ile membran boyunca moleküllerin hareketidir. Hedef moleküller taşıyıcı maddeler ile bağlanır ve membran boyunca karmaşık hareket eder. Sıvı membran ayırma verimliliğini veya kütle taşınım hızını arttırmak için membran faza bir taşıyıcı ajan ilave edilir. Taşıyıcı yalnızca membran fazında çözünebilir olması gerekir. Ayrıca hedef tür ile tersinir bir kompleks oluşturmalıdır. Taşınım mekanizması Şekil 1.19'da şematik olarak gösterilmektedir. Bu mekanizma uniport mekanizması olarak adlandırılır. Çünkü tek bir bileşen sıvı membran boyunca transfer edilir. Taşıyıcı aracılı taşınımın temel özelliği kompleksleşme reaksiyonunun tersinir olmasıdır. Aksi takdirde bütün taşıyıcı moleküller hedef tür ile kompleks oluşturacağından hedef tür taşınımı duracaktır. İkinci olarak taşıyıcı ve hedef tür arasındaki affinite çok güçlü veya çok zayıf olmamalıdır. Taşıyıcı ve hedef tür arasında düşük affinite sergileyen zayıf bir kompleks sınırlı taşınımına sebep olur. Taşıyıcı ve hedef tür arasında yüksek affinite sergileyen güçlü bir kompleks ise membran-sıyırma arayüzeyinde yavaş salınım ile sonuçlanabilir. Bu yüzden bu tersinir kompleksin optimum bağ enerjileri olmalıdır. Bu bağ enerjisi  $1-5 \times 10^4$  kJ/kmol aralığında olması tavsiye edilmektedir. Kolay taşınımın diğer bir özelliği ise aynı anda kimyasal reaksiyon ve kütle transferi gibi iki farklı prosesi yönetmesidir [78].

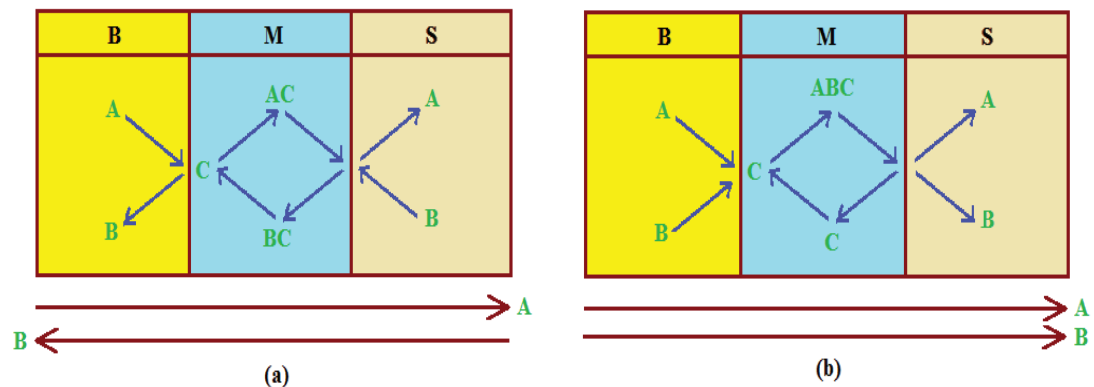


Şekil 1.19. Mobil taşıyıcı ile sıvı membrandaki kolay taşınım mekanizması; B, besleme fazı; M, membran fazı; S, sıyırma fazı [78]

Kolay taşınımında membran içerisinde çözünmüş seçici bir taşıyıcı (C) bulunur ve bu taşıyıcı fazlar arasında taşınımı gerçekleştirir. Bu taşınım sisteminde A bileşeninin taşınımı taşıyıcı molekül olan C'nin varlığı ile artar. Besleme ve membran faz arayüzeyinde hedef A maddesi C taşıyıcısı ile bir kompleks oluşturur. Oluşan bu A-C kompleksi membranda çözünmez ve konsantrasyon gradientinden dolayı membran boyunca difüze olur. C taşıyıcı maddesi membran ve sıyırma faz ara yüzeyinde hedef tür A'yı serbest bırakır. Daha sonra tekrar konsantrasyon gradientinden dolayı besleme-membran arayüzeyine geri difüze olur. Taşınım sisteminde döngü bu şekilde devam eder. Bu aşamada A maddesi sıyırma faza geçer. Böylece iki proses aynı anda meydana gelir. A bileşeninin bir kısmı serbest difüzyon (örneğin çözelti-difüzyon mekanizması) yoluyla taşınır. Diğer kısmı ise hedef tür-taşıyıcı kompleks oluşumu yoluyla taşınır. Böylece taşınım hızı artar. Sıyırma fazında bulunan B reaktifi ile A maddesi reaksiyona girerek AB ürününü oluşturur. Sonuç olarak membranda bulunan taşıyıcı madde seçiciliği arttırarak akıyı hızlandırır [60, 78].

### 1.5.3. Aktif taşınım

Aktif taşınımında membran boyunca bir maddenin hareketi konsantrasyon gradientine karşı (düşükten yüksek konsantrasyona) meydana gelir. Bu yokuş yukarı taşınma olarak bilinir.



Şekil 1.20. Aktif taşınım mekanizmaları; (a) antiport taşınım mekanizması (b) symport taşınım mekanizması; B, besleme fazı; M, membran fazı; S, sıyırma fazı [78]

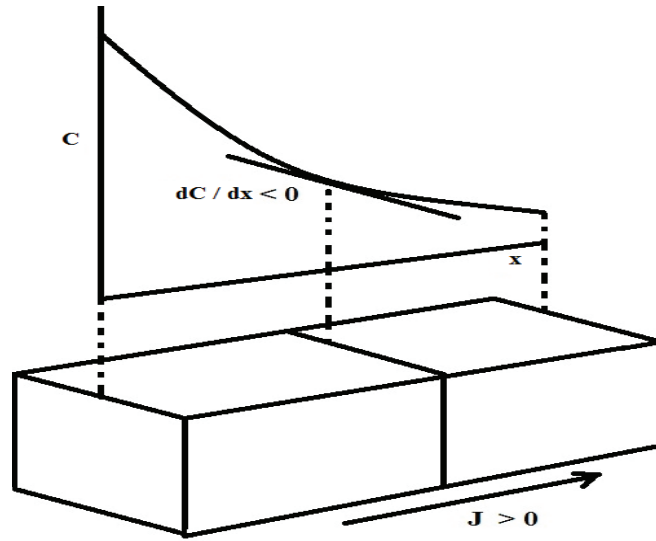
Aktif taşınımın birincil ve ikincil olmak üzere iki tipi vardır. Birincil aktif taşınım direkt aktif taşınım olarak da adlandırılmaktadır. Bu taşınımında konsantrasyon gradientine karşı taşınım için direkt olarak kimyasal enerji kullanılır. Bu taşınımında redoks enerjisi (yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları) ve foton enerjisi (ışık) enerji kaynağını oluşturmaktadır. İkincil aktif taşınımında ise başka bir hedef türü düşük konsantrasyon bölgesinden yüksek konsantrasyon bölgesine yürütmek için bir hedef türün konsantrasyon bölgesinden yokuş aşağı hareketine olanak sağlanır. Bu birleştirilmiş taşınım olarak bilinir [78]. Bu taşınımın antiport ve symport olmak üzere iki tipi vardır. Antiport (Şekil 1.20 a) taşınımında ise bu iki farklı bileşen zıt yönlerde taşınır. Symport (Şekil 1.20 b) taşınımında iki farklı bileşen de aynı yönde taşınır [60].

### 1.6. Fick'in Difüzyon Yasaları

Bir maddenin taşınım hızı belirli bir zaman aralığında verilen bir alan boyunca geçen miktarın alan ve aralık süresine bölünmesi ile elde edilen akı ( $J$ ) yoluyla ölçülür. Eğer sistemde madde akışı (difüzyon gibi) varsa saniyede  $m^2$  başına pek çok molekülün bir madde akısından söz edilir. Taşınım özellikleri (difüzyon, enerji...) üzerinde yapılan deneysel gözlemler göstermiştir ki bir özelliğin akısı diğer ilgili özelliklerin birinci türevi ile doğru orantılıdır. Örneğin bir kabın  $x$  eksenine paralel difüze olan madde akısı konsantrasyonun birinci türevi ile doğru orantılıdır.

$$j \propto \frac{dC}{dx} \quad (1.2)$$

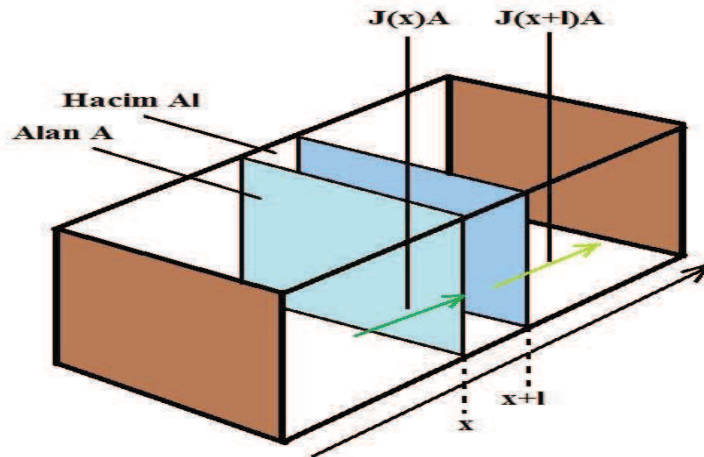
$J$ 'nin SI birimi saniyede  $m^2$  başına düşen sayıdır ( $m^{-2} s^{-1}$ ). Madde akısının konsantrasyon gradienti ile doğru orantılı olması durumu Fick'in birinci yasası olarak isimlendirilir. Bu yasa doğrultusunda eğer konsantrasyon artarsa difüzyon hızıda artar. Konsantrasyon üniform ( $dC/dx = 0$ ) ise net akı yoktur.  $J$ 'nin pozitif değeri pozitif  $x$ 'e doğru bir akıyı,  $J$ 'nin negatif değeri ise negatif  $x$ 'e doğru bir akıyı ifade eder. Çünkü madde akıları konsantrasyon gradientini yüksek konsantrasyondan düşük konsantrasyona doğru çeker. Eğer  $dC/dx$  negatif olursa  $J$  pozitiftir (Şekil 1.21). Bu yüzden orantı sabiti negatif olmalıdır ve  $-D$  olarak yazılır.



Şekil 1.21. Madde akısına ait konsantrasyon gradienti [93]

$$j = -D \frac{dC}{dx} \quad (1.3)$$

$D$  sabiti difüzyon katsayısı olarak adlandırılmakta olup birimi saniye başına metrekaredir ( $m^2 s^{-1}$ ).



Şekil 1.22. Bir bölgede oluşan net akı [93]

Bir bölgedeki net akı yüksek konsantrasyon bölgesinden giren akı (sol tarafta) ve düşük konsantrasyon bölgesine ayrılan akı (sağda) arasındaki farktır.  $x$ 'den  $x+l$ 'ye uzanan ve kesit alanı  $A$  olan ince bir tabaka olduğunu düşünelim (Şekil 1.22).



$x$  noktasında  $t$  zaman sürecinde konsantrasyon  $c$  olsun. Sonsuz küçük  $dt$  zamanında bir tabakaya giren partiküllerin miktarı (mol sayısı)  $JAdt$ 'dir. Bu yüzden sol taraftaki akıştan (yüksek konsantrasyon) dolayı tabaka (hacim  $Al$ 'ye sahip) içindeki molar konsantrasyondaki artış hızı Eşitlik 1.4'teki gibi verilebilir.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{JAdt}{Aldt} = \frac{J}{l} \quad (1.4)$$

Burada sağ taraftan (düşük konsantrasyon) dışarı (sol tarafa) doğru bir akış da vardır. Bu akış  $J'$  olarak ifade edilirse konsantrasyon değişim hızı Eşitlik 1.5'teki gibi sonuçlanır.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{J'Adt}{Aldt} = -\frac{J'}{l} \quad (1.5)$$

$J'$  düşük konsantrasyondan yüksek konsantrasyona olan akı miktarıdır. Konsantrasyon değişiminin net hızı bu nedenle

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{J - J'}{l} \quad (1.6)$$

olur. Her bir akı konsantrasyon gradienti ile doğru orantılıdır. Bu yüzden Fick'in birinci yasasını kullanarak Eşitlik 1.7 yazılabilir.

$$J - J' = -D \frac{\partial c}{\partial x} + D \frac{\partial c'}{\partial x} = -D \frac{\partial c}{\partial x} + D \frac{\partial}{\partial x} \left\{ c + \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right) l \right\} = Dl \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1.7)$$

Son iki eşitlik birleştirilirse difüzyon eşitliği olarak ifade edilen Fick'in ikinci yasası olan Eşitlik 1.8 elde edilmiş olur. Difüzyon eşitliği konsantrasyon değişim hızınının mesafeye göre konsantrasyonun eğriliği ile doğru orantılı olduğunu gösterir [93].

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1.8)$$

### 1.7. Taşınım Kinetiği

Membran proseslerinde bir maddenin kolaylaştırılmış taşınımı sabitlenmiş yan atlamalı difüzyon ve taşıyıcı/kompleks difüzyonu olmak üzere iki tür difüzyon ile gerçekleşmektedir. Sabitlenmiş yan atlamalı difüzyonda membranlardaki taşıyıcılar arasındaki mesafe çok yakın olduğundan dolayı taşınacak hedef tür bir taşıyıcıdan diğer taşıyıcıya atlayarak taşınır. Bahsedilen bu atlamalı mekanizma taşıyıcı konsantrasyonuna karşı akının fonksiyonundan süzme sınırının bulunması ile karakterize edilmektedir. DSM proseslerinde kullanılan taşıyıcı/kompleks difüzyon mekanizmasında ise taşıyıcı ve kompleksin membran çözücüsü içerisinde serbest olarak hareket ettiği kabul edilmektedir. Taşıyıcı/kompleks difüzyon mekanizması çoğunlukla DSM sistemlerinde kullanılmaktadır. Fakat proses benzerliğinden dolayı birçok araştırmacı bu yöntemi PİM'ler için de kullanmıştır. Bu mekanizma taşıyıcının ve iyon-taşıyıcı kompleksinin plastikleştirici aracılığıyla PİM içerisinde kolayca hareket etmesini sağladığı için kabul görmektedir [54, 56].

Sıvı membranların kullanımı ile yapılan çalışmaların birçoğunda araştırmacılar farklılıkların gözetilmesi amacıyla kullandıkları tekniklere ve teknolojilere farklı isimler vermişlerdir. Sıvı membranlarda besleme fazı içerisinde taşınması istenen hedef tür (A) b/m arayüzeyine termodinamik şartların sonucunda difüzenir. Daha sonra hedef tür besleme fazından membran fazına ekstrakte olur. Bu ekstraksiyon hedef türün taşıyıcısız membranlarda çözünürlüğü veya membrandaki taşıyıcı (C) ile farklı şekillerde etkileşmesi ile gerçekleşir. Hedef tür A'nın C ile etkileşmesi sonucunda oluşan AC kompleksi kimyasal potansiyel fark ve diğer termodinamik şartların sonucu olarak m/s arayüzeyine difüzenir. Daha sonra AC kompleksinin sıyırma fazı aracılığıyla ayrılması ile hedef tür A sıyırma fazına geçer.

Sıvı membran proseslerinde taşınım olayının bu basit görünümüne karşın taşınım kinetiğini tanımlamak için genel bir model mevcut değildir. Gerçek bir membran prosesinin tanımlanması için özel arayüzey proseslerinin değerlendirilmesi gerekmektedir. Sıvı membran taşınım mekanizmalarının modellenmesi için 2 genel yaklaşım vardır. Bunlar diferansiyel ve integral yaklaşımdır. Diferansiyel yaklaşıma

göre besleme ve sıyırma fazında yer alan bütün olgular (difüzyon, kimyasal reaksiyonlar gibi) tamamen yok sayılarak göz ardı edilir. Ölçülen transfer akıları sıvı membranda veya sadece membranın yüzeylerinde oluşan olgulara bağlıdır. Bu yaklaşım sıvı membranlardaki gerçek transferi açıklamak için yetersizdir. İntegral yaklaşım ise kapalı çoklu faz sistemi olarak üçlü sıvı faz sistemini göz önüne alır. Bu sistem madde giriş ve çıkışlarının olmadığı bir sistemdir. Bu yüzden sistemdeki sıvı fazların tamamındaki değişimler değerlendirilir. İntegral yaklaşımın birçok olanaklı türü vardır ve çoğu modelleri gelişmiş bulunmaktadır.

Sıvı membran taşınım kinetiği hem sistemde oluşan çeşitli reaksiyonların kinetiklerinin hem de çeşitli türlerin difüzyon hızının bir fonksiyonudur. Kimyasal kinetik yaklaşım moleküler düzeyde taşıma mekanizmasının kurulması için uygundur. İleri ve geri ekstraksiyon mekanizmaları tüm sıvı membran taşınım prosesinin ilk ve en önemli kısmıdır. Birleştirilmiş kimyasal reaksiyonların kinetik + difüzyon yöntemi kolaylaştırılmış ve birleştirici etkileri, diğer kimyasal olayları ve difüzyon sabitlerini ifade etmektedir.

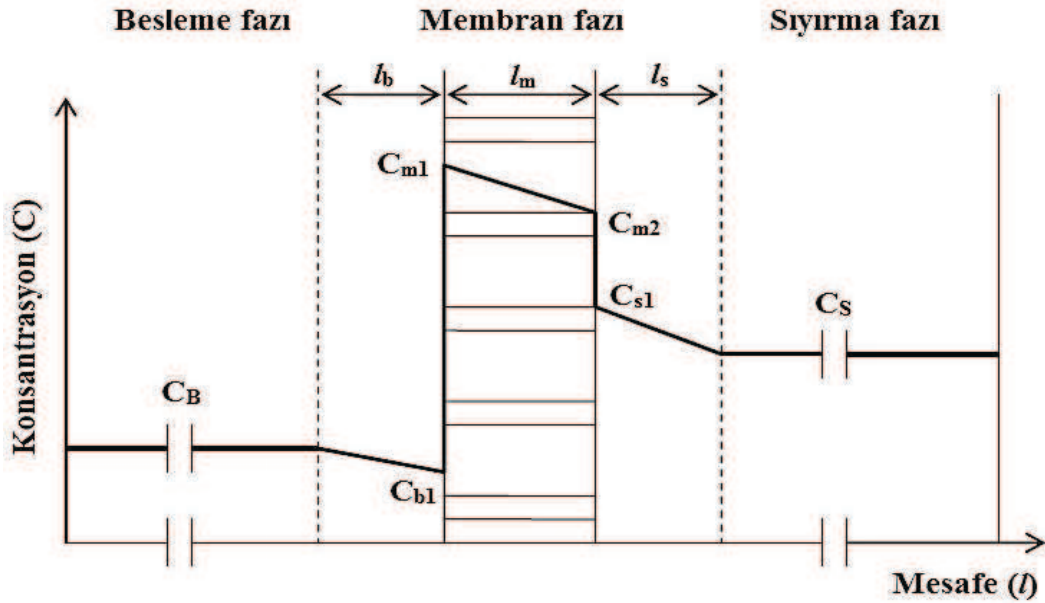
Hem besleme hem de sıyırma fazlarının hızlı karıştırıldığı varsayılarak neredeyse bütün sıvı membran taşınım prosesleri 5 bölüme ayrılabilir:

1. Sulu besleme filmi boyunca difüzyon
2. Besleme-sıvı membran arayüzeyinde kimyasal kompleks reaksiyonlarının oluşumu ve oluşan kompleksin sıvı membran içine ayrılması
3. Sıvı membran akısının besleme ve sıyırma taraflarındaki sıvı membran filmleri boyunca difüzyonu
4. Sıvı membran-sıyırma faz arayüzeyinde kimyasal dekompleksasyon reaksiyonunun oluşumu ve sıyırma fazı içine hedef türün ayrılması
5. Sulu sıyırma faz film boyunca difüzyon

Bu 5 bölüm proses difüzyon veya kimyasal reaksiyon adımları olarak kategorize edilir. Birçok sistemler için birleştirilmiş difüzyon adımları hızı belirliyor. Kimyasal reaksiyon hız yönü ise nisbeten önemsizdir. Fakat sıvı membran ayırmalarındaki

artan araştırmalar taşınım hızının arayüzeysel kimyasal reaksiyon kinetikleri ile yönetildiğini göstermektedir. Kimyasal kinetik-difüzyon metodunun temel fikrinde farklı fazlardaki mevcut türler, kimyasal kinetik yasalarına uyan farklı kimyasal türler olarak kabul edilir. DSM ve PİM proseslerinin taşınımına ait genel varsayımlar aşağıdaki unsurlar bazında formülize edilebilir.

1. Faz arayüzeyleri boyunca hedef türün taşınımının kararlı-hal koşulları: tüm akılar mutlaka aynıdır.
2. Hedef türün toplam kütle taşınım hızı üçlü sıvı fazlardaki kimyasal reaksiyon ve difüzyon dirençlerinin herhangi biri ile kontrol edilebilir.
3. Kararlı haldeki toplam kütle taşınım direnci fazların arayüzeyinde oluşan kimyasal reaksiyon dirençleri ile sınır filmler boyunca difüzyon sisteminde oluşan bireysel kütle taşınım dirençlerinin toplamıdır.
4. Membran destekleri uniform gözenek boyutuna ve membran boyunca ıslatıcı özelliklere sahiptir. Hidrofobik membran gözeneği tamamen organik faz ile ıslatılır. Hidrofilik veya iyon değiştirici membran gözeneği ise tamamen sulu faz ile doludur.
5. Besleme ve sıyırma arayüzeylerindeki termodinamik lokal denge



Şekil 1.23. DSM ve PİM taşınımı için konsantrasyon profili [94]

DSM ve PİM sistemlerinde hedef türün taşınımının genel olarak Şekil 1.23'e göre aşağıdaki basamaklar üzerinden gerçekleştiği düşünülmektedir.

1. Öncelikle ince mikro gözenekli hidrofobik membranın destek gözenekleri içinde sıvı membran çözeltisi (taşıyıcı) hareketsizleştirilerek besleme ve sıyırma fazları bu membran ile ayrılır.
2. Hedef türün (A) besleme tarafındaki ( $l_{bm}$ ) durgun sıvı membran sınır tabakadan ( $l_b$ ) geçerek difüzyonu
3. b/m arayüzeyinde A ile taşıyıcı C arasındaki etkileşimin sonucu olarak AC kompleksinin oluşumu. Daha sonra AC kompleksinin besleme tarafındaki ( $l_{bm}$ ) hidrofobik membran desteğinin gözeneklerindeki sıvı membran boyunca AC kompleksinin aradifüzyonu.
4. Sıyırma tarafındaki ( $l_{ms}$ ) membran desteği boyunca aradifüzyon
5. AC kompleksinin m/s arayüzeyinde bozunarak hedef türün sıyırma tarafındaki durgun sıvı membran sınır tabakadan ( $l_s$ ) geçerek difüzyonu [94].

PİM ekstraksiyon ve taşınım davranışının matematiksel modelini geliştirmek için çok sayıda girişim bulunmaktadır. Geliştirilen bu modeller içinde en çok kullanılanı metal iyonları (örneğin, Cs +, Rb +, K +, Na +, Cu (II), Cd (II) ve Pb (II)) içeren basit kararlı hal taşınım modelidir. Bu model altı basitleştirilmiş varsayıma dayanmaktadır.

1. Arayüzey ve faz reaksiyonları çalışılan sistemdeki kimyasal dengelerin çok hızlı bir şekilde anlık kurulmasına yol açar.
2. Membran fazındaki metal (A) konsantrasyonu membrandaki taşıyıcı (C) konsantrasyonu yanında ihmal edilebilir. Böylece membran içindeki serbest taşıyıcı konsantrasyonu sabit olarak sonuçlanır.
3. m/s fazı arayüzündeki AC kompleksinin konsantrasyonu m/b fazı arayüzündeki konsantrasyonu yanında ihmal edilebilir düzeydedir. Bu varsayım sıyırma fazındaki metal konsantrasyonu sıfıra çok yakın olursa geçerli olur.

4. Membran içindeki kütle taşınımı yalnızca Fick difüzyonunun bir sonucudur. AC kompleksinin konsantrasyon gradienti doğrusaldır.
5. m/b fazı arayüzündeki sulu durgun tabakadaki difüzyon ya membran boyunca taşınan AC kompleksinin difüzyonundan çok daha hızlıdır ya da doğrusal konsantrasyon gradienti ile belirlenir.
6. Hem besleme hem de sıyırma fazları ideal olarak karıştırılır [70].

Taşınacak olan hedef türün (A) membran boyunca geçişi Danesi (1984) tarafından bildirilen metot ile hesaplanmıştır. Bu aşamada ilk olarak membranın besleme tarafındaki b/m arayüzeyine ve membrana Fick yasası uygulanmıştır. Arayüzeyle ilgili difüzyon akısı arayüzey kinetikleri olarak belirtilmiş olup bu akı üç eşitlik ile tanımlanmıştır.

1. b/m arayüzeyindeki akı

$$J_a = -D_a \frac{dC_A}{dx} \quad (1.9)$$

2. Arayüzeylerde gerçekleşen reaksiyonlara göre arayüzeyel akı

$$J_b = k_1 C_A - k_{-1} C_{AC} \quad (1.10)$$

Bu eşitlikteki  $k_1$  ve  $k_{-1}$  arayüzey reaksiyonlarının yalancı birinci mertebeden hız sabitlerini,  $C_A$  b/m arayüzeyinin besleme fazı tarafındaki metal iyonlarının konsantrasyonunu,  $C_{AC}$  ise b/m arayüzeyinin membran tarafındaki metal türlerinin konsantrasyonunu belirtmektedir.

Arayüzeylerde meydana gelen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir;

a. b/m arayüzeyindeki gerçekleşen reaksiyon;



b. m/s arayüzeyinde gerçekleşen reaksiyon;



c. İleri yön b/m arayüzeyinde ve geri yön m/s arayüzeyinde gerçekleşen reaksiyon;



3. m/s arayüzeyindeki akı

$$J_c = -D_0 \frac{dC_{AC}}{dx} \quad (1.14)$$

$D_0$  : AC kompleksinin membrandaki difüzyon katsayısıdır.

Kararlı halde  $J_a=J_b=J_c$  olmaktadır. Doğrusal konsantrasyon gradyanı varsayılmasıyla membran akısı (J) için;

$$J = -D \frac{dC_A}{dx} \quad (1.15)$$

eşitliği yazılabilir. Eşitlik 1.15'in sınırlı integrali alınır,

$$J = -D \frac{\Delta C_A}{\Delta x} \quad (1.16)$$

eşitliği elde edilir. Şekil 1.23'teki taşınım sistemi için kararlı halde membran içerisindeki AC kompleksinin konsantrasyonu sabit olduğundan dolayı membranın besleme tarafından ( $x=0$ ) sınırlama tarafına ( $x=l_m$ ) A türünün akısı için Eşitlik 1.17 yazılabilir.

$$J = -D \frac{C_{m2} - C_{m1}}{l_m} \quad (1.17)$$

Sistemdeki A hedef türünün b/m ve m/s arayüzeyindeki dağılıma sabitlerinin konsantrasyondan bağımsız ve sabit olduğu kabul edilirse (kararlı hal);

$$K_A = \frac{C_{m1}}{C_{b1}} \quad \text{veya} \quad K_A = \frac{C_{m2}}{C_{s1}} \quad (1.18)$$

eşitliği yazılabilir. Son yazılan eşitlikten  $C_{m1}$  ve  $C_{m2}$  çekilerek Eşitlik 1.17'de yerlerine yazılarak gerekli düzenlemeler yapılırsa akı için,

$$J = \frac{DK_A}{l_m} (C_{b1} - C_{s1}) \quad (1.19)$$

eşitliği elde edilir. Şekil 1.23'deki  $l_b$  ve  $l_s$  sınır tabakalarında difüzyon direnci yoksa  $C_{b1}=C_b$  ve  $C_{s1}=C_s$  alınabilir. Ayrıca  $C_s \ll C_b$  olması durumunda eşitlik;

$$J = \frac{DK_A}{l_m} C_b \quad (1.20)$$

şeklinde yazılabilir. Bu eşitlikte belirtilen  $DK_A/l_m$  ifadesi organik membran fazın geçirgenliğine (P) eşit olduğundan dolayı eşitlik;

$$J = PC_b \quad (1.21)$$

şekline dönüşür. Akının membran yüzey alanına (A), besleme faz hacmine (V) ve besleme fazındaki türlerin konsantrasyonuna bağlılığını ifade eden eşitlik aşağıdaki gibidir;

$$J = -\frac{dC}{dt} \frac{V}{A} \quad (1.22)$$

Bu eşitlikte akı yerine Eşitlik 1.21'den eşiti yazılır ve integrali alınırsa membran geçirgenliğinin hesaplanmasında kullanılan Eşitlik 1.23 elde edilmiş olur.



$$\ln \frac{C}{C_i} = -\frac{A}{V} Pt \quad (1.23)$$

Bu eşitliğe göre t ile  $\ln(C/C_i)$  arasında çizilen grafikten elde edilen doğru eğiminden geçirgenlik (P) hesaplanabilir. Ayrıca taşınım kinetiği birinci mertebeden eşitliklere uyumluluk gösterdiği için aşağıdaki eşitlikler de yazılabilir;

$$\frac{dC}{dt} = -kC \quad (1.24)$$

$$\ln \frac{C}{C_i} = -kt \quad (1.25)$$

Eşitlik 1.23 ve Eşitlik 1.25 eşitlenirse geçirgenlikle hız sabiti arasındaki ilişki Eşitlik 1.26 ile ifade edilebilir [56].

$$P = \frac{V}{A} k \quad (1.26)$$

### 1.8. Kromun Sulu Ortamdaki Türlenme ve İMBr Tuzları İle Taşınımı

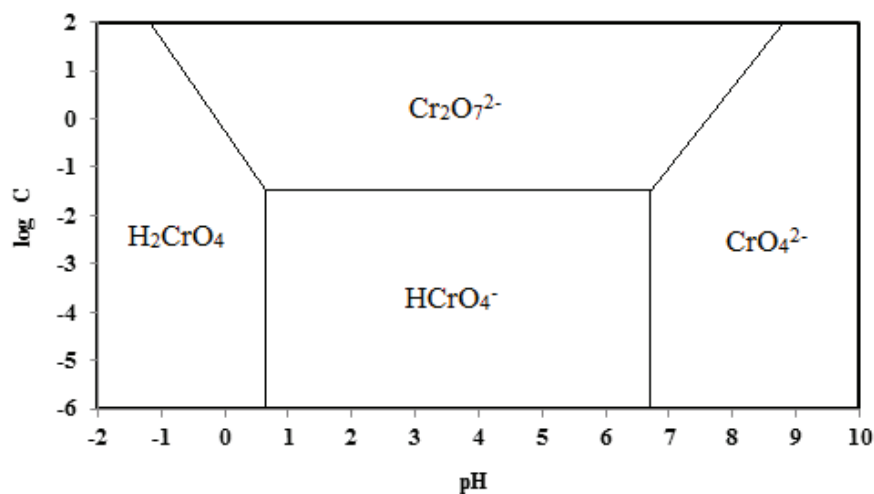
Cr(VI) güçlü bir oksitleyici maddedir. Kromun oksidasyon gücü reaktif maddenin yapısı, reaksiyon ortamının doğası ve pH ile etkilenir. Güçlü asitler Cr(VI)'nın oksitleyici gücünü artırır [95]. Cr(VI) sulu çözeltilerde pH ve kromat konsantrasyonuna bağlı olarak hidrojen kromat ( $\text{HCrO}_4^-$ ), kromat ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ), hidrojen dikromat ( $\text{HCr}_2\text{O}_7^-$ ), dikromat ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) ve kromik asit ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ) formunda bulunur [29, 53]. Sulu çözeltilerde diğer kimyasal türler yok ise Cr(VI)'nın denge reaksiyonları aşağıdaki gibidir [12]



Eşitliklere ve K değerlerine göre Cr(VI) konsantrasyonu pH 6'da  $1 \times 10^{-3}$  M'den küçük veya eşit olduğunda Cr(VI)'nın yaklaşık %75'i  $\text{HCrO}_4^-$  ve %25'i  $\text{CrO}_4^{2-}$  olarak bulunur. Asidik çözeltilerde Cr(VI) konsantrasyonu 0,02 M'den küçük olduğunda  $\text{HCrO}_4^-$ , daha büyük olduğunda ise  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  baskın tür olarak belirir [96]. Ayrıca asidik sulu çözeltilerde  $1,26-1,74 \times 10^{-2}$  M'den daha az toplam Cr(VI) konsantrasyonunda  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  formu  $\text{HCrO}_4^-$  formuna dönüşür [97]. Baskın türler pH 2'de  $10^{-3}$  M'den  $10^{-2}$  M'a değişen toplam Cr(VI) konsantrasyonunda  $\text{HCrO}_4^-$  formundan  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  formuna değişir [98].  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  anyonları asidik sulu çözeltilerde baskınken  $\text{CrO}_4^{2-}$  anyonu bazik veya az asidik çözeltilerde yaygındır [97].

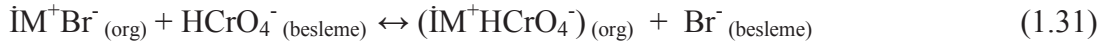
$1 \text{ g/L}$ 'den daha düşük Cr(VI) konsantrasyonları için bazik pH'dan daha çok asidik pH'da çalışmak cazip görünür. Çünkü düşük pH'da çoğunlukta bulunan tür  $\text{HCrO}_4^-$ 'dir. Bazik pH'larda ise  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  baskın türü karşımıza çıkar [12]. Düşük pH'larda ve yüksek toplam Cr(VI) konsantrasyonlarında  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  iyonu yine baskın türdür. Asidik sulu çözeltilerde pH değişimi ortamdaki krom türlenmelerini değiştireceğinden dolayı kompleks oluşumunu ve taşınımı etkiler [99].

Kromat konsantrasyonuna ve sulu çözelti pH'sına bağlı olarak elde edilen diyagram Şekil 1.24'de gösterilmektedir [56]. Yukarıda elde edilen literatür verilerinin yaklaşık olarak bu diyagramı yansıttığı açık bir şekilde görülebilir.

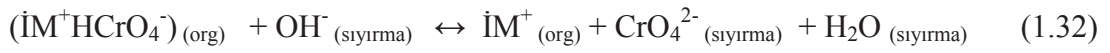


Şekil 1.24. Cr(VI)'nin farklı konsantrasyon ve pH değerlerindeki türlenmesi [56]

Krom iyonu  $2 \times 10^{-2}$  mol/L'den daha düşük toplam Cr(VI) konsantrasyonlarında asidik sulu çözeltilerde  $\text{HCrO}_4^-$  anyonları olarak bulunur. Cr(VI)'nın bir iyonik sıvı olan imidazolyum bromür tuzları ( $\dot{\text{I}}\text{MBr}$ ) ile oluşturduğu kompleksin potansiyel ekstraksiyon mekanizması aşağıdaki gibi yazılabilir [100];



Ekstraksiyon dengesine göre kromun sıyırma mekanizması aşağıdaki gibi ifade edilebilir [101];



## BÖLÜM 2. LİTERATÜR ÖZETİ

Po'spiech ve Walkowiak [102] polimer içerikli membranlar (PİM) ile sulu klorürlü çözeltilerden  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ve  $\text{Co}^{2+}$ 'nin ayrılmasını araştırmıştır. Membranda iyon taşıyıcı olarak tersiyer aminleri (örneğin tri-n-oktil amin (TOA) ve triizooktilamin (TIOA) kullanmışlardır. Besleme fazı olarak  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ve  $\text{Co}^{2+}$  içeren sulu HCl çözeltisi kullanmışlardır. Taşıyıcı olarak aminler (TOA ve TIOA), plastikleştirici olarak o-nitro fenil pentil eter (2-NPPE) ve destek maddesi olarak selüloz tri asetat (CTA) içeren PİM boyunca sulu klorürlü besleme fazından  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ve  $\text{Co}^{2+}$ 'nin seçici taşınımını çalışılmışlardır. TOA ve TIOA iyon taşıyıcıları ile PİM'ler boyunca Cu(II) ve Co(II) iyonlarını, besleme fazından 0,1 M NaOH sıyırma fazına taşınmasını etkili bir şekilde sağlamışlardır. Cu(II) ve Co(II)'nin en yüksek başlangıç akılarını TIOA ile elde etmişlerdir. Sıyırma fazında Ni(II) bulamamışlardır. Cu(II), Co(II) ve Ni(II)'nin taşınımını üzerindeki klorür iyonları konsantrasyonunun etkisini araştırmışlardır. Cu(II) ve Co(II)'nin taşınımının besleme fazındaki klorür iyonları konsantrasyonunun artışı ile arttığını belirlemişlerdir. Metal iyonlarına ait akıların  $\text{Cu(II)} > \text{Co(II)} > \text{Ni(II)}$  sırasına göre azaldığını bulmuşlardır.

Guo ve arkadaşları [40] Cr(VI) taşınımını için yeni bir tip PİM hazırlamışlardır. Bu yeni tip PİM'in bileşiminde destek maddesi olarak poli viniliden florür (PVDF), iyonik sıvı plastikleştiriciler (ILPs) olarak 1-alkil-3-metilimidazolium heksaflorofosfat veya tetrafloroborat ( $[\text{C}_n\text{mim}][\text{PF}_6]$  veya  $[\text{BF}_4]$  ( $n=4,8$ )) ve taşıyıcı olarak fosfonyum IL triheksil(tetradecil)fosfonyum bis(2,4,4-trimetilpentil)fosfinat (Cyphos IL104) kullanmışlardır. Cr(VI) taşınımını için membranın etkili temas bölgesini, ILP'ler kullanarak gelişmiş yüzey pürüzlülüğü ve temas açısı için arttırmışlardır. Plastikleştirici olarak  $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BF}_4]$  kullandıklarında max P değerine ( $19,64 \mu\text{m}^{-1}$ ) ulaşmışlardır. Cr(VI) akısının hem besleme fazındaki HCl konsantrasyonu hem de sıyırma fazındaki NaOH konsantrasyonu ile etkilendiğini

gözlemlemişlerdir. Taşıyıcı olarak Cyphos IL104 kullandıklarında membranın P değerinin Aliquat 336 kullandıklarından 13 kat daha hızlı olduğunu belirlemişlerdir. Başka PİM ve DSM'ler ile karşılaştırdıklarında bu yeni hazırlamış oldukları PİM'lerin daha uzun kullanılabilirlik ve daha büyük akıya sahip olduğunu belirtmişlerdir.

Kozłowski ve Walkowiak [80] tersiyer aminler ve kuarterner amonyum tuzu (Aliquat 336) ile PİM'ler ve DSM'ler boyunca klorürlü asidik sulu çözeltiden 0,1 M NaOH sıyırma ortamına Cr(VI)'nın taşınımını çalışmışlardır. Cr(VI)'nın başlangıç akısının  $R_3N$  aminlerin ( $R=n-C_6H_{13}-n-C_{12}H_{25}$ ) n-oktanol/su dağılım katsayı artışının logaritması ile doğrusal olarak azaldığını gözlemlemişlerdir. CTA destek maddesinin yerine PVC kullanıldığında kromat iyonlarının PİM boyunca daha düşük bir hızda taşındığını belirlemişlerdir. Farklı plastikleştirici kullanılmasıyla da Cr(VI)'nın başlangıç akılarının azalışının *o*-nitrofenil pentil eter > bis(2-etilheksil)adipat > dibütil fitalat şeklinde olduğunu gözlemlemişlerdir. HSM, DSM ve PİM için Cr(VI)'nin karşılaştırmalı taşınım çalışmalarını gerçekleştirmişler ve en yüksek geçirgenlik katsayı değerinin DSM'de, en düşük değer ise HSM'de olduğunu belirlemişlerdir. PİM ve DSM ile tekrarlanan taşınım çalışmalarında PİM'in kararlılığını Danesi'nin termodinamik modelini kullanarak tanımlamışlardır. PİM'in uzun süreli bir kararlılığa sahip olduğunu belirtmişlerdir. PİM'deki gözeneklerin görüntülerini temassız atomik kuvvet mikroskobu ile elde etmişlerdir.

Kozłowska ve Walkowiak [25] PİM'ler boyunca taşınımın klorürlü asidik sulu çözeltilerden Cr(VI) anyonlarının etkili ve seçici bir metodu olduğunu belirtmişlerdir. Optimum PİM'lerin içeriğini: destek maddesi olarak %41 wt CTA, iyonik taşıyıcı olarak %23 wt tri-n-oktilamin ve plastikleştirici olarak %36 wt *o*-nitrofenil pentil eter olarak belirlemişlerdir. Elde edilen sonuçlardan, besleme fazının pH artışı ile geçirgenlik katsayısı ve başlangıç akı değerlerinin liner bir azalmasını bulmuşlardır. Ayrıca Cr(VI) konsantrasyonu artışı ile log-log skalasında başlangıç akısının liner bir azalışını gözlemlemişlerdir. Bu ilişkinin eğim değerini, 0,96 olarak bulmuşlardır. Bu değer membran/sulu kaynak ara yüzeyinde

tri-n-oktilamin ile Cr (VI)'nın birinciden bir reaksiyonunu işaret ettiğini ifade etmişlerdir. PİM'ler boyunca Cr(VI) taşınımında, besleme sulu fazdaki Cr(VI) konsantrasyonunun 1,0 ppm'den 0,0028 ppm'e azaldığını gözlemlemişlerdir. PİM'ler boyunca asidik sulu çözeltiden Cd(II), Zn(II), Fe(III) ve Cr(VI)'nin yarışmalı taşınımının Cr(VI) (%99) ve Cd(II) (%99) için etkili olduğunu belirlemişlerdir.

Tor ve arkadaşları [24] taşıyıcı olarak di(2-etilheksil)fosforik asit (D2EHPA) kullanarak PİM boyunca Cr(III)'ün taşınımını çalışmıştır. İlk olarak, PİM'i temas açısı ölçümleri yaparak ve FTIR ve AFM tekniklerini kullanarak karakterize etmişlerdir. Sonra, taşınım üzerinde Cr(III) (besleme fazındaki), HCl (sıyırma fazındaki) ve D2EHPA (membrandaki) konsantrasyonlarının etkilerini araştırmışlardır. D2EHPA konsantrasyonunu 0,25'den 0,5 M'a kadar değiştirerek Cr(III) taşınımının 0,4 M'a kadar taşıyıcı konsantrasyonu ile arttığını tespit etmişlerdir. Ayrıca PİM boyunca Cr(III) taşınımının Cr(III) ve HCl konsantrasyonu ile artma eğiliminde olduğunu gözlemlemişlerdir. PİM boyunca Cu(II), Ni(II) ve Cr(III)'ün yarışmalı taşınımına göre, taşınım seçicilik sırasını  $Cr(III) \approx Cu(II) > Ni(II)$  olarak belirlemişlerdir. Cr(VI) ile karıştırılmış Cr(III)'ün taşınımından elde edilen sonuçlara göre Cr(III)'ün akısının besleme fazındaki Cr(VI)'nin varlığından etkilenmediğini ve PİM boyunca hiç bir Cr(VI) taşınımının belirlenmediğini gözlemlemişlerdir. PİM'in, aynı deneysel koşullar altındaki aktive edilmiş kompozit membran (ACM) ve DSM'lerden daha düşük deneysel Cr(III) akıya sahip olduğunu belirlemişlerdir. Fakat PİM'in uzun süreli kararlılığı ve deneysel DSM akısı ile PİM için normalleştirilmiş akı arasındaki küçük farklılıktan dolayı PİM'in pratik uygulamalar için DSM'nin yerini alabileceğini öngörmüşlerdir.

Abdul-Halim ve arkadaşları [36] PİM'lerdeki Aliquat 336 ekstraktantı ve PVC temel polimerinin karışabilirliğini dinamik mekanik analiz (DMA) ve difransiyel tarama kalorimetresi (DSC) kullanarak termal geçişlerin karakterizasyonu yoluyla araştırmıştır. Farklı temel polimer/ekstraktant bileşimi ve farklı ekstraksiyon sıcaklığı ile PVC/Aliquat 336 PİM'lerini kullanarak Cd (II) ve Zn(II)'nin ekstraksiyonlarını dahi araştırmışlardır. DSC ile ölçülen PİM ısı kapasite değişimleri küçük olduğundan

dolayı düşük Aliquat 336 içeriği ile PİM'lerin camsı geçiş sıcaklığını ( $T_g$ ) belirlemek için kullanılabilir olduğunu ifade etmişlerdir. Diğer taraftan DMA sonuçlarının PİM'lerdeki PVC ve Aliquat 336 zengin fazlarının camsı geçiş sıcaklığını ( $T_g$ ) ve erime sıcaklığını ( $T_m$ ) açıkça tanımladığını ifade etmişlerdir. Sonuç olarak PVC/Aliquat 336 PİM'lerinin ayrı fazlara sahip olduğunu ve bu faz ayrımının hedef metalik iyonlarının ekstraksiyonu için önemli bir anlamı olduğunu ifade etmişlerdir. Ekstraksiyon çalışmalarında, PİM'lerdeki Aliquat 336 oranının yaklaşık %30 wt veya daha yüksek olduğunda sadece metalik iyonların ekstraksiyonunun oluştuğunu belirtmişlerdir. Ekstraksiyon oranının sıcaklık artışı ile geliştirilebileceğini öngörmüşlerdir.

St John ve arkadaşları [37] bir PİM başlangıç akısının ( $J_0$ ) hesaplanmasının, taşınım performansının karakterizasyonunda önemli bir görevi olduğunu belirtmişlerdir. Bu çalışmada, sülfirik asit çözeltilerinden U(VI)'nin ekstraksiyonu için bir model PİM sisteminin  $J_0$  değerinin güvenilir bir şekilde belirlenmesindeki zorlukları özetlemişlerdir. Membran bileşenlerini PVC ve D2EHPA olarak belirlemişlerdir.  $J_0$  değerini belirlemek için çeşitli yaklaşımların karşılaştırıldığını ve en güvenilir sonuçların, geçici U(VI) çözelti konsantrasyonunun bir üstel azalma fonksiyonu ( $\Psi = a_1 + a_2 e^{-a_s t}$ ) ile donatıldığında başarılılabileceğini ifade etmişlerdir. İlk türevinin ( $(d\Psi/dt)_{t=0}$ )  $J_0$  hesaplamak için kullanılabilir olduğunu belirtmişlerdir. Çözelti hacmi, membran yüzey alanı ve hedef türün başlangıç konsantrasyonundan bağımsız olan boyutsuz başlangıç akısı olarak ifade edilen bir miktarın kullanımını önermişlerdir. Bu önerinin farklı deney koşulları altında elde edilen temel ekstraksiyon ve taşınım verisi üzerinde PİM taşınım özelliklerinin daha anlamlı bir karşılaştırmasına izin vereceğini belirtmişlerdir. Bu çalışmada elde edilen sonuçların destekli sıvı membranlar dahil diğer membran ayırma sistemleri için de geçerli olduğunu ifade etmişlerdir.

Yılmaz ve arkadaşları [35] taşıyıcı olarak Cyanex 272 kullanarak yeni bir PİM boyunca Zn(II)'nin seçici kolaylaştırılmış taşınımını çalışmışlardır. Hazırlanan PİM'i FT-IR spektroskopisi, AFM teknikleri ve temas açısı ölçümleri ile karakterize etmişlerdir. Taşınım üzerinde, besleme fazındaki Zn(II), sıyırma fazındaki HCl ve

membrandaki Cyanex 272 konsantrasyonunun etkilerini araştırmışlardır. Besleme fazı pH 3,4'te  $1 \times 10^{-4}$  M Zn(II) içerdiğinde, sıyırma fazı olarak 0,5 M HCl kullanımı ile Zn(II)'nin %99'unun PİM (%1,0 taşıyıcı çözelti ile hazırlandı) boyunca taşındığını belirlemişlerdir. Ayrıca Zn(II)'nin çeşitli metal iyonlarının (Ni(II), Cu(II), Pb(II) ve Co(II), vs.) varlığında seçici olarak taşındığını gözlemlemişlerdir. Elde edilen sonuçların PİM'in taşınım verimliliğinin tekrarlanabilir ve uzun süreli ayırma işleminde verimli bir şekilde kullanılabilir olduğuna işaret ettiğini belirtmişlerdir.

Saf ve arkadaşları [54] taşıyıcı olarak 5-(4-fenoksifenil)-6H-1,3,4-tiyadiazin-2-amin (FFAT) kullanarak PİM boyunca Cr(VI) iyonlarının asidik sulu çözeltilerden  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  sulu çözelti içine taşınımını araştırmışlardır. PİM'i, AFM ve FTIR teknikleri ve temas açısı ölçümleri ile karakterize etmişlerdir. PİM boyunca Cr(VI) taşınım verimliliğini, membran bileşiminin yanı sıra besleme ve sıyırma faz bileşenlerinin bir fonksiyonu olarak optimize etmişlerdir. Cr(VI) taşınım verimliliğini optimum şartlar altında 10 saat sonunda %89,83 olarak elde etmişlerdir. Ayrıca Cr(VI), Cu(II), Ni(II), Al(III) ve Fe(III) içeren elektrokaplama atıksuyundan Cr(VI) iyonlarının seçici bir giderme deneyini başarılı bir şekilde gerçekleştirmişler ve Cr(VI) seçici giderimi için geri kazanım faktörünü (% RF) %43,29 olarak belirlemişlerdir. Taşıyıcı olarak FFAT içeren bu yeni tip PİM'in diğer ağır metal iyonları arasında Cr(VI) iyonlarına karşı yüksek bir seçicilik ve mükemmel bir Cr(VI) taşınım karakteristiği sergilediğini belirtmişlerdir. FFAT'nin Cr(VI) taşınımı için PİM'lerde taşıyıcı olarak kullanılabilir olduğunu belirlemişlerdir.

Miguel ve arkadaşları [103] bileşimdeki modifikasyonlarla desteklenen membranın fonksiyonel (besleme ve sıyırma fazlarındaki geçirgenlikler) ve yapısal özellikleri (kalınlık, camsı geçiş sıcaklığı (Tg), elektriksel direnç ve bileşenlerin dağılımı) ve taşınım profillerindeki değişimler ile PİM'ler boyunca metal iyon göçünün etkilediğini belirtmişlerdir. Bu çalışmayı, In(III) gideriminde kullanılan membranlar (destek maddesi olarak CTA, plastikleştirici olarak tris(2-bütoksietil)fosfat (TBEP) ve taşıyıcı olarak D2EHPA farklı miktarları ile) için elde edilen geçirgenlik, diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve yansıma kızılötesi haritalama mikroskobu (RIMM) verisi ile



açıklamışlardır. Membran bileşenlerinin ağırlık veya hacim fraksiyonlarının bir fonksiyonu olarak yapısal ve fonksiyonel özelliklerinin çoğu için kantitatif ifadeler elde etmişlerdir. Bir cazibe fonksiyonu şeması deneysel gözlemlerini doğrulamakta ve yapısal özelliklerindeki (kalınlık, T<sub>g</sub> ve membran direnci) bir azaltılmanın In(III) geçirgenliğindeki (minimum tutma ile azami taşıma) bir artış ile sonuçlanacağını göstermiştir. Azaltılmış hareketlilik tipi ile zincirleşmiş-taşıyıcının taşıma profilinden bir taşıyıcı-difüzyon tipine ileri bir geçişi, plastikleştirici konsantrasyonuna bağlı olarak ve %40 (w/w) altındaki plastikleştirici içeriğindeki bir perkolasyon eşik değerinden dolayı sistemde gözlemlemişlerdir. RIMM ile doğruladıkları gibi perkolasyon teorisinin uygulamasının her taşıma sitesinin yanındaki komşu alt birimlerin sabit sayısının olmadığı çıkarımına izin verdiğini belirtmişlerdir. Farklı teknikler ile PİM karakterizasyonunun ve perkolasyon teorisinin kullanımının PİM'in yapısı ile ilgili olarak indiyum geçirgenliğinin kavramsallaştırılmasını sağladığını ifade etmişlerdir. Deneysel kanıt analizi ile daha önce PİM'ler için bildirilen farklı taşıma mekanizmalarının, inceleme altındaki sistem için membran bileşimi ve özelliklerine bağlı daha kapsayıcı bir şema açısından etkin bir şekilde entegre edilebilir olduğunu göstermişlerdir.

Meng ve arkadaşları [71] spesifik bir taşıyıcı olarak N,N-di(1-metilheptil) asetamid (N503) ve polimer matris olarak PVC içeren PİM'leri çözücü buharlaştırma yoluyla hazırlamışlardır. PİM'lerin mikroyapısını ve mekanik özelliklerini sırasıyla SEM ve gerilim test cihazı ile karakterize etmişlerdir. Hazırlanan PİM'leri örnek çözeltilerden fenolün kolaylaştırılmış taşınımını araştırmak için kullanmışlardır. Kütle transferi dinamikleri ve taşıma prosesinin aktarım termodinamiklerini incelemişlerdir. PİM'lerin taşınım performansı ve kararlılığı üzerinde çözelti ortamının ve membrandaki taşıyıcı içeriğinin etkilerini dahi araştırmışlardır. Sonuçlar membrandaki taşıyıcı içeriğinin PİM'lerin mikroyapısı ve mekanik özelliği üzerinde önemli bir etkisi olduğunu göstermiştir. Fenolün taşınımını birinci dereceden kinetik denklemi doğrultusunda olmuştur. Membrandaki taşıyıcı içeriği %68,8, besleme çözelti pH'ı 2 ve sıyırma çözeltilisinin NaOH konsantrasyonu 0,1 mol/L olduğunda PİM optimum bir taşınım performansı ve kararlılığın belirli bir ölçüsünü sunmuştur. Fenolün besleme çözeltilisindeki başlangıç konsantrasyonu 8000 mg/L olduğunda

PİM'in başlangıç akısı maksimum  $25 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$  değerine ulaşmıştır. Termodinamik analiz, 0-45 °C aralığında PİM'ler boyunca fenol taşınımının diffüzyon kontrollü bir proses olduğunu göstermiştir.

Kaya ve arkadaşları [41] kaliksaren bazlı bir PİM'i krom kaplama banyosu suyundan Cr(VI)'nın giderimi için kullanmışlardır. Hazırlanan PİM'i FTIR, AFM ve temas açısı ölçümleri ile karakterize etmişlerdir. Taşınım üzerine taşıyıcı konsantrasyonunun, plastikleştirici tipinin ve sıcaklığın etkilerini, membranın kararlılığını ve kalınlığını incelemişlerdir. PİM kullanarak Cr(VI) taşınım verimliliğini yaklaşık olarak %97,69 olarak bulmuşlardır. Elde ettikleri kinetik sonuçlar Cr(VI)'nın yüksek seçicilik ve verimlilik ile krom kaplama banyosu suyundan sıyırma fazına taşınabileceğini göstermiştir. Deneysel sonuçlar hazırladıkları PİM'in endüstriyel sulardan Cr(VI)'nın giderimi için etkin olarak kullanılabilir olduğunu göstermiştir.

Almeida ve arkadaşları [104] amonyak birikimi için pasif bir örnekleyicide yarı geçirgen bir bariyer olarak kullanılması amacı ile taşıyıcı olarak ticari dinonilnaftalin sülfonik asit (DNNS) içeren PİM'leri, potansiyellerini tespit etmek için çalışmışlardır. Farklı plastikleştiriciler/değiştiriciler (örneğin 2-NPOE, dioktil ftalat (DOP) ve 1-tetradekanol) ve baz polimer olarak CTA ve PVC kullanarak membran bileşenlerinin kapsamlı taramasını yapmışlardır ve  $3 \text{ mg/L NH}_4^+$  sulu besleme çözeltisi ve  $1 \text{ mol/L HCl}$  sulu sıyırma çözeltisi kullanarak başarılı bu membranların amonyum için ekstraksiyon ve geri ekstraksiyon yeteneklerini çalışmışlardır. En yüksek ekstraksiyon oranlarını ve en iyi kararlılığı sağlayan CTA ve PVC bazlı PİM'i, %30 (w/w) ticari DNNS, %70 (w/w) CTA; ve %10 (w/w) ticari DNNS, %80 (w/w) PVC ve değiştirici olarak %10 (w/w) 1-tetradekanol içeriği ile elde etmişlerdir. PVC bazlı PİM'in CTA bazlı PİM'den çok daha kararlı olduğunu belirlemişlerdir. 3 farklı satıcıdan aldıkları ticari DNNS'yi titrimetrik olarak ve gaz kromatografisi-kütle spektroskopisi ile karakterize etmişlerdir. Farklı satıcılardan alınan ticari DNNS içeren PİM'lerin ekstraksiyon özelliklerini karşılaştırmışlardır. Baz polimer olarak PVC kullandıklarında farklılıklar gözlemleyememişlerken CTA bazlı membranlarda ekstraksiyon özelliklerinin farklılıklarını belirlemişlerdir.

Vázquez ve arkadaşları [72] PİM'lerin fiziksel-kimyasal özellikleri üzerine baz polimer ve taşıyıcı konsantrasyonunun etkisini araştırmıştır. PİM'leri üretmek için kullandıkları 2 tip polimeri (PVC ve CTA) test etmişler ve taşıyıcı olarak iyonik sıvı olan Aliquat 336'nın farklı miktarlarını kullanmışlardır. Elde ettikleri PİM'leri, hem yüzey hem de yığın malzeme özellikleri üzerinde bilgi edinmek için farklı teknikler kullanarak karakterize etmişlerdir. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) sonuçlarının aynı Aliquat 336 içeriği ile CTA ve PVC bazlı membranların yüzeylerinde pratik olarak farklılıklar göstermediğini belirlemişlerdir. Ağırlıkça %40'tan daha yüksek Aliquat 336 konsantrasyonu için toplam yüzey kaplama alanını elde etmişler ve dahi toplam yüzey kaplama alanını temas açısı ölçümlerinin sonuçları ile doğrulamışlardır. Fakat kopmada Young modülünü ve uzamayı etkileyen membran elastik tepkisinin, hem baz polimer hem de Aliquat 336 konsantrasyonuna güçlü bir şekilde bağlı gibi görüldüğünü belirtmişlerdir. Empedans spektroskopi sonuçlarına göre iyonik sıvı konsantrasyonunun her iki polimerden oluşan PİM'lerin dielektrik sabitini ve iletkenliğini arttırdığı belirlenmiştir. %40'tan daha yüksek Aliquat 336 içeriği her iki türün numesine de oldukça iletken özellik (ortalama iletkenlik  $10^{-3} (\Omega \text{ m})^{-1}$  civarında) sağladığı belirlenmiştir. %45 civarındaki Aliquat 336 içeriği ile oluşturulan CTA ve PVC bazlı PİM'lerin As(V) taşınımı üzerindeki polimer etkisini karşılaştırmak için kullanmışlardır.

Mahantya ve arkadaşları [63] TODGA (N,N,N',N'-tetra-n-oktil diglikolamid) içeren PİM'leri asidik beslemelerden aktinid iyonlarının ( $\text{Am}^{3+}$ ,  $\text{Pu}^{4+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$  ve  $\text{Th}^{4+}$ ) ayrılması için değerlendirmiştir. PİM'leri taşıyıcı olarak diglikolamid, plastikleştirici olarak 2-NPOE ve polimer matriks olarak CTA kullanarak hazırlamışlardır. Hazırladıkları PİM'leri XRD, termal analiz ve AFM gibi geleneksel teknikler ile karakterize etmişlerdir. PİM bileşimini bir seri çalışma ile optimize etmişlerdir ve %58 TODGA, %30 2-NPOE ve %12 CTA olarak belirlemişlerdir. Taşınım çalışmalarını nitrik asitin değişen konsantrasyonlarını içeren besleme çözeltilerini kullanarak gerçekleştirmişlerdir ve  $\text{Am}^{3+} > \text{Pu}^{4+} > \text{Th}^{4+} > \text{UO}_2^{2+}$  eğilimini belirlemişlerdir. Taşınım çalışmalarını sıyırma bölmesi alfa-hidroksi-izo-butirik asit (AHIBA) ihtiva eden ve 1-3 M aralığında değişen nitrik asit konsantrasyonunun olduğu

iki bölmeli bir hücrede gerçekleştirmişlerdir. TODGA içerikli PİM'ler ile aktinid iyon taşınım verimlerinin taşınım çalışmalarında olduğu gibi aynı eğilimi takip ettiğini belirlemişlerdir. Yeniden oluşturulmuş membranlar karşılaştırılabilir morfolojileri göstermekteyken  $\text{Eu}^{3+}$  taşıyıcı ( $\text{Am}^{3+}$  için bir vekil olarak kullanılan) ile yüklendiğinde PİM'lerin AFM şablonlarının değiştiğini gözlemlemişlerdir. Difüzyon katsayısı değerlerini deneysel olarak taşınım çalışmalarından elde etmişlerdir ve  $\text{Am}^{3+}$  taşınımı için  $8,89 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$  olarak belirlemişlerdir.

Nagula ve arkadaşları [68] on-line analit ayrımı ve zenginleştirilmesi için taşıyıcı olarak Aliquat 336 içeren bir PİM kullanarak çok hassas bir akış analiz sistemini doğal sularda reaktif fosfat izleme tespiti için geliştirmiştir. Bu sistemin sürekli akış (SA) ve akış enjeksiyon (AE) şartları altında çalıştığını belirtmişlerdir. Girişim çalışmalarında doğal sularda yaygın olarak bulunan anyonların müdahale etmediğini gözlemlemişlerdir. SA şartları altında çalışan akış sistemini, çok noktalı standart ekleme yöntemini kullanarak düşük  $\mu\text{g L}^{-1}$  P bölgesindeki fosfat konsantrasyonlarını içeren doğal su örneklerinin analizlerine başarıyla uygulamışlardır.

St John ve arkadaşları [74] besleme ve sıyırma çözeltilerinin bileşimlerini ve bir plastikleştiricinin kullanımı ile membran bileşimini optimize ederek membran taşınımının gelişimini detaylandırmıştır. Ekstraktant olarak D2EHPA ve polimer olarak PVC içeren PİM'leri kullanarak sülfirik asit çözeltilerinden U(VI) taşınımı çalışmışlardır. %45 (m/m) D2EHPA ve %55 (m/m) PVC içeren bir membran boyunca taşınımın sadece biraz daha yavaş olmasına rağmen  $7,2 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$  geçirgenliğe karşılık gelen  $3,0 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  kadar yüksek uranyumun başlangıç akılarına  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  içindeki  $100 \text{ mg L}^{-1} \text{ U(VI)}$  çözeltisinden  $6 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  çözeltisi içine %35 (m/m) D2EHPA, %10 (m/m) 2-NPOE ve %55 (m/m) PVC'den oluşan bir membran kullanarak ulaşmışlardır. U(VI)'nın ekstraksiyonu ve geri ekstraksiyonu üzerine besleme ve sıyırma çözeltilerindeki asit anyonunun etkisi tartışılmış ve membranları, ekstraksiyon ve geri ekstraksiyonun tekrarlanan çevrimleri üzerindeki dayanıklılığı için test etmişlerdir. %45 (m /m) D2EHPA ve %55 (m/m) PVC içeren bir PİM kullanarak U(VI) yaygın metal katyonlarından

termo-dinamik olarak tamamen ayırmışlar ve kinetik olarak Fe(III)'den başarılı bir şekilde ayırmışlardır.

Kavitha ve Palanivelu [67] taşıyıcı olarak D2EHPA, polimer olarak CTA ve plastikleştirici olarak DOP içeren bir PİM boyunca bakır iyonlarının geçirgenliğini araştırmıştır. Taşınım üzerine D2EHPA konsantrasyonlarının, sıyırma fazındaki H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'ün ve besleme fazındaki Cu(II)'nin etkilerini araştırmışlardır. 0,6x10<sup>-2</sup> mol/L ile 6x10<sup>-2</sup> mol/L aralığında değişen D2EHPA konsantrasyon değerleri ile çalışmışlar ve 4,8x10<sup>-2</sup> mol/L'ye kadar olan taşıyıcı konsantrasyonu ile Cu(II)'nin taşınımının arttığını belirlemişlerdir. Besleme fazındaki yüksek Cu(II) konsantrasyonunun, pH 4,5'ta 0,79x10<sup>-4</sup> mol/L - 31,47x10<sup>-4</sup> mol/L Cu(II) konsantrasyonu aralığında 0,53x10<sup>-6</sup> mol/(m<sup>2</sup>s)'den 4,48x10<sup>-6</sup> mol/(m<sup>2</sup>s)'ye artan bir akıya yol açtığını belirlemişlerdir. Sıyırma fazındaki H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonundaki artışın bakır iyonlarının akısında bir artışa yol açtığını gözlemlemişlerdir. Cu(II) iyonlarının taşınım kinetikleri ve membranların kararlılığı üzerinde dahi çalışmalar gerçekleştirmişlerdir. Geliştirdikleri metodoloji e-atık örnekleri için uygulanmış ve Cu(II)'nin geri kazanımı için başarılı bulunmuştur.

Kagaya ve arkadaşları [59] %40 Aliquat 336 (R<sub>3</sub>MeN<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>), %60 (w/w) PVC içeren PVC bazlı PİM'leri deiyonize su ve çeşitli tuzların veya hidroklorik asit ihtiva eden sulu çözeltilerin içine daldırarak PVC bazlı PİM'lerin kararlılığını detaylı olarak çalışmıştır. Kütle kaybının tuzlu çözeltilerde önlendiğini bulmuşlardır ve önleme etkinliği sırası NaClO<sub>4</sub> > NaNO<sub>3</sub> > NaSCN > NaCl ≈ LiCl ≈ HCl > Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> > CH<sub>3</sub>COONa olarak belirlenmiştir. PİM ve sulu çözelti arasındaki R<sub>3</sub>MeN<sup>+</sup>X<sup>-</sup> 'nin ( X<sup>-</sup> = Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ) dağılma oranı çözeltideki 'yaygın anyon' X<sup>-</sup>'in konsantrasyonuna bağlı olduğunu gözlemlemişlerdir. Fakat her durumda PİM'in nihayetinde sulu çözelti ile bir dengeye ulaştığını ve bundan sonra PİM bileşiminin stabil kaldığını belirlemişlerdir. Bir taraftaki Cl<sup>-</sup> ve diğer taraftaki NO<sub>3</sub><sup>3-</sup> veya SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> arasındaki iyon değişim denge sabitlerini sırasıyla K<sub>ie-NO3</sub> = 1,8 x 10<sup>1</sup> ve K<sub>ie-SO4</sub> = 1,5 x 10<sup>-2</sup> olarak belirlemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlar, PİM'ler sulu çözeltilere maruz kaldığında membran sıvı fazı kaybetme yeteneğine sahip olmalarına rağmen, bu kayıp minimize

edilebilir ya da yaygın anyonun çözelti konsantrasyonunu arttırarak elimine edilebilir olduğunu göstermiştir.

Almeida ve arkadaşları [76] teorik bu çalışmalarında PİM'lere son 6 yıl içinde olan ilginin önemli ölçüde arttığını ve bunun sonucunda araştırmaların katlanarak arttığını ifade etmişlerdir. PİM'lerin pek çok katyon ve anyonların seçici ekstraksiyonu ve geri kazanımı için yararlı olduğunu, geleneksel bir solvent ekstraksiyon ve iyon değişimli proseslerinin ekstraksiyon özelliklerini taklit ettiğini ve ekstraksiyon ve geri ekstraksiyonu bir aşamada başarabilen bir avantaja sahip olduğunu belirtmişlerdir. Bu çalışmalarında 2005 yılından bu yana bildirilen PİM çalışmalarına genel bir bakış sağlanmış ve kullanılmış olan çeşitli baz polimerler, taşıyıcılar, plastikleştirici ve değiştiricilere göre ekstraksiyon ve taşınım çalışmaları anlatılmıştır. Ayrıca akış analizi ve analit zenginleştirme gibi analitik kimya tekniklerini içeren ayırma problemleri için PİM'lerin uygulamalarının genişlemesi ve diğer sıvı membranlarla ilgili PİM yapısının ve kararlılığının araştırmalarını tartışmışlardır.

Kogelnig ve arkadaşları [105] fosfonyum bazlı iyonik sıvı triheksil (tetradesil) fosfonyum klorür (Cyphos IL 101) içeren PVC bazlı PİM'ler kullanılarak sulu çözülden Zn(II)'nin ekstraksiyonunu tanımlamıştır. Zn(II)'yi, ağırlıkça %30 Cyphos IL 101 ihtiva eden membranlar ile 5 M hidroklorik asit çözeltisinden etkili bir şekilde ekstrakte etmişlerdir. Geri ekstraksiyonu 1 M sülfürik asit ile başarılı bir şekilde elde etmişlerdir. Hazırlanan membranları, sulu bir çözeltideki membrandan iyonik sıvının ayrıştırılması açısından olduğu gibi havadaki stabilite açısından da incelemişlerdir.

Güell ve arkadaşları [106] sulu çözeltilerden inorganik As türlerinin taşınımı için Aliquat 336 ve CTA içeren PİM'lerin hazırlanmasını ve optimizasyonunu çalışmışlardır. As ekstraksiyonu ve taşınım özellikleri üzerine membran bileşiminin etkisini araştırmışlardır. Membranlar plastikleştirici içermediğinde ve ekstraktant konsantrasyonu yüksek olduğunda membran performansının daha iyi olduğunu bulmuşlardır. Bu koşullar altında arsenatın (As(V)), genellikle doğal sularda, endüstriyel ve evsel atıksularda karşılaşılan yaygın anyonların (örneğin klorür, fosfat,

nitrat, sülfat ve karbonat) varlığında 5 saat içinde As(III)'den kantitatif olarak ayrılabilir olduğunu belirlemişlerdir. Elektriksel empedans spektroskopisi ölçümleri ile PİM'lerin dielektrik sabiti ve iletkenlik değerlerini belirlemişlerdir. Ekstrakte edilen As(V) türünün bir sıçrama mekanizması yoluyla membran boyunca çoğunlukla taşınan  $\text{HAsO}_4^{2-}$  olduğunu belirlemişlerdir. PİM performansını (kararlılık, seçicilik ve geçirgenlik), bir Aliquat 336 bazlı DSM ve bir ticari multi-valent anyon değiştirici membran ile karşılaştırmışlardır.

Gherasim ve arkadaşları [107] ağır metallerin atık sulardan çevre dostu ayırımları için PİM'lerin düşük maliyet ve yüksek derecede yeniden kullanımı gibi çeşitli sebeplerden dolayı çok ümit verici bir teknik olduğunu belirtmişlerdir. PİM'ler genellikle ek olarak ilave bir plastikleştirici içermesine rağmen ekstraksiyon ve taşınım özelliklerinde bir kayıp olmadan plastikleştirici olmaksızın da hazırlanabileceğini belirlemişlerdir. %50 D2EHPA ve %50 PVC içeren bir PİM hazırlayarak FT-IR, DMA, dielektrik spektroskopisi ve SEM teknikleri ile karakterize etmişlerdir. Taşıyıcının polimer matris içinde fiziksel formda dağıldığını ve PVC polimer matrisine karşı plastikleştirici rolünü teyit etmişlerdir.

Gherasim ve arkadaşları [108] plastikleştirici olmadan spesifik taşıyıcı olarak organik anyon değiştirici Aliquat 336 ve bir PVC polimer matris içeren yeni bir PİM'in taşınım özelliklerini analiz etmişlerdir. Çalışmalarında özellikle endüstriyel atık su kapsamında Cr(VI) taşınım özelliklerine odaklanmışlardır. Cr(VI) taşınımı üzerinde PİM taşıyıcı içeriği, pH ve fazların bileşimi gibi birkaç parametrenin etkinliğini analiz etmişlerdir. Verimli taşınım proseslerininin %40 (w/w) Aliquat 336 ve %60 (w/w) PVC içeren bir PİM boyunca oluştuğunu belirlemişlerdir. 3 saat içinde hemen hemen tüm Cr(VI)'nın giderildiğini ve prosesin  $10^{-3}$  mol/L'den daha küçük başlangıç Cr(VI) konsantrasyonunu içeren çözeltiler için çok hızlı ve verimli olduğunu belirlemişlerdir. Gerçekleştirilen deneyler membran boyunca Cr(VI) taşınımının bir kolaylaştırılmış karşıt-aktarım prosesi olduğunu kanıtlamıştır. Elde ettikleri sonuçlar, bu yeni plastikleştirici içermeyen membranın Cr(VI) taşınımı için kullanılan ve daha önce bildirilen diğer sıvı membran ve plastikleştirilmiş PİM'lere yönelik geliştirilmiş taşınım özelliklerine sahip olduğunu doğrulamıştır. Buna ek

olarak, gerçek endüstriyel atıklardaki mevcut diğer metal iyonlar ve anyonlar ile karışımlardan Cr(VI) için yüksek bir seçiciliğe ve mükemmel bir güvenilirliğe sahip olduğunu belirlemişlerdir. PİM karakterizasyonu ile taşıyıcı Aliquat 336'nın plastikleştirici rolünü vurgulamışlardır.

Bhattacharyya ve arkadaşları [109] plastikleştirici olarak 2-NPOE veya tri-n-bütil fosfat (TBP), taşıyıcı ekstraktant olarak Cyanex-301 (bis(2,4,4-trimetilpentil) ditiyofosfinik asit) ve temel polimer olarak CTA içeren PİM boyunca  $Am^{3+}$ 'nin taşınım davranışını farklı besleme ve sıyırma şartlarında araştırmıştır. Etilen diamin tetraasetik asit (EDTA) kompleksan olarak kullanıldığı zaman bir etki görülmezken sıyırma fazında alfa-hidroksi izo butirik asit kompleks oluşturucu bir madde olarak kullanıldığı zaman TBP ile plastikleştirilmiş membranın Am'nin geri taşınımı ile sonuçlandığını belirlemişlerdir. Am taşınımı üzerine Cyanex-301 ve bipiridil konsantrasyonunun değiştirilmesinin etkisini de araştırmışlardır. Membranın uzun süreli yeniden kullanılabilirliğini ~200 kGy maksimum bir gama ışını dozuna maruz bırakılan PİM'lerin geçirgenlik katsayısını (P) ölçerek incelemişlerdir. Membranların yüzey morfolojisini atomik kuvvet mikroskobu ile analiz etmişlerdir ve pürüzlülük parametresini taşınım verimliliği ile ilişkili bulmuşlardır.

Oberta ve arkadaşları [110] bir tampon olarak Pb(II), Ca(II), K(I) nitratlarını ve Na(I) asetat içeren çözeltilerden Pb(II) taşınımı için PİM'lerin yapı ve özelliklerini incelemişler. PİM'leri yeni bir Pb(II) seçici iyonofor olarak 2-(10-karboksidesilsulfanil) benzoik asitmetilmonoester, plastikleştirici olarak dioktil ftalat ve polimer destek maddesi olarak CTA kullanarak hazırlamışlardır. Taşıma oranları üzerindeki membran bileşiminin etkisini perkolasyon teorisi açısından tartışmışlardır. Membran yapısını aktif fazın (taşıyıcı ve plastikleştirici) bir gradient-tipi dağılımı ile homojen bulmuşlardır. Taşınımı sınırlayan tabakanın varlığını SEM uygulamasıyla teyit etmişlerdir. Perkolasyon parametrelerini (örneğin kritik üst ( $\tau$ ) ve aktif fazın kritik hacim fraksiyonu ( $\Phi_{AP,c}$ )) sırasıyla  $1,11 \pm 0,07$  ve  $0,62$  olarak bulmuşlardır. Fakat taşınımı sınırlayan tabaka için hesaplanan lokal parametreleri sırasıyla  $1,6 \pm 0,2$ 'ye ve  $0,10$ 'e eşit olarak tahmin etmişlerdir. Membran seçiciliği sırasını, 48000'e kadar olan değerlere ulaşan genel Pb(II) ayırma faktörleri ve



$1,725 \times 10^{-10}$  mol cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>'e kadar olan Pb(II) akıları ile Pb(II) » K(I) » Ca(II) » Na(I) olarak gözlemlenmişlerdir. Hesapladıkları perkolasyon parametreleri membranların gözenekli bir yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Taşınım mekanizmasını difüzyon prosesleri ile sınırlı olarak belirlemişlerdir.

St John ve arkadaşları [111] asidik sülfat çözeltilerinden uranyumun (UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>) ekstraksiyonu ve ayırımı için bir PİM'i detaylandırmışlardır. Alamin 336, Cyanex 272, Aliquat 336, D2EHPA ve TBP gibi ticari ekstraktantları içeren PVC bazlı PİM'leri uranyumun ekstraktant kabiliyeti için taramışlardır. %40 D2EHPA içeren PİM'in sülfirik asit çözeltilerini kullanarak uranyumun kantitatif ekstraksiyonu ve geri ekstraksiyonunda en etkili olduğunu belirlemişlerdir. Konsantrasyon gradientine karşı PİM boyunca uranyumun kolaylaştırılmış taşınımını  $4,85 \times 10^{-7}$  mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>'e kadar yüksek uranyum akıları ile sonuçlandırmışlardır. Hem membran hem de solvent ekstraksiyon sistemlerindeki ekstrakte komplekslerin sitokiyometrisini belirlemek için yeni bir metod ile UO<sub>2</sub>·A<sub>2</sub>·(HA)<sub>2</sub> (HA = D2EHPA, A= D2EHPA'nın konjuge bazı) için UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>- D2EHPA kompleksinin bileşimini açıklamışlardır.

Konczyk ve arkadaşları [112] plastikleştirici olarak Aliquat 336 ve iyon taşıyıcı olarak D2EHPA içeren PİM boyunca Cr(III)'ün kolaylaştırılmış taşınımını araştırmışlardır. Membran taşıma koşullarını optimum hale getirmek için Cr(III) iyonlarının başlangıç akısı, membrandaki kaynak fazın asidite ve sıcaklığı, membran kalınlığı ve plastikleştirici miktarının bir fonksiyonu olarak değerlendirmişlerdir. Cr(III) iyonlarının başlangıç akısının en yüksek değerlerini 4,0'e eşit bir kaynak faz pH'ı ve membran fazda 1,0 g CTA başına 1,5 cm<sup>3</sup> Aliquat 336 için elde etmişlerdir. Arrhenius grafiğinden 110 kJ/mol'a eşit olarak buldukları aktivasyon enerjisi değeri, taşınım prosesinin kimyasal reaksiyonla kontrol edilebilir olduğunu göstermiştir. İki farklı pH değerinde (1,0 ve 4,0) sulu bir kaynak fazdan %52 Aliquat 336, %19 D2EHPA ve %29 CTA içeren PİM'ler boyunca Cr(III) ve Cr(VI)'nın yarışmalı taşınımını dahi gerçekleştirmişlerdir. pH 4,0'te ters seçicilik gözlemlenirken pH 1,0'de Cr(III) ile karşılaştırıldığında Cr(VI) iyonlarının giderilmesinin daha etkili olduğunu bulmuşlardır.

Kebiche-Senhadji ve arkadaşları [113] spesifik taşıyıcı olarak Aliquat 336 içeren PİM kullanarak kromun ekstraksiyonu ve taşınımını gerçekleştirmişlerdir. CTA ve üç farklı tipte PVC'yi PİM'in hazırlanmasında polimer matrisi olarak kullanmışlardır. Aliquat 336 fraksiyonunu, membranların fiziksel özellikleri ve ekstraksiyon kapasitesine göre optimum bileşimini saptamak için değiştirmişlerdir. Polimer matrisi, plastikleştirici özelliği, taşıyıcı madde konsantrasyonu ve besleme ve sıyırma faz bileşiminin etkisini Cr(VI) taşınımını üzerinde incelemişlerdir. pH 1,2'de (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 2.10<sup>-4</sup> M Cr(VI) içeren besleme fazından sıyırma fazı olarak 0,1 M NaOH kullanarak 8 saatin sonunda PİM boyunca %80 Cr(VI) taşınımını gerçekleştirmişlerdir. Bu şartlarda besleme sulu fazdaki Cr(VI) konsantrasyonunun 10,2 mg/L'den 0,2 mg/L'ye azaldığını belirlemişlerdir. Çeşitli metalik iyonların yarışmalı taşınımını gerçekleştirmişler ve anyonik türlere (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) dayalı besleme bileşiminin Cr(VI) taşınımına karşı etkili ve seçici PİM elde etmek için önemli bir parametre olduğunu öne çıkarmışlardır. Zn(II)'nin çok zayıf bir yüzdesinin (%0,12) taşındığını belirtirlerken metal iyonlarının (Ni(II), Zn(II), Cd(II) ve Cu(II)) ise PİM boyunca taşınmadığını belirtmişlerdir. Fakat Cr(VI)'nin %92'lik yüksek bir geri kazanım faktörünü belirlemişlerdir.

Ulewicz ve arkadaşları [114] sabit taşıyıcı olarak imidazol azotiyacrown eterler ile dop edilmiş CTA membranları hazırlamış ve sulu nitrat kaynak fazdan (C<sub>Me</sub> = 0,001 M, pH=5,5) Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının kolaylaştırılmış taşınımının incelenmesi için uygulamıştır. 18-elemanlı azotiyacrown eterler (1 ve 3) ile dop edilmiş PİM'ler için; taşınım seçiciliğini Pb(II)>Zn(II)>Cd(II) olarak belirlemişlerdir. Oysa 21-elemanlı azotiyacrown eter (2) için seçiciliği Pb(II)>Cd(II)>Zn(II) olarak bulmuşlardır. Pb(II) iyonlarının en yüksek başlangıç akısını (1,265 µmol/m<sup>2</sup> s) fenilimidazol azotiyacrown (3) dop edilmiş PİM için bulmuşlardır. Bu bileşik için aynı zamanda en iyi Pb(II)/Cd(II) ve Pb(II)/Zn(II) seçicilik katsayılarını sırasıyla 105,4 ve 19,5'e eşit olarak belirlemişlerdir. PİM'ler boyunca Pb(II)'nin başlangıç akıları üzerine karıştırılmış Cu(II), Co(II) ve Ni(II) iyonlarının etkisini de incelemişlerdir. Elde ettikleri sonuçları hidrofil-lipofil dengesi (HLB) kuramının temelinde tartışmışlardır. İmidazol azotiyacrown eterler için Pb(II) ve Zn(II) iyonlarının başlangıç akılarının 3>1>2 sırasında hidrofil-lipofil dengesi

değerlerinin artışı ile azaldığını belirlemişlerdir. CTA-2-NPOE-azotiyakrown eter membranlarını temassız atomik kuvvet mikroskobu ile karakterize etmişlerdir. Yaptıkları analizler PİM'lerdeki gözeneklerin üniform dağılımını ve homojen dokusunu göstermiştir. 1-3 azotiyacrown taşıyıcılar ile doplanmış PİM'lerin pürüzlülüğünün 1>2>3 sırası ile azotiyacrown eterlerin molar intrinsik hacimlerinin artışına göre azaldığını tespit etmişlerdir.

Pereira ve arkadaşlar [115] CTA, selüloz asetat, PVC, vinil asetat ve vinil alkol ile kopolimerize edilmiş PVC ve karboksile PVC içine immobilize edilmiş ticari solvent ekstraksiyon reaktiflerinin bir çeşitini kullanarak PİM'lerin bir kaçının hazırlanmasını çalışmışlardır. Homojen, esnek ve mekanik güçlü PİM'ler oluşturmak için yetenekleri üzerinde çalışmışlar ve ekstraktantların moleküler yapısının ve fizikokimyasal özelliklerinin etkisini tartışmışlardır. Bu kapsamda en önemli olarak bulunmuş fizikokimyasal özellikler, ekstraktantın lipofilitesi, hidrojen bağlama kapasitesi, dipol-dipol etkileşimlere katılma yeteneği ve oda sıcaklığındaki sıvı agregat hali olduğunu belirlemişlerdir.

Ocampo ve arkadaşları [116] proton taşınımı için yeni PİM'lerin hazırlanmasını ve karakterizasyonunu tanımlamıştır. PİM'lerin hazırlanmasında taşıyıcı olarak dinonilnaftalin sülfonik asit (DNSA) ve dinonilnaftalin disülfonik asit (DNDSA), plastikleştirici olarak 2-NPOE ve tris (2-butoksietil) fosfat (TBEP) ve destek maddesi olarak PVC ve farklı polimerik selüloz bazlı bileşikler kullanmışlardır. Membran proton iletkenliği üzerinde destek maddelerinin, plastikleştiricilerin ve taşıyıcıların niteliğinin ve içeriğinin etkilerini elektrokimyasal empedans spektroskopisi kullanarak incelemişlerdir. Membran seçiciliğini zıt-taşınım deneyleri ile sodyum ve kalsiyum iyonları açısından gözlemlemişler ve bu tekniği aynı zamanda bir CTA-2-NPOE-DNDSA membranının kimyasal stabilitesini değerlendirmek için kullanmışlardır. DSC ve TGA tekniklerini bu membranların termal stabilitesini belirlemek için kullanmışlardır. CTA-DNDSA-2-NPOE dayanan bir PİM'in en yüksek proton iletkenliği (3,5 mS/cm) gösterdiğini belirlemişlerdir. Termal analiz ile 180°C'ye kadar stabil olduğunu tespit etmişlerdir. PİM direnci ve bileşimi arasındaki deneysel bir fonksiyonel ilişkinin, artan CTA içeriği bu özelliğin

azalma eğilimini gösterirken, plastikleştirici ve taşıyıcı konsantrasyonlarının artışının membranların iletkenliğini artırdığını belirtmişlerdir. Taşınım deneylerinin kalsiyum ya da sodyum iyonlarına karşı protonlar için CTA-DNDSA-2-NPOE membranının iyi bir seçicilik gösterdiğini belirlemişlerdir.

Kozłowski ve Kozłowska [117] metal katyonlarının taşınım hızının sübstitüentlerin büyüklüğü ile açıklanabileceğini yani 7 ve 8 nolu büyük sübstitüentlerin Pb(II) katyonlarını tercih ettiğini belirtmişlerdir. Bis-PNP-lariat eterlerin Zn(II), Cd(II) ve Pb(II)'yi basit PNP-lariat eterlerden daha etkili bir şekilde giderdiğini belirlemişlerdir. Bis-PNP-lariat eter moleküllerindeki bağlayıcı uzunluğunun artışının metal katyonların taşınım hızını düşürdüğünü bulmuşlardır. Buna ek olarak, 9 nolu PNP-lariat eter ve DNNS içeren PİM boyunca Pb(II) taşınımı için sinerjik bir etki bir PİM sisteminde 1 ve 2 nolu PNP-lariat eterler-taşıyıcılar kullanarak yapmışlar ve Zn(II) ve Cd(II)'nin asidik sulu besleme faz çözeltilerinden düşük seçicilik ile taşındığını belirlemişlerdir. Hidroklorik sulu çözelti içinde, pH 5,0'te sulu fazdan Zn(II) ve Cd(II) katyonlarının taşınımı için kullanılan 3 nolu eterin düşük proses verimliliği ile Cd/Zn için yüksek seçiciliğe sahip olduğunu belirlemişlerdir. Taşıyıcı olarak mono- ve bis-PNP-lariat eterler içeren PİM'ler boyunca sulu bir besleme fazdan ( $c_{Me} = 0,0001M$ ) Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının eş molar karışımlarının yarışmalı taşınımını incelemişlerdir. Bu deneylerde destek maddesi olarak CTA ve plastikleştirici olarak 2-NPPE içeren PİM'ler boyunca Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) taşınımının seçiciliği ve verimliliği üzerinde basit PNP-lariat eter moleküllerine bağlı sübstitüentlerin etkisini araştırmışlardır. PİM'de 1,0 g CTA başına 0,3 M lariat eter ve 4,0 mL 2-NPPE kullanmışlardır. 7 ve 8 nolu eterleri içeren PİM için taşınım seçiciliği sırasını Pb(II) > Cd(II) > Zn(II) olarak belirlemişler, buna karşın 1 ve 4 nolu için Zn(II) > Cd(II)  $\geq$  Pb(II) sırasını bulmuşlardır. Ayrıca, besleme fazdaki sodyum nitrat  $10^{-3}$  - 0,10 M aralığında olduğunda 9 nolu bis-lariat eter içeren PİM boyunca metal katyonlarının taşınımının aynı düzeyde meydana geldiğini tespit etmişlerdir.

Kolev ve arkadaşları [118] Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II) ve Fe(II) içeren sulu çözeltilerinden Zn(II)'nin seçici ekstraksiyonu için bir katı faz absorbanı olarak

kullanımı için PVC içine sabitlenmiş %45 (m/m) D2EHPA'dan oluşan bir PİM bildirilmişlerdir. Numundeki Fe(III)'den kaynaklanan girişimini Zn(II) ekstraksiyonundan önce ortofosfat ile çökeltmesi yoluyla elemine etmişlerdir. İki bölmeli bir taşıma hücresi kullanarak yaptıkları çalışmalar Zn(II) akısının ( $2,58 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) destekli sıvı membranlar için gözlemlenen ile karşılaştırılabilir olduğunu göstermiştir. Ekstrakte edilen kompleksin stokiyometrisini  $\text{ZnR}_2 \cdot \text{HR}$  (R=D2EHPA anyonu) olarak belirlemişlerdir.

Benosmane ve arkadaşları [119] metal iyonlarının seçici ve etkili taşınımı için PİM kullanımına giderek artan bir ilginin olduğunu belirtmişlerdir. Yeni bir sentetik plastikleştirici olarak 2-nitrofenil oktanoat (2-NPOT) içeren ve sabit taşıyıcı olarak kaliks[4]resorkinol arenlerin türevleri ile doplanmış CTA bazlı membranlar hazırlamışlar ve karakterize etmişlerdir. Bu membranlar ile sulu nitrat besleme fazdan ( $c_{\text{Me}} = 0,01\text{M}$ ,  $\text{pH}=5,5$ ) Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının kolaylaştırılmış taşınımını araştırmışlardır. Sıyırma fazının pH'ı, kaliks[4]resorkinol arenlerin alkil kısımları ve PİM'in taşıyıcı içeriği gibi metal iyonlarının taşınımı üzerindeki çeşitli parametrelerin analizini yapmışlardır. PİM'in uzun süreli kararlılığı ve dayanıklılığının yanısıra metal iyonlarının taşınımı üzerinde 2-NPOT'a karşı 2-NPOE'nin yani plastikleştiricinin kimyasal tabiatının etkisine odaklanmışlardır. PİM boyunca metal iyonlarının kolaylaştırılmış taşınımı, bir taşıyıcı aracılı difüzyon mekanizması yoluyla ilerlediği ve pH değerine bağımlı bir itici güce dayandığını belirlemişlerdir. Ayrıca, yaptıkları bu çalışma ile NPOT içeren PİM'in daha iyi bir membran stabilitesinin yanı sıra Pb(II)'ye karşı önemli ölçüde daha yüksek bir seçicilik sergilediği ortaya koyulmuştur.

Sgarlata ve arkadaşları [23] bir PİM sisteminde işlevselleştirilmiş kaliks [4] aren taşıyıcı 1 kullanarak Hg(II)'nin EDTA içeren sulu sıyırma çözelti içindeki yüksek  $\text{NaNO}_3$  konsantrasyonu ile Cd(II), Hg(II) ve Pb(II)'nin asidik sulu besleme faz çözeltilerinden yüksek seçicilikle taşındığını bulmuşlardır. Bu taşınımın seçiciliği hakkında bir fikir edinmek için ligand 1 ile üç ağır metal perklorat türünün kompleks çalışmalarını asetonitril içinde gerçekleştirmişlerdir. Taşıyıcı 1 ile iki değerli ağır metal katyonunun 1:1 kompleks oluşumu Cd(II) için gözlemlenmesine rağmen

sitokiyometrilerin Hg(II) ve Pb(II) için daha karmaşık olduğunu belirlemişlerdir. PİM boyunca seçici Hg(II) taşınımını EDTA ile sıyırma fazına membrandan sıyırılmasına ve kaynak faz-membran ara yüzeyinde oluşan metal-taşıyıcı türlerinin hem sitokiyometrisine hem de kuvvetine atfedmişlerdir.

Miguel ve arkadaşları [120] PİM'lerdeki metal iyon göçünü etkileyen plastikleştiricinin doğası ile geliştirilen yapısal modifikasyonları, taşınım verisi, iletim kızılotesi haritalama mikrospektroskopisi (TIMM) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) kullanarak değerlendirmişlerdir. Taşıyıcı olarak bis (2,4,4-trimetilpentil) fosfinik asit (Cyanex 272) içeren CTA membranlar boyunca indiyum (III) taşınımını üzerinde farklı plastikleştiricilerin etkilerinin bir analizini taşıma profil farklılıkları ile kullanılan plastikleştirici doğası temelinde açıklamışlardır. Taşıyıcı-difüzyon tipinin bir taşıma profili, tris(2-etilheksil) fosfat (T2EHP) için gözlemlenmişken, azalan hareketlilik ile zincirli-taşıyıcı tipinin bir taşıma profilini çalışmadaki deneysel şartlar altında 2-NPOE ve tris(2-butoksietil) fosfat (TBEP) içeren PİM'ler için bir perkolasyon eşiğinin varlığı ile önermişlerdir. Bundan dolayı, difüzyon denklemlerini ve perkolasyon teorisini, geçirgenliği modellemek ve bu sistemlerde meydana gelen taşıma süreçlerini anlamak için kullanmışlardır. Taşınım profilleri ve PİM'lerin yapısal konformasyonu arasındaki korelasyonu, sözü geçen karakterizasyon teknikleri ve teorik çerçeveleri kullanarak elde etmişlerdir. Perkolasyon parametrelerinin değerlerini, EIS ile değerlendirilen PİM dirençlerini ve TIMM ile gözlemlenen membran bileşenlerinin dağılımını dikkate alarak rasyonel bulmuşlardır. Metal ekstraksiyonu için membran davranışını, katı-sıvı ekstraksiyon deneyleri yoluyla denge sabitlerinin belirlenmesi ile karakterize etmişlerdir. EIS ölçümlerinin membran dirençleri ile denge sabitlerinin ilişkilendirilmesine izin verdiğini belirtmişlerdir.

Pont ve arkadaşları [82] bir polimer içerikli membran boyunca tuzluluk ve asidite içindeki yüksek klorür ortamından Cd iyonlarının taşınımını araştırmıştır. Membranı, taşıyıcı olarak Aliquat 336, plastikleştirici olarak 2-NPOE ve polimerik destek maddesi olarak CTA kullanarak hazırlamışlardır. Sulu ve membran bileşenlerinin metal akısı üzerindeki etkisini değerlendirmişlerdir. Tasarlanmış taşıma sisteminin

benzer akı değerleri ile hem yüksek tuzlu su ortamında hem de yüksek asitli ortamda Cd'nin taşınımı için etkili olduğunu belirlemişlerdir. Membrandaki taşıyıcı ve plastikleştirici içeriğinin etkisini araştırmışlar ve maksimum akı değerini  $3 \text{ mg cm}^{-2}$  taşıyıcı ve 0,3 mL 2-NPOE içeriği ile elde etmişlerdir. Elde ettikleri sonuçlar plastikleştiricinin olmamasının düşük taşıyıcı içeriği ile metal taşınımını inhibe ettiğini göstermiştir. Fakat yüksek taşıyıcı miktarını içeren membranlar ile Cd taşınımının olanaklı olduğunu belirtmişler. Bu durum, bir taşıyıcı ve metal türlerinin meydana getirdiği kompleksin taşındığı membran içi yolların oluşturulmasında taşıyıcının yeteneğini ortaya koymuştur. Son olarak bu ayırma sistemini farklı sulu örneklerden (denizsuyu ve Ni-Cd pil liçi) toksik metal kirleticilerin giderilmesinde başarılı bir şekilde uygulamışlardır.

Kebiche-Senhadji ve arkadaşları [121] PİM'lerin anyonik veya katyonik farklı türleşme formları altında sulu çözeltilerden kolaylaştırılmış taşınım ile metallerin (Cd, Pb, Zn) geri kazanımı için afinite membranlar olarak belirlendiğini belirtmişlerdir. Bu çalışmanın motivasyonunun D2EHPA ve Aliquat 336 gibi ekstraktantlar kullanarak Cd(II) durumundaki geri kazanım sürecinin verimliliğini karşılaştırmak olduğunu tespit etmişlerdir. Bu çalışmalarında taşıyıcıların sırasıyla  $\text{Cd}^{2+}$  katyonu ya da  $\text{CdCl}^{3-}$  ve  $\text{CdCl}_4^{2-}$  anyonları ile kompleksler oluşturabileceğini belirtilmiştir. 8 saat içinde elde edilen Cd(II)'nin en yüksek geri kazanım faktörünün D2EHPA için %97,5 ve Aliquat 336 için %91,8 olduğunu belirlemişlerdir. Her iki taşıyıcı ile taşıma akıları (yaklaşık  $2 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) güçlü bir şekilde farklı olmamasına rağmen metallerin karışım halinde kullanılmaları durumunda geri kazanım işleminin Aliquat 336 ile daha iyi başarıldığını bulmuşlardır. PİM'lerin çok iyi bir stabilite ve 12 kez tekrarlanmış ölçümlere karşı transmembran taşınım akısının bir sürekliliğini gösterdiğini tespit etmişlerdir.

Ulewicz ve arkadaşları [122] sabit taşıyıcı olarak imidazol azocrown türevlerini içeren doplanmış CTA membranlar hazırlamışlar ve sulu nitrat besleme fazından ( $C_{Me} = 0,001 \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 5,0$ ) Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının kolaylaştırılmış taşınımının araştırılması için uygulamışlardır. 1-5 imidazol azocrown türevlerini içeren PİM'lerin taşıma seçiciliğini  $\text{Pb(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Cd(II)}$  olarak elde etmişlerdir.

Azocrown ile doplanmış PiM boyunca metal iyonlarının taşınımı üzerinde sıyırma fazındaki HCl konsantrasyonunun etkisini incelemiştir. Zn(II), Cd(II) ve Pb(II)'nin başlangıç akılarının sıyırma fazındaki HCl konsantrasyonu ile arttığını belirlemiştir. Oysa Pb(II)/Zn(II) ve Pb(II)/Cd(II) seçicilik katsayılarının saf su için en iyisi olduğunu tespit etmişlerdir. PiM boyunca metal iyonlarının taşınımı üzerinde azocrown eter konsantrasyonunun etkisini incelemiştir. Taşınan metal iyonlarının başlangıç akılarının azocrown eterlerin hidrofil-lipofil dengesine (HLB) ve moleküler hacimlerine ( $V_x$ ) bağlı olduğunu belirlemiştir. Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının başlangıç akılarının azocrown için hidrofil-lipofil denge değerinin artışı ( $3 > 4 > 5 > 1 > 2$ ) ile azaldığını tespit etmişlerdir. En iyi seçicilik Pb(II)/Cd(II) katsayısını bileşik 3 için 46,0 olarak bulmuşlardır. Oysa bileşik 4 için en iyi seçicilik Pb(II)/Zn(II) katsayısını 17,4 olarak bulmuşlardır. Azocrown eterleri içeren PİM boyunca metal iyonlarının taşınımı üzerinde plastikleştirici (2-NPPE, 2-NPOE veya B2EHA) etkisini dahi sunmuşlardır. Pb(II), Zn(II) ve Cd(II) iyonlarının başlangıç akılarının plastikleştirici viskozitesinin azalması ( $B2EHA < 2-NPOE < 2-NPPE$ ) ile hafif arttığını tespit etmişlerdir. En yüksek başlangıç Pb(II) iyonlarının akısını ( $1,7859 \mu\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ ) 2-NPPE için bulmuşlardır. En düşük değeri ( $1,5369 \mu\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ ) ise B2EHA için gözlemlemişlerdir. Ayrıca, başlangıç akıları ve PİM'lerdeki Zn(II), Cd(II) ve Pb(II)'nin yüzde giderimi üzerinde Cu(II), Co(II) ve Ni(II) iyonlarının etkisini incelemiştir.

Ulewicz ve arkadaşları [123] iyon taşıyıcı olarak kaliks[4]crown-6 türevlerini kullanarak PİM'ler boyunca sulu nitrat besleme fazından ( $c_{Me} = 0,001$ , her biri) Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının eşmolar bir karışımının yarışmalı taşınımını araştırmıştır. Destek maddesi olarak CTA içeren PİM'ler boyunca Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) taşınımının seçicilik ve verimliliği üzerinde kaliks[4]crown-6 molekülü için grup ilişkili tipinin etkisini incelemiştir. 4 ve 5 nolu türevleri içeren PİM için taşınım seçiciliğini  $Pb(II) > Zn(II) > Cd(II)$  olarak bulmuşlardır. Oysa 3 nolu türevi içeren PİM için ise  $Pb(II) > Zn(II) \geq Cd(II)$  olarak bulmuşlardır. Pb(II)/Zn(II) ve Pb(II)/Cd(II)'nin seçicilik katsayılarının sıyırma fazdaki hidroklorik asit konsantrasyonu artışı ile birlikte azaldığını tespit etmişlerdir. Ayrıca PİM'ler boyunca iyon taşınımı üzerine plastikleştirici doğasının etkisini (2-NPPE, 2-NPOE ve



B2EHA) sunmuşlardır. Metal iyonlarının başlangıç akısının plastikleştirici viskozitesinin azalışı ile önemsiz bir şekilde B2EHA < 2-NPOE < 2-NPPE sırasına göre arttığını belirlemişlerdir. Kaliks[4]crown-6 türevlerini içeren PİM'in kararlılığını tekrarlanan deneyler ile doğrulamışlardır.

Kozłowski ve arkadaşları [124] plastikleştirici olarak 2-NPPE ve 3,7-dinonil-naftalin-1-sülfonik asit (DNNS) içeren plastikleştirilmiş CTA membranları 0,10 M sodyum nitrat içeren ve herbiri  $1,0 \times 10^{-7}$  M konsantrasyonda sulu çözeltilerden Cs-137, Sr-90 ve Co-60 izotoplarının yarışmalı taşınımı için hazırlamışlardır. Sıyırma fazı olarak 1,0 M HCl sulu bir çözelti kullanmışlardır. Taşınan metal iyonlarının seçiciliğini  $\text{Co(II)} > \text{Cs(I)} > \text{Sr(II)}$  olarak bulmuşlardır. PİM'nin optimum değerleri ile (örneğin,  $4,0 \text{ cm}^3$  başına 1,0 g CTA) 72 saat sonra Co(II), Cs(I) ve Sr(II)'nin taşınımı için geri kazanım yüzdesini sırasıyla %98, %91 ve %51 olarak tespit etmişlerdir. Membran taşınım mekanizmasını açıklamak için, PİM'lerdeki DNNS ile metal iyonları komplekslerinin difüzyonunu dahi ölçmüşlerdir.

Miguel ve arkadaşları [125] bakır taşınımı için geliştirilmiş seçilmiş bir PİM sisteminin performansı üzerindeki farklı bileşenlerin etkilerini farklı analitik teknikler vasıtasıyla değerlendirmiştir. Bakır (II) taşınım verisi, termal analiz, TIMM ve AFM'yi, farklı bileşimlerdeki PİM'lerin kimyasal ve fiziksel davranışını karakterize etmek için kullanmışlardır. Taşıyıcı olarak LIX<sup>®</sup>84-I, LIX<sup>®</sup>984 veya LIX<sup>®</sup>54-100, plastikleştirici olarak TBEP, bir katkı maddesi (etanol) ile birlikte destek maddesi olarak CTA kullanarak hazırladıkları membranlar, LIX<sup>®</sup>54-100 < LIX<sup>®</sup>984 < LIX<sup>®</sup>84-I sırasına göre bakır (II) geçirgenliklerinin artışı göstermiştir. Membran geçirgenliklerinin etanol ile LIX<sup>®</sup>84-I PİM'lerinin dökümü için sıyırma çözeltisi tarafında 2,6 misline kadar arttığını ve membran içindeki Cu(II) birikiminin katkı maddesinin miktarı ile değiştiğini gözlemlemişlerdir. PİM taşınım özelliklerinin modifikasyonlarının PİM uygulamaları için uygulanan bir Teas grafiği yardımıyla filmlerin topografik yapısı ve döküm yöntemi, membran bileşenlerinin dağılım profilleri (TIMM ile elde edilen) ve camsı geçiş sıcaklıkları ile tatmin edici bir şekilde ilişkili bulmuşlardır. Bu grafikten fenomenolojik şekilde, farklı membran bileşenleri arasındaki etkileşimi yorumlamak mümkün olmuştur. Böylece taşıyıcı

olarak LIX<sup>®</sup> reaktifleri kullanıldığında bakır taşınımı için daha verimli bir PİM sisteminin gelişiminde her birinin oynadığı rolün anlayışını geliştirmek için katkıda bulunmuştur.

N'uez ve arkadaşları [126] solvent ekstraksiyon ve PİM taşınım deneylerinde ekstraktant ve taşıyıcı olarak  $\omega$ -tiyokaprolaktam kullanarak Cu(II) ve Hg(II) karşı Au(III)'ün seçici taşınımını tartışmışlardır. Solvent ekstraksiyon deneylerini Au(III)- $\omega$ -tiyokaprolaktam ayırma sisteminde yer alan kimyasal dengenin kurulması için kloroform içinde çözündürülen ekstraktant kullanarak yürütmüşlerdir. Au(III)'ü sulu HCl çözeltilerinden organik faz içine düşük ekstraktant konsantrasyonlarında kantitatif (E(>99)) olarak ekstrakte etmişlerdir. Cu(II) ekstraksiyon kinetiklerini, her iki metalin etkili ayrışmasında Au(III) ekstraksiyonuna göre yavaş bulmuşlardır. PİM'ler tehlikeli ve pahalı reaktiflerin yüksek miktarlarının kullanımına alternatif olarak tasarlanmıştır. Çeşitli sıyırma fazlarını test etmişlerdir. 1M HCl besleme sulu faz çözeltilerinden %70 Au(III)'e kadar geri kazanılabildiği belirlemişlerdir. Cu(II) veya Hg(II)'den kaynaklanan girişimlerin CTA/2-NPOE/ $\omega$ -tiyokaprolaktam içeren bir PİM ve potasyum iyodürlü-hidroklorik asitli bir sulu sıyırma çözeltisi kullanılan yarışmalı ( $[M(II, III)]_{0, \text{besleme}} = 0,1 \text{ mM}$ ) membran taşıma deneylerinde kısa süreler için (160 dakika) ihmal edilebilir düzeyde olduğunu belirlemişlerdir. Sistemde Au(III) ve Hg(II) için membrandaki görünen difüzyon katsayılarını sırasıyla  $2,2 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  ve  $3,4 \times 10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  olarak tespit edilmiştir.

Nghiem ve arkadaşları [70] bu çalışmalarında PİM kararlılığının çok sayıda organik çözünenin yanı sıra metal iyonlarının geri kazanılması ve seçici olarak ayrılması için taşıyıcı aracılı taşınmaya olan ilginin artmasının başlıca nedenleri arasında olduğunu belirtmiştir. Bu durumun son 20 yılda literatürde bildirilen PİM araştırmalarının artan bir sayısı ile öne çıktığını ve PİM'lerin üstün performansı göz önüne alındığında PİM'lerin pratik endüstriyel uygulamalarının yakın gelecekte gerçekleşeceğini ifade etmişlerdir. PİM çalışmalarını sistematik olarak özetlemişler ve kullanılan taşıyıcıların ( bazik, asidik ve şelatlayıcı, nötral veya solvatlayıcı, ve makrosiklik ve makromoleküler ) tipine uygun şekilde açıklamışlardır. Çalışmada PİM'lerin taşınım hızı, seçicilik ve kararlılık kontrolü gibi çeşitli faktörleri gözden geçirmişlerdir. Çoğu

yazarlar tarafından gözlemlenen taşınım olaylarının besleme ve sıyırma fazları oluşturan sulu çözeltilerinin kimyasının yanı sıra hedef çözünenlerin fizikokimyasal özellikleri ve membran karakteristikleri ile ilgili olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca PİM'lerdeki arayüzeysel taşınım mekanizmalarının DSM'lerde olanlara benzer olduğu düşünülürken, onların geçirgenlik ve seçiciliğini yöneten yığın difüzyon mekanizmalarının daha iyi anlaşılması gerektiğini öne çıkarmışlardır. Bu yorumları PİM literatüründe yaygın kullanılan iki matematiksel modelleme yaklaşımını belirginleştirmiştir. Bu yaklaşımlardan birinin sadece kararlı-durum koşulları altında geçerli analitik çözümlerin elde edilmesine müsaade eden varsayımlar kümesini kullandığını, diğerinin ise ilk taşıma durum esnasında membranda hedef türlerin birikimini dikkate aldığını ve bu yüzden istikrarlı olmayan durum koşulları altında dahi uygulanabilir olduğunu açıklamıştır. Arayüzeysel kompleks reaksiyon kinetikleri yavaş olduğunda ikincisinin temel alınması gerektiğini belirtmişlerdir. Daha çok kompleks matematiği içerir ve sayısal tekniklerin uygulamasını gerektirir. Bu çalışmalarında yer alan çalışmalar pratik ölçekte çeşitli uygulamalar için PİM'lerin potansiyelini vurgulamıştır. Sundukları tartışmalar aynı zamanda gerçekleştirilebilir PİM'lerin bu tür pratik uygulamalarından önce daha fazla temel araştırma için bir gereksimin olduğunu vurgulamıştır. Bu durumun küçük organik bileşikler için özellikle önemli olduğunu belirtmişler. Çünkü bugüne kadar bu bileşiklerin ekstraksiyonunu ve taşınımını içeren bilimsel araştırmalar sınırlı kalmıştır. Küçük organik bileşiklerin taşınım mekanizmalarının çok az anlaşıldığını ve metal iyonlarının taşınımı ile gözlemlenen mekanizmalardan daha kompleks olması muhtemel olduğunu ifade etmişlerdir.

Kusumocahyo ve arkadaşları [127] bir taşıyıcı olarak N,N,N',N'-tetraoktil-3-oksapentandiamit (TODGA), bir solvent olarak 2-NPOE ve bir polimer matris olarak CTA içeren bir PİM boyunca seryum (III) iyonlarının kolaylaştırılmış taşınım mekanizmasını çalışmıştır. PİM'deki kütle taşınım olaylarını değerlendirmek amacıyla bir matematiksel modeli Fick'in 1. kanunundan ve ekstraksiyon ve madde dengesi denklemlerinden türetmişlerdir. Difüzyon katsayısı gibi taşınım parametrelerinin değerlerini belirlemek için yöntemler tanımlamışlar ve deneysel koşul üzerinde akının bağımlılığını hesaplamışlardır. Modelin PİM kullanarak düşük

seviyeli radyoaktif atıksuyun konsantrasyon sürecini analiz ve optimize etmek için bir tasarım aracı olarak çok kullanışlı olduğunu belirtmişler.

Kozłowski [128] taşıyıcı olarak organofosfor asitleri kullanarak sürekli bir ekstraksiyon-geri ekstraksiyon sisteminde Pb(II), Cd(II) ve Zn(II)'nin taşınması için aktive kompozit membranların (ACM) ve PİM'lerin uygulamasını incelemiştir. İyon taşıyıcıları (D2EHPA, Cyanex 301 ve Cyanex 302), bir plastikleştirici olarak 2-NPPE ve bir destek maddesi olarak CTA içeren PİM'lerde birleştirmiştir. Plastikleşmiş CTA içine taşıyıcı maddenin fiziksel immobilizasyonu ile PİM ve ara yüzey polimerizasyon yoluyla ACM hazırlamıştır. ACM'nin poliamid üst tabakası ara yüzey polimerizasyon işlemi sırasında polimer ağına organofosfor asitleri yakalayarak hareketsizleştirmiştir. ACM ve PİM'ler boyunca Pb(II), Cd(II) ve Zn(II)'nin taşınımını belirlemiştir. Yüksek derecede selektif Pb(II) ayırımını, Cyanex 301 içeren ACM sisteminde elde etmiştir; fakat işlemin taşıma hızı PİM sistemi için daha yüksek olmuştur. ACM'nin PİM'den çok daha yüksek bir stabiliteye sahip olduğunu bulmuştur. Hidrometallürjik sulu atıklardan Zn(II) ya da Pb(II)'nin geri kazanımı için membran bazlı bir prosesi önermiştir.

Gardner ve arkadaşları [39] anyonlarının kolaylaştırılmış membran taşınımı için yeni PİM taşıyıcılarını geçiş metal iyonlarını ( $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ) koordine eden bis(piridilmetil)amin bileşiklerinden hazırlamıştır. Taşıyıcılardan biri dört bis(piridilmetil)amin'e bağlı bir resorkinolaren'e dayandırılmıştır. Bu taşıyıcıları halojenürler ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ) ve oksoanyonlar ( $SO_4^{2-}$ ,  $SeO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$  ve  $ReO_4^-$ ) arasındaki yarışmalı taşınımı incelemek için CTA tabanlı PİM'ler içine yerleştirmişlerdir. Birkaç bileşiği (tris (2-butoksietil) fosfat, dibutil ftalat ve etilbenzoat, etil fatalil etil glikolat ve benzoik asit 2-etoksietil ester) metal-taşıyıcı komplekslerinin çözünürlüğünü sağlamak için membranlarda plastikleştiriciler olarak kullanmışlardır. Ayırımı antiport anyonlar varlığında ve olmadan gerçekleştirmişlerdir. Oksoanyonlarının geçirgenliklerinin bir antiport çözelti olarak 0,05 M KCl kullanımı ile arttığını tespit etmişlerdir. Bazı durumlarda,  $Cl^-$ 'nin olağan Hoffmeister tabanlı seçiciliklere aykırı olarak  $F^-$ ,  $Br^-$  ve  $I^-$  karşı seçici olarak taşındığı belirlenmiştir.  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  ve  $SeO_4^{2-}$  karşı mükemmel  $ReO_4^-$  taşınımını belirli

sistemler için gözlemlemişlerdir.  $\text{ReO}_4^-/\text{NO}_3^-$  için seçici geçirgenliği, plastikleştirici olarak etil fatalil etil glikolat, taşıyıcı olarak çinko kompleksi ve 0,05 M KCl antiport çözeltisi kullanarak bir PİM için 312 olarak belirlemişlerdir.

Gyves ve arkadaşları [129] klorür ve sülfat ortamındaki bakır (II)'nin PİM taşınımını, CTA (destek), tris (2-n-butoksietil) fosfat (plastikleştirici), LIX® 84-I (taşıyıcı) ve etanol (katkı maddesi) kullanarak çalışmışlardır. Sulu fazlarda (pH, anyon türü ve tampon konsantrasyonu) ve membran bileşimlerinde (ekstraktant ve plastikleştirici konsantrasyonları) bir optimizasyon çalışması gerçekleştirmişler ve sistemin verimlilik faktörlerini (geçirgenlik, seçicilik ve kararlılık) değerlendirmişler. Döküm çözelti içindeki katkı maddesinin eklenmesi ile membrandaki metal birikimindeki azalışın ve metal iyon akısındaki gelişimin yanı sıra membran stabilitesinde bir artış dahi elde etmişlerdir. Sülfat ortamında sistem için bir taşınım modeli önermişlerdir. Sulu ve organik direnç değerlerini (sırasıyla  $\Delta a = 104,7$  ve  $\Delta o = 108,0 \text{ sm}^{-1}$ ), membran fazındaki Cu(II)-taşıyıcı kompleksinin gerçek organik difüzyon katsayısını ve membran difüzyon katsayısını (sırasıyla  $D_{b,o} = 10^{-13}$  ve  $D_o = 10^{-12,2} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ), hesaplamışlardır. Bir taşıyıcı-difüzyon mekanizmasını iyon taşınımı için esas sorumlu unsur olarak varsaymışlar ve koşullu ekstraksiyon sabiti değerini ( $\log K'_{\text{eks}} = -5,6$ ) katı-sıvı ekstraksiyon deneyleri ile bağımsız bir formda belirlemişlerdir. Cu(II)'nin Zn(II) ve Fe(III)'den yüksek ölçüde seçici ayrımını dahi başarmışlardır.

Kusumocahyoa ve arkadaşları [130] bir taşıyıcı olarak TODGA veya oktil(fenil)-N,N-diizobutylkarbamoylmetilfosfin oksit (CMPO), bir solvent olarak 2-NPOE ve bir polimer matris olarak CTA içeren bir PİM geliştirmiştir. Hazırladıkları PİM'i kullanarak seryum (III) iyonlarının kolaylaştırılmış taşınımını deneysel olarak araştırmışlardır. Mevcut PİM'lerin besleme fazından sıyırma fazına seryum (III) iyonlarının taşınımı için çok etkili olduğunu görmüşlerdir. Taşınım hızının solvent/polimer oranı, çalışma sıcaklığı, membran kalınlığı, taşıyıcı konsantrasyonu ve besleme konsantrasyonu gibi deneysel koşullar ile kuvvetli bir şekilde etkilendiğini tespit etmişlerdir. Elde ettikleri deney sonuçları taşınımın membrandaki iyon-taşıyıcı kompleksinin difüzyonu ile kontrol edildiğini göstermiştir.

Gardner ve arkadaşları [131] yeni selüloz bazlı PİM'lerin bir dizisini hazırlamışlar ve CTA ile imal edilen PİM'lerin özellikleri ile karşılaştırmışlardır. Selüloz türevleri (selüloz asetat propionat (CAP), hem yüksek hem de düşük bütiril içerik içeren selüloz asetat butirat (CAB) ve selüloz tributirat (CTB)) çalışmada ele alınmıştır. PİM'leri bir metal katyonu taşıyıcısı olarak bis-tert-butilsikloheksan-18-crown-6, kullanarak hazırlamışlardır. Polimer tipine bağlı olarak iyon geçirgenliğindeki farklılıkları,  $K^+$  akısı takip edilerek araştırmışlardır.  $K^+$  akısının polimer yan zincirlerinin artan büyüklüğü ile azaldığını belirlemişlerdir. Asidik ve alkalın koşullar altında hidroliz için değişken PİM'lerin direnci tespit edilmiştir. Polimer alkil zincirinin uzunluğunun polimer  $\beta$ -glikosidik bağların hidrolitik bölünmesi lehinde pH koşulları altında PİM dayanıklılığı ile doğru orantılı olduğunu bulmuşlardır.

Kozłowski ve arkadaşları [38] bu çalışmalarını ile metal iyonlarının uzaklaştırılması için PİM'lerin uygulamasına kısa bir bakış sağlamıştır. PİM'ler boyunca taşınım ile atık sulardan eser radyonüklidlerin (örneğin  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  ve  $^{60}\text{Co}$ ) yanısıra asidik klorürlü sulu çözeltilerden toksik metal iyonlarının (örneğin, Cr(VI), Cd(II), Zn(II)) seçici olarak giderilmesini araştırmışlardır. Taşıyıcıları (örneğin dibenzo-21-crown-7, tertbütül-dibenzo-21-crown-7 ve metal katyonları için dinonilnaftalinsulfonik asitin yanısıra anyonik metal türleri için tri-n-oktilamin), plastikleştirici olarak 2-NPPE ve destek maddesi olarak CTA'dan oluşan PİM'lerin içine dâhil etmişlerdir. PİM'ler boyunca çinko (II) ve kadmiyum (II) klorür komplekslerine karşı krom (VI)'nın seçici taşınımını gözlemlemişlerdir. Taşıyıcı olarak dinonilnaftalinsulfonik asitin bir karışımını ve dibenzo-21-crown-7 içeren PİM'ler boyunca  $\text{NaNO}_3$ 'lü sulu çözeltilerden eser radyonüklid iyonlarının (örneğin  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  ve  $^{60}\text{Co}$ ) yarışmalı taşınımının Cs(I)>Sr(II)>Co(II) seçicilik sırasını sağladığını tespit etmişlerdir.

## **BÖLÜM 3. MATERYAL VE YÖNTEM**

### **3.1. Kimyasallar**

Bu tez çalışması kapsamında kullanılan kimyasal maddeler ve solventler deneysel süreçlere bağlı olarak sınıflandırılmıştır.

#### **3.1.1. İmidazolyum bromür tuzunun sentezinde kullanılan kimyasallar**

Simetrik oda sıcaklığı iyonik sıvıların (OSİS) sentezinde çıkış maddesi olarak kullanılan 1H-imidazol ve alkil halojenür olarak kullanılan bütül bromür, heksil bromür, oktil bromür ve desil bromür kimyasalları Alfa Aesar Inc. (Germany) ve Merck. Inc. (Germany) firmalarından temin edilmiştir. Sentez çalışmalarında çözücü olarak kullanılan hekzan, dimetil formamid ve dikolorometan kimyasalları ise Merck. Inc. (Germany)'den temin edilmiş ve doğrudan kullanılmıştır.

#### **3.1.2. Solvent ekstraksiyon deneylerinde kullanılan kimyasallar**

Sentezlenen simetrik imidazolyum bromür tuzlarının PİİM deneylerindeki optimum performansını belirlemek için sıvı-sıvı solvent ekstraksiyon yöntemi ile besleme ve sıyırma faz parametreleri optimize edilmiştir. Bu kapsamda çözücü olarak kloroform, asit olarak; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, HNO<sub>3</sub>, sıyırma çözeltisi olarak; NaOH, KOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>, stok metal çözeltileri olarak; Cr(VI), Co(II), Ni(II), Fe(III), Zn(II), Cd(II) ve Cu(II)'nin 1000±5 ppm'lik AAS standart çözeltileri Merck. Inc. (Germany)'den temin edilmiş ve doğrudan kullanılmıştır.

### 3.1.3. PİİM'lerin hazırlanmasında kullanılan kimyasallar

PİİM'lerin hazırlanmasında ekstraktant veya taşıyıcı, baz polimer, çözücü ve plastikleştirici olmak üzere 4 farklı kimyasal kullanılmıştır. Taşıyıcı olarak ilk kez sentezlenen simetrik imidazolyum bromür tuzları kullanılmıştır. Baz polimer olarak; poli(vinil klorür) (PVC) (low molecular weight,  $M_w \sim 43,000$ - $M_n \sim 22,000$ ,  $M_w \sim 62,000$ - $M_n \sim 35,000$ ,  $M_w \sim 80,000$ - $M_n \sim 47,000$  ve high molecular weight) ve poli(viniliden florür-ko-heksafloropropilen) (PVDF-HFP) ( $M_w \sim 400,000$ - $M_n \sim 130,000$  ve  $M_w \sim 455,000$ - $M_n \sim 110,000$ ), çözücü olarak; aseton ve tetrahidrofuran (THF), plastikleştirici olarak; 2-nitrofenil pentil eter (2-NPPE), tri(2-etilheksil)fosfat (T2EHP), 2-nitrofenil oktil eter (2-NPOE) ve bis(2-etilheksil)adipat (B2EHA) Sigma Aldrich (Germany)'den temin edilmiş ve doğrudan kullanılmıştır.

## 3.2. Sulu Çözeltilerin Hazırlanması

### 3.2.1. Besleme çözeltisinin hazırlanması

Taşınım deneylerinde kullanılan asidik besleme çözeltilerini hazırlamak için 1000 mL'lik balon jodelere bir miktar ultra saf su konularak üzerlerine mikropipetler vasıtasıyla belirlenen konsantrasyon değerini sağlayacak hacimde  $1000 \pm 5$  mg/L'lik standart Cr(VI) çözeltilerinden ilave edildi ve üzerine belirlenen asidik şartları sağlayacak hacimde derişik  $H_2SO_4$  ilave edilmiştir. Balon jodelerin geri kalan kısımları ise ultra saf su ile 1000 mL'ye tamamlanmıştır.

Çoklu metal iyonlarını içeren besleme çözeltisini hazırlamak için 1000 mL'lik balon jodelere bir miktar ultra saf su konularak üzerlerine mikropipetler vasıtasıyla belirlenen metal konsantrasyon değerini sağlayacak hacimde  $1000 \pm 5$  mg/L'lik Cr(VI), Co(II), Ni(II), Fe(III), Zn(II), Cd(II), Cu(II) standart çözeltilerden ilave edildi ve üzerine belirlenen asidik şartları sağlayacak hacimde derişik  $H_2SO_4$  ilave edilmiştir. Balon jodenin geri kalan kısmı ise ultra saf su ile 1000 mL'ye tamamlanmıştır.

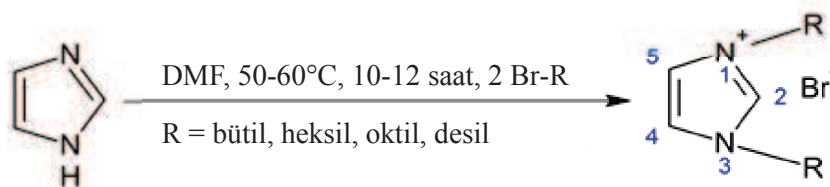


### 3.2.2. Sıyırma çözeltilisinin hazırlanması

Sıyırma çözeltilisini hazırlamak için belirlenen miktarlarda NaOH alınarak hassas bir terazide tartım yapılmış ve 1000 mL'lik balon jöjeye ilave edilmiştir. İlave edilen kimyasal ultra saf su içinde çözündürülerek balon jöjenin kalan kısmı ultra saf su ile 1000 mL'ye tamamlanmıştır.

### 3.3. Simetrik İmidazol Türevlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

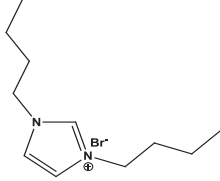
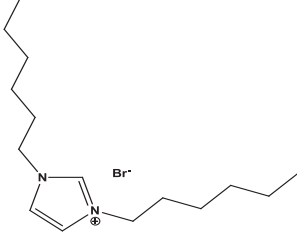
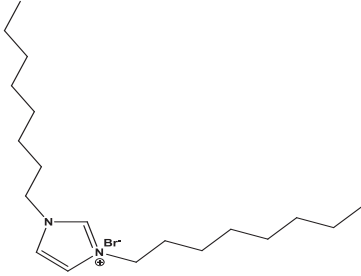
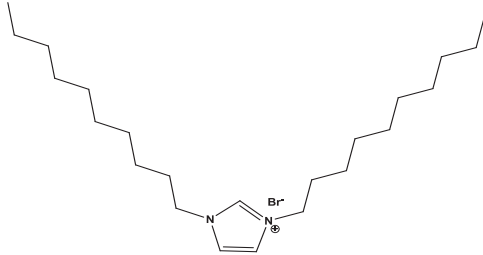
100 mL'lik bir şlenk tüpünde 50 mL N-N'-dimetil formamid (DMF) içinde 0,5 mol imidazol çözüldü. İmidazolyum çözeltilisi sıcaklık 50 °C'de sabit tutularak 30 dakika boyunca karıştırıldı. Reaksiyon karışımı üzerine alkil bromürün sitokiyometrik oranında 1,0 mol (2 eşdeğer) alkil bromür yavaş yavaş eklendi. Sıcaklık 60 °C'ye yükseltilerek reaksiyon karışımı 10-12 saat boyunca hem ısıtma hem de karıştırma işlemine tabi tutuldu. Bu süre sonunda reaksiyon karışımının sıcaklığı oda sıcaklığına düşürüldü ve ilave edilen çözücünün fazlası vakum işlemi ile uzaklaştırıldı. Geriye kalan reaksiyon karışımı diklorometan ile mümkün olan en az çözücü kullanılarak ve hafifçe ısıtılarak çözüldü. Daha sonra üzerine karışımın 2-3 katı (15-20 mL) kadar hekzan ilave edilerek karıştırıldı ve yıkandı. Reaksiyon karışımı dinlendirilerek çökmesi sağlandı. Aynı işlem hekzan fazı 2-3 defa yenilenerek tekrarlandı. Elde edilen tuzun verimi İnce Tabaka Kromatografisi (TLC) ile doğrulandı. Sonra vakum yardımıyla çözücü artıkları hafif ısıtılarak uzaklaştırıldı. Simetrik imidazol türevlerine ait sentez reaksiyonu Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Simetrik N-N'-dialkil imidazolyum bromür tuzlarının sentezi

Sentezlenen simetrik imidazolyum bromür tuzlarının özellikleri ve onlar için belirlenmiş kodlar Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Sentezlenen simetrik imidazol türevlerinin kodları ve özellikleri

KOD	Molekül yapısı	Sistemantik isim	Özellikler
İM1		1,3-dibütül-1H- imidazol-3-yum bromür	<u>Kimyasal formül</u> $C_{11}H_{21}BrN_2$ <u>Molekül ağırlığı</u> 261,202
İM2		1,3-diheksil-1H- imidazol-3-yum bromür	<u>Kimyasal formül</u> $C_{15}H_{29}BrN_2$ <u>Molekül ağırlığı</u> 317,308
İM3		1,3-dioktil-1H- imidazol-3-yum bromür	<u>Kimyasal formül</u> $C_{19}H_{37}BrN_2$ <u>Molekül ağırlığı</u> 373,414
İM4		1,3-didesil-1H- imidazol-3-yum bromür	<u>Kimyasal formül</u> $C_{23}H_{45}BrN_2$ <u>Molekül ağırlığı</u> 429,521

Bu çalışmada, sentezlenen 1,3-dibütül-1H-imidazol-3-yum bromür tuzu için İM1, 1,3-diheksil-1H-imidazol-3-yum bromür tuzu için İM2, 1,3-dioktil-1H-imidazol-3-yum bromür tuzu için İM3 ve 1,3-didesil-1H-imidazol-3-yum bromür tuzu için İM4 kodlaması yapılmıştır. Sentezlenen tüm simetrik imidazolyum bromür tuzlarının moleküler karakterizasyonu  $^1H$  NMR ve  $^{13}C$  NMR (Agilent 600 MHz) spektrometreleri ile yapıldı.

### 3.4. Ekstraktantların Fizikokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi

Bu çalışma kapsamında sentezlenen simetrik imidazolyum bromür tuzlarının kırılma indisi, iletkenlik, yoğunluk, spesifik hacim ve viskozite gibi fizikokimyasal özellikleri aydınlatılmıştır. İmidazolyum tuzlarının kırılma indisi değerleri Selectra marka dijital abbe refraktometre cihazı kullanılarak ölçülmüştür. İletkenlik değerleri Mettler Toledo Seven Go Easy marka ve modele sahip cihaz kullanılarak ölçülmüştür. Yoğunluk değerleri ayarlı piknometre kullanılarak ölçülmüştür. Viskozite değerleri ise AND SV-10 marka ve modele sahip dijital viskozimetre cihazı kullanılarak ölçülmüştür.

### 3.5. Ekstraktantların Metal Ekstraksiyon Özelliklerinin Belirlenmesi

Bu çalışma sentezlenen simetrik imidazolyum bromür tuzlarının taşıyıcı olarak PİİM içerisinde kullanılmadan önce Cr(VI) taşınımına en uygun ortam parametrelerinin belirlenmesi için gerçekleştirilmiştir. Bu yüzden her bir sulu metal çözeltisi sistemine karşı ekstraksiyon ve geri ekstraksiyon optimum değerleri belirlenmiştir. Simetrik imidazolyum bromür tuzları organik kısımlarının (imidazol halkası) azot (N) atomu içermesinden dolayı katyonik bir yapıdadır. Bu yüzden bu tuzların anyonik Cr(VI) iyonlarına karşı bir afinitelerinin olacağı düşünülmektedir. Bu amaçla Cr(VI) ekstraksiyon kabiliyetlerinin yanı sıra besleme ve sıyırma parametrelerinin belirlenmesinde solvent ekstraksiyon çalışmaları yapılmıştır.

Sıvı-sıvı solvent ekstraksiyon deneyleri organik faz içerisinde çözüdürülmüş simetrik imidazolyum bromür tuzları ile mineral asidi ve Cr(VI) içeren sulu çözeltilerin birbirleri ile belirli hacimlerde karıştırılması ile gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda belirli hacimlerde (4 mL) kloroform içerisinde çözüdürülmüş simetrik imidazolyum bromür tuzlarının çözeltisi ve Cr(VI) içeren sulu çözelti ağzı kapalı bir cam şişe içerisine konulmuştur ve manyetik karıştırıcı üzerinde 3 dakika boyunca 1200 rpm'de karıştırılmıştır. Bir süre fazların birbirleri içerisinde dağılması sağlanmış ve daha sonra faz ayrışması beklenmiştir. Sulu fazdan alınan numuneler belirli oranda 0,1 M HNO<sub>3</sub> ile seyreltilmiş ve kantitatif metal analizi ICP-MS ile

gerçekleştirilmiştir. Benzer bir yöntem organik faza ekstrakte olan Cr(VI) türlerinin sulu faza sıyırılması işlemlerinde uygulanmıştır. Bu çalışma kapsamında asit türü olarak H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl ve HNO<sub>3</sub>, sıyırma çözeltilisi olarak; NaOH, KOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve NH<sub>3</sub> kullanıldı. Ayrıca besleme ve sıyırma fazlarının optimize edilmesi için belirlenen optimum parametrelerin konsantrasyon çalışmaları yapılmıştır. Optimum H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonunu belirlemek için çalışmalar 0,001-1 mol/L konsantrasyon aralığında gerçekleştirilmiştir. Optimum NH<sub>3</sub> konsantrasyonunu belirlemek için çalışmalar 0,01-2 mol/L konsantrasyon aralığında gerçekleştirilmiştir.

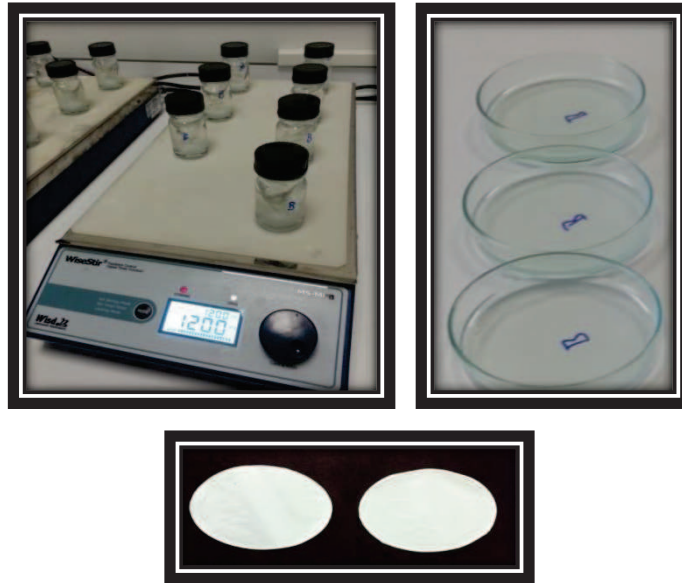
### 3.6. PİİM'lerin Hazırlanması

Solvent ekstraksiyon çalışmalarından elde edilen veriler ışığında görülmüştür ki simetrik imidazolyum bromür tuzlarının hem ekstraksiyon kapasiteleri yüksek hem de ekstraksiyon süreçleri stabildir. Bu özelliklerinden dolayı simetrik imidazolyum tuzlarının PİİM'de kullanılması uygun bulunmuştur. Bu nedenle poli(vinil klorür) (PVC) ve poli(viniliden florür-ko-heksafloropropilen) (PVDF-HFP) bazlı PİİM'lerin hazırlanmasında bütil, heksil, oktil ve desil düz alkil zincir gruplarını içeren simetrik imidazolyum bromür tuzları ekstraktant olarak kullanılmıştır.

PİM'ler polimer, plastikleştirici ve ekstraktanttan oluşan bir membran türü olarak bilinmektedir. PİM'lerde kullanılan ekstraktant ve diğer kimyasalların iletkenlikleri olmadığı veya çok az olduğundan dolayı iletken değildirler. Ancak bu çalışma kapsamında üretilen membran simetrik imidazolyum bromür tuzlarının bir PİM bileşeni olarak kullanılması ile iletken bir özellik kazanacağından dolayı polimer içerikli iyonik membran (PİİM) olarak adlandırılmıştır.

PİİM bileşenleri yüzde ağırlık olarak bir araya getirilerek polimer çözeltilisi hazırlanmıştır. Çalışmalar kapsamında belirlenen kütlelerde polimer destek maddesi (PVC veya PVDF-HFP) 30 mL'lik ağzı kapaklı cam bir tüp içerisine konuldu, üzerine 20 mL polimer çözücüsü (PVC için THF, PVDF-HFP için aseton) eklendi ve oda sıcaklığında polimer tamamen çözünene kadar manyetik karıştırıcı üzerinde 1 saat 1200 rpm'de karıştırıldı. Çözünen ve homojenize hale gelen polimer çözeltilisi

üzerine belirlenen miktarlarda plastikleştirici (2-NPOE, 2-NPPE, T2HEP, B2EHA) eklenerek yarım saat 1200 rpm’de karıştırıldı. Daha sonra belirlenen miktarlarda ekstraktant (İM1, İM2, İM3, İM4) ilave edilerek yarım saat daha 1200 rpm’de karıştırılmıştır. Yeterli düzeyde homojenize edilen polimer çözeltisi düz yüzeye yerleştirilen petri kaplarına dikkatlice dökülmüştür. Hazırlanan homojen membran karışımından organik çözücünün tamamen uzaklaşması için petri kaplarının ağzı süzgeç kağıdı ile kapatılmış ve bir gece 30°C’ye ayarlanmış etüv içerisinde bekletilmiştir. Petri kabının tabanında ince bir film haline gelen PİİM üzerine buzlu su dökülerek membranın zarar görmeden ve kolaylıkla cam yüzeyden sıyırılması sağlanmıştır. PİİM hazırlama süreçlerine ait şematik gösterim Şekil 3.2’de verilmiştir. PİİM birkaç kere ultra saf su ile yıkanarak safsızlıklardan arındırıldı. Membran daha sonra hazırlanan 0,1 M HCl çözeltisi içerisinde 24 saat bekletildi ve birkaç kere ultra saf su ile yıkanarak işleme hazır hale getirildi. Bu kapsamda membranın daha verimli bir ekstraksiyon gerçekleştirmesi için protonlanması sağlanmıştır.

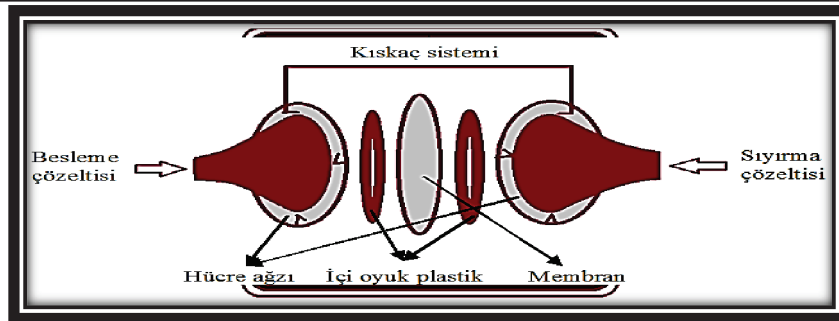
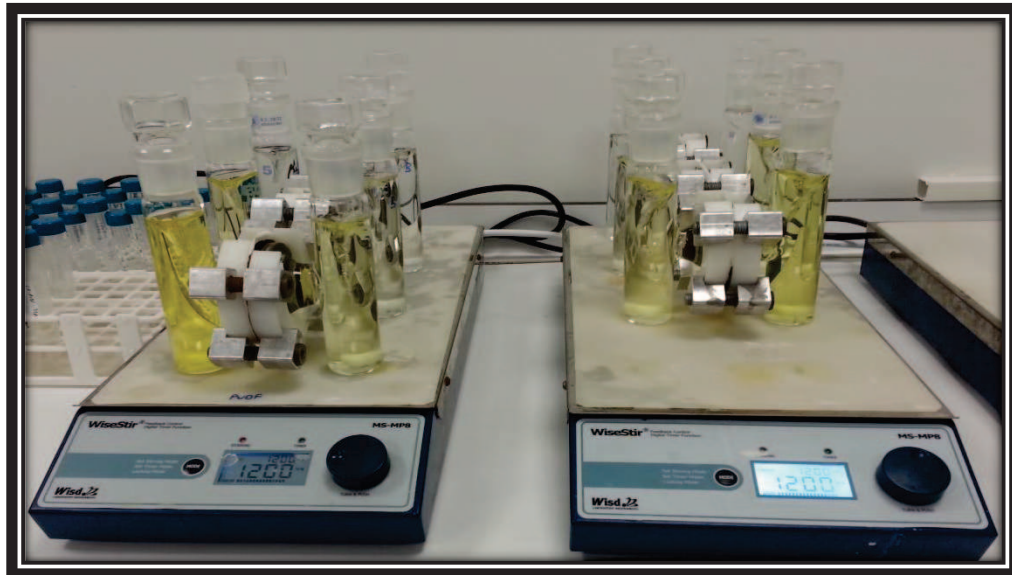


Şekil 3.2. PİİM hazırlama süreçlerinin şematik gösterimi

### 3.7. PİİM Çalışmaları için Tasarlanan Deneysel Düzenek

Deneysel çalışmaların tamamında kullanılan düzenek iki yarı hücrenin arasına önce içi oyuk esnek bir plastik sonra PİİM ve daha sonra içi oyuk ikinci bir plastik

yerleştirilerek bir bütün haline getirildi. Düzenek fiziksel geçişlerden izole edilmesi için en son geçiş hattı karşılıklı gelecek şekilde 4 adet kısıkaç ile sıkıştırılmıştır. Deneysel çalışmalarda aşağıdaki Şekil 3.3’de gösterilen deneysel düzenek kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda hücrelerden biri besleme diğeri ise sıyırma çözeltisi içerecek şekilde kullanıma hazır hale getirilmiştir. Deneysel düzeneğe yerleştirilen membran iki hücrede de bulunan sulu çözeltiler ile temas halindedir. Numune alımını ve pH kontrolünü kolaylıkla yapabilmek için her iki cam hücre içinde cam kapaklar yapılmıştır. Besleme ve sıyırma çözeltilerinin homojen karışımları ve etkin bir teması için her iki hücrede uygun boyutlarda balıklar atılarak çoklu manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.



Şekil 3.3. PİM taşınımına ait deney düzenekleri ve tasarımı

Numune alma ve ölçme işlemleri 2’şer saat aralıklarla 8 saat boyunca tekrarlanmıştır. Kantitatif analizlerin tamamı Agilent 7700 model indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektroskopisi (ICP-MS) ile gerçekleştirilmiştir.

### 3.8. Taşınım Çalışmaları

Hazırlanan membranlar bir gece boyunca 0,1 M HCl asit çözeltisi içerisinde bekletildi. Asit çözeltisinde bekletilen membranlar ultra saf su ile temizlenerek iki yarı hücrenin arasına dikkatli bir şekilde yerleştirildi. Daha sonra hazırlanan besleme ve sıyırma çözeltileri sırasıyla ekstraksiyon hücresinin sol ve sağ bölmesine ilave edildi. Hücrelere uygun boyutlarda balık konularak düzenek manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirildi. Manyetik karıştırıcının devir sayısı 1200 rpm'e ayarlandı. En son aşamada cihaz çalıştırılarak deney düzeneği aktif hale getirilmiştir.

Her iki saatte bir besleme ve sıyırma fazlarından örnek alınarak ICP-MS cihazında kantitatif ölçümler gerçekleştirilmiştir. Numune alma ve ölçüm işlemleri 2, 4, 6 ve 8. saatte yapılarak deneyler sonlandırılmıştır. Çalışma sonunda besleme ve sıyırma çözeltileri bir atık kutusuna aktarıldı. Deney düzenekleri bir sonraki çalışmada kullanılmak üzere musluk suyu ve ardından saf su ile iyice yıkandı ve kurutuldu.

### 3.9. PİİM'lerin Yüzey Karakterizasyonu

Membran bileşimindeki polimer, plastikleştirici ve taşıyıcının (ekstraktant) homojen dağılımı taşınım verimliliğini belirleyen çok önemli bir unsurdur. Bu yüzden membran yapısının farklı bileşimlerde karakterize edilmesi çok önemlidir. Çalışmada metal içeren besleme ve metal içermeyen sıyırma çözeltilerinin kimyasal bileşimleri solvent ekstraksiyon deneyleri ile belirlenmiştir. Sabit besleme faz bileşimine karşı en yüksek taşınım parametrelerine hangi PİİM bileşimi ile ulaşılacağını belirlemek amacı ile PVC ve PVDF-HFP bazlı hazırlanan membranların temel bileşim özellikleri (plastikleştirici kütlesi, plastikleştirici türü, imidazolyum tuzu kütlesi, polimer kütlesi, polimer ortalama mol kütlesi) değiştirilerek farklı bileşimlerde PİİM'ler hazırlanmıştır. Daha sonra yapılan taşınım çalışmaları sonucunda her bir simetrik imidazolyum bromür tuzu için optimum PİİM bileşimi tespit edildi. Tespit edilen optimum membranların yüzey karakterizasyon çalışmaları Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) cihazı ile yapılmıştır. Ayrıca membranların temas açısı ölçümleri optimum PİİM'ler üzerinde

gerçekleştirilmiştir. Bütün yüzey karakterizasyon ölçümleri deneysel çalışma öncesi ve sonrası yapılarak karşılaştırmalı bir değerlendirme gerçekleştirilmiştir.

### **3.10. Simetrik İMBr Tuzlarının $^1\text{H}$ NMR ve $^{13}\text{C}$ NMR ile Kalitatif Analizi**

Sentezlenen simetrik imidazol türevlerinin yapısal olarak aydınlatılması için Agilent 600 MHz marka model Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi cihazı ile kalitatif analizleri yapılmıştır. NMR ölçümleri NHC türevi iyonik sıvıların  $\text{CDCl}_3$ 'te çözünmesinden dolayı  $\text{CDCl}_3$  (kloroform-d) çözücüsü ve TMS (tetra metil silan) iç standartı kullanılarak yapıldı.



## BÖLÜM 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu çalışma kapsamında İM1, İM2, İM3 ve İM4 olarak kodlanan simetrik imidazolyum bromür (SİM) tuzları ilk kez sentezlenmiştir. Sentezlenen bu tuz yapılarının aydınlatılması için  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}$  NMR ile moleküler karakterizasyonu yapılmıştır. Ayrıca bu iyonik tuzların kırılma indisi, iletkenlik, yoğunluk, spesifik hacim ve viskozite gibi fiziksel özellikleri de aydınlatılmıştır. Sentezlenen SİM tuzlarının metal ekstraksiyon afiniteleri belirlendi. Bu kapsamda ekstraksiyona ve sıyırmaya etki eden parametreler (asit türü, asit derişimi, sıyırma çözeltisi türü, sıyırma ajanı derişimi) deneysel olarak çalışıldı. Bu çalışmalar sonucunda elde edilen optimum ekstraksiyon ve sıyırma verileri Cr(VI) taşınım deneylerinde değerlendirilerek farklı bileşimlerde hazırlanan PVC ve PVDF-HFP bazlı PİİM'lerin optimum bileşimleri belirlendi. Optimum bileşimleri belirlemek için taşınım etki eden parametreler (ekstraktant miktarı, PİİM kalınlığı, plastikleştirici miktarı, plastikleştirici türü ve polimer ortalama molekül ağırlığı (Mw)) deneysel olarak çalışıldı. Elde edilen optimum bileşimler kapsamında hazırlanan PVC ve PVDF-HFP bazlı PİİM'ler farklı konsantrasyonlarda Cr(VI) ve çoklu metal içeren besleme çözeltilerinin taşınım deneylerinde kullanılmıştır. Bu kapsamda Cr(VI) konsantrasyonunun ve çoklu metal içeriğinin etkisi belirlendi. Ayrıca optimum membranların yeniden kullanılabilirlik ölçümleri ile kararlılıkları değerlendirildi. Literatürün dışında gerçekleştirilen bir deneysel çalışma olarak İM4 içeren PVDF-HFP bazlı optimum PİİM'in farklı bekletme ortamlarındaki (açık hava, ultra saf su ve HCl çözelti ortamı) verimlilik çalışmaları yapılmıştır. Yapılan bütün bu çalışmaların sonunda optimum PİİM'lerin SEM, AFM ve temas açısı ölçümleri ile taşınım öncesi ve sonrası için yüzey karakterizasyonu belirlenmiştir. Bütün çalışmalar oda sıcaklığında ve üç kere tekrarlanarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen verilerin tamamı üç kere tekrarlanarak yapılan deney sonuçlarının ortalama değerleridir.

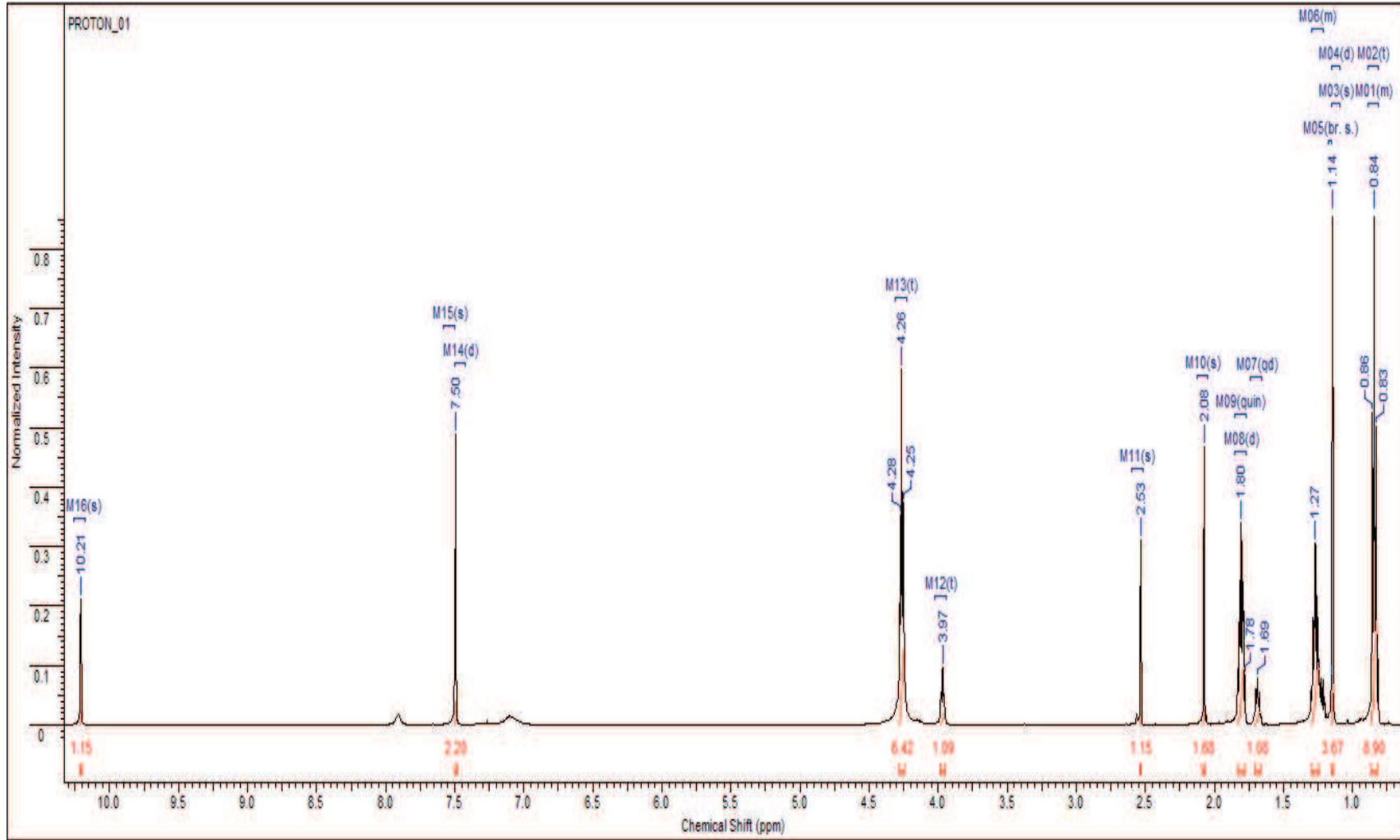
#### 4.1. Simetrik İmidazolyum Bromür Tuzlarının Karakterizasyonu

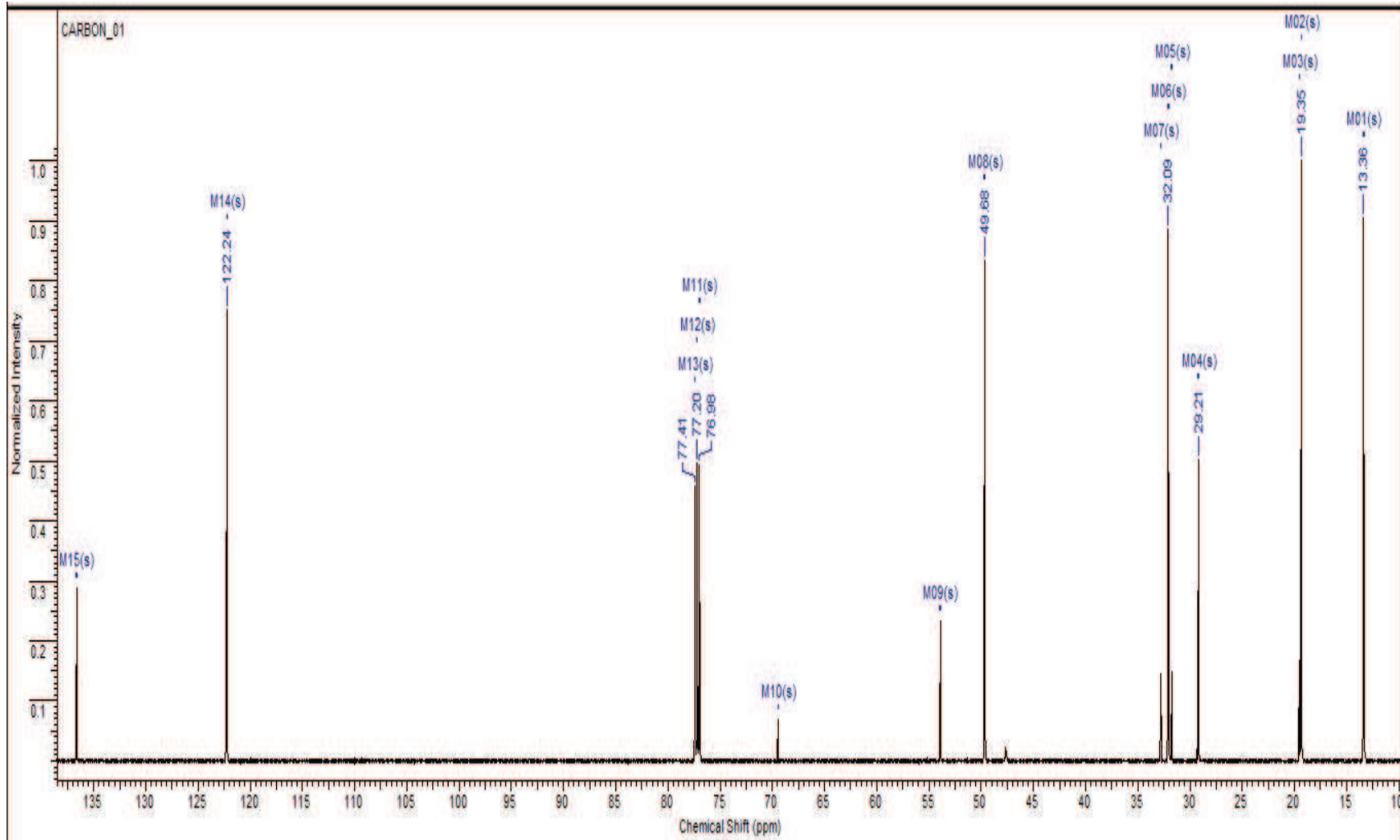
Sentezlenen simetrik imidazol türevlerinin yapısal olarak aydınlatılması için  $^{13}\text{C}$  NMR ve  $^1\text{H}$  NMR ile moleküler karakterizasyonu yapılmıştır. NMR spektrumlarında özellikle dikkat çeken husus NHC tuzlarının temiz birer spektrum vermiş olmasıdır. Spektrumların tamamında piklerin hepsi işaretlenmiş ve yerleri ppm cinsinden vurgulanmıştır. İmidazolyum tuzlarının alkil gruplarına ait piklerde farklı iki değer gözlenmiştir. Bunun sebebi 1 ve 3 konumundaki azota bağlı düz alkil zincir gruplarının bir miktar farklılık göstermesidir.

##### 4.1.1. İM1'in $^1\text{H}$ NMR ve $^{13}\text{C}$ NMR spektrumları

1,3-dibütil imidazolyum bromür tuzunun  $^1\text{H}$  NMR spektrumuna bakıldığında 10,21 ppm'deki pik tuza ait bir pik olarak tanımlanmakta ve reaksiyona bağlı olarak tuz oluşumunun gerçekleştiğinin bir ispatı olarak kabul edilir. Ayrıca moleküldeki 21 adet H atomuna ait pikler 1 ile 4,5 ppm arasında gözlemlenmiş olup pik oranı bu bölgedeki piklerin toplam alanının toplam pik alanına oranlanması ile belirlenmiştir. Sentez verimi  $^1\text{H}$  NMR spektrumlarının integrasyonundan hesaplanmış olup yaklaşık olarak ~%92 olarak belirlenmiştir.

$^{13}\text{C}$  NMR spektrumlarına bakıldığında ise 1,3-dibütil imidazolyum bromür tuzuna ait karbon piklerinin açıkça görüldüğü belirlenmiştir. Spektrumlarda 8 adet alifatik karbona ait pikler 0-77 ppm aralığında, imidazolyum halkasına 1 konumundaki N atomu üzerinden bağlanan C atomları 49,68 ppm'de, aromatik karbonlara ait sırt piklerinin ise 122,24 ppm'e yakın bölgelerde olduğu gözlemlenmiştir. Asidik protona ait karbon pikinin 136,64 ppm'de olması maddenin tuza dönüştüğüne işaret etmektedir. Ayrıca zemin çizgisine yakın beliren C piklerinin ise reaksiyona girmeyen 1-H imidazolyum bileşiğine ait olduğu düşünülmektedir. Bu yüzden sentezlenen iyonik tuzun az da olsa safsızlık içerdiği ifade edilebilir. Fakat  $^1\text{H}$  NMR spektrumuna bakıldığında iyonik tuzun ekstraksiyon amaçlı kullanılabilecek düzeyde temiz olduğu belirlenmiştir.

Şekil 4.1. İM1'in <sup>1</sup>H NMR spektrumu

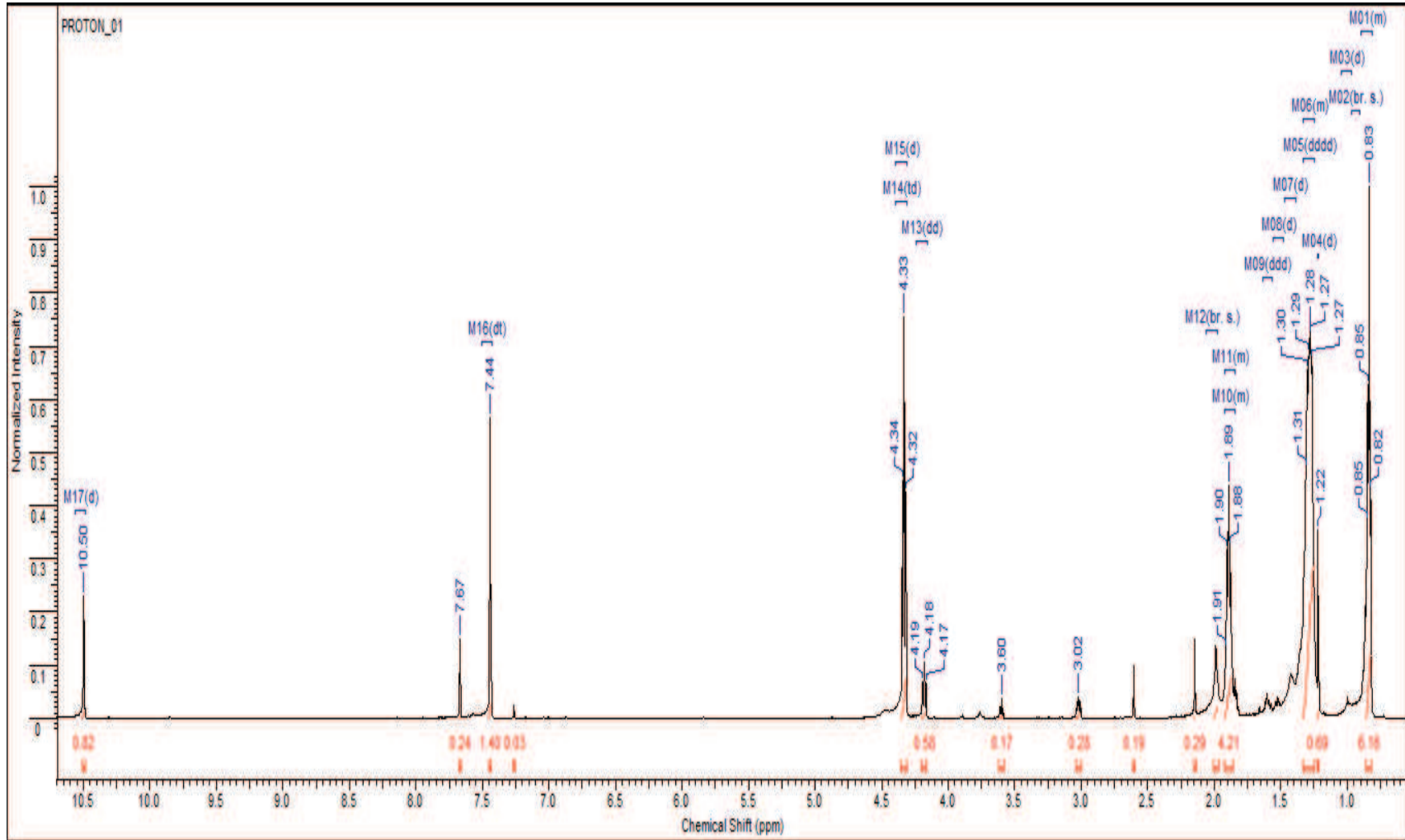


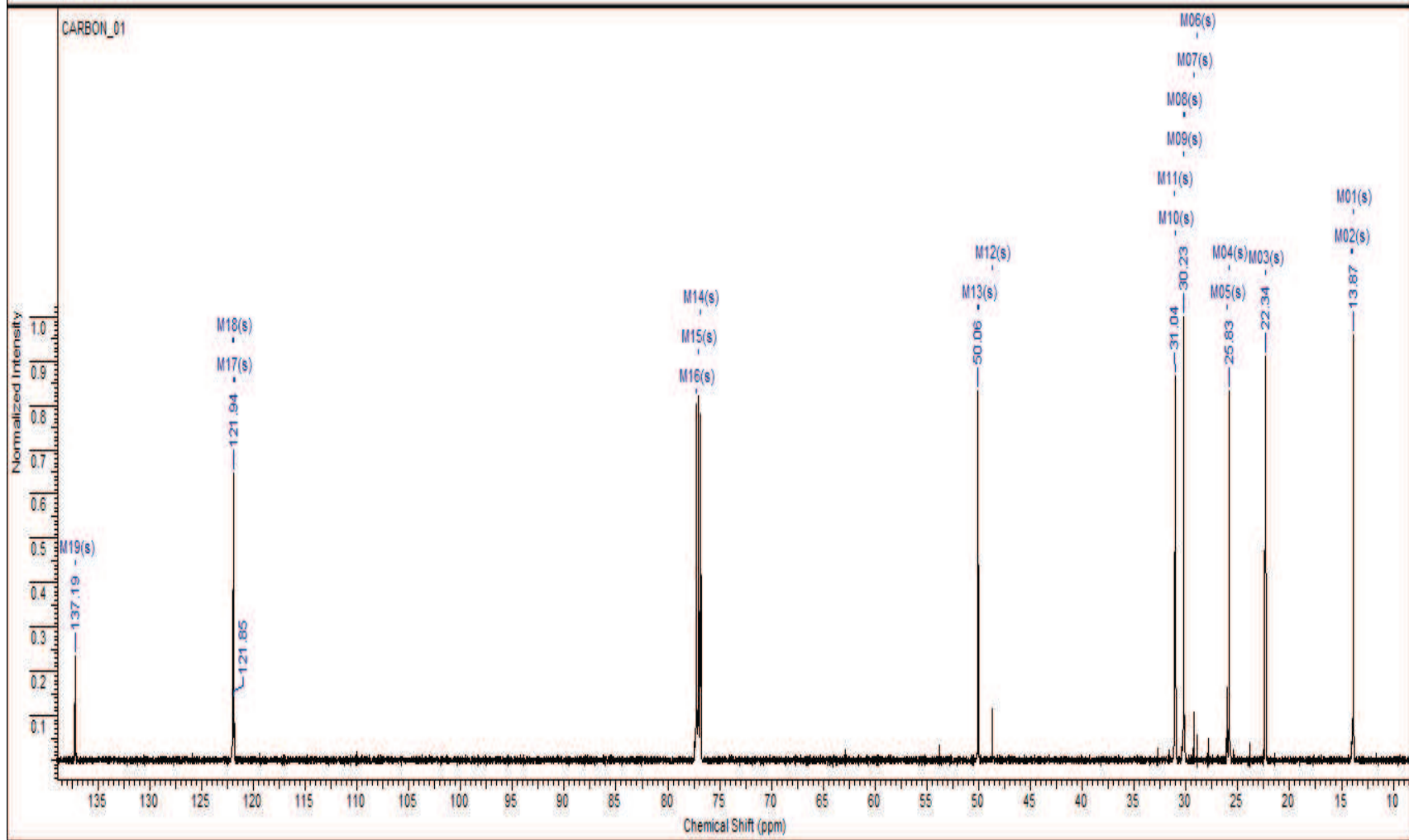
Şekil 4.2. İM1'in  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

#### 4.1.2. İM2'nin $^1\text{H}$ NMR ve $^{13}\text{C}$ NMR spektrumları

1,3-diheksil imidazolyum bromür tuzunun  $^1\text{H}$  NMR spektrumuna bakıldığında 10,50 ppm'deki pik tuza ait bir pik olarak tanımlanmakta ve reaksiyona bağlı olarak tuz oluşumunun gerçekleştiğinin bir ispatı olarak kabul edilir. Ayrıca moleküldeki 29 adet H atomuna ait pikler 1 ile 4,5 ppm arasında gözlemlenmiş olup pik oranı bu bölgedeki piklerin toplam alanının toplam pik alanına oranlanması ile belirlenmiştir. Sentez verimi  $^1\text{H}$  NMR spektrumlarının integrasyonundan hesaplanmış olup yaklaşık olarak ~%91 olarak belirlenmiştir.

$^{13}\text{C}$  NMR spektrumlarına bakıldığında ise 1,3-diheksil imidazolyum bromür tuzuna ait karbon piklerinin açıkça görüldüğü belirlenmiştir. Spektrumlarda 12 adet alifatik karbona ait pikler 0-77,27 ppm aralığında, imidazolyum halkasına 1 konumundaki N atomu üzerinden bağlanan C atomları 50,06 ppm'de, aromatik karbonlara ait sırt piklerinin ise 121,94 ppm'e yakın bölgelerde olduğu gözlemlenmiştir. Asidik protona ait karbon pikinin 137,19 ppm'de olması maddenin tuza dönüştüğüne işaret etmektedir. Ayrıca zemin çizgisine yakın beliren C pikleri ise reaksiyona girmeyen 1-H imidazolyum bileşiğine ait olduğu düşünülmektedir. Bu yüzden sentezlenen iyonik tuzun az da olsa safsızlık içerdiği ifade edilebilir. Fakat  $^1\text{H}$  NMR spektrumuna bakıldığında iyonik tuzun ekstraksiyon amaçlı kullanılabilir düzeyde temiz olduğu belirlenmiştir.

Şekil 4.3. İM2'nin <sup>1</sup>H NMR spektrumu



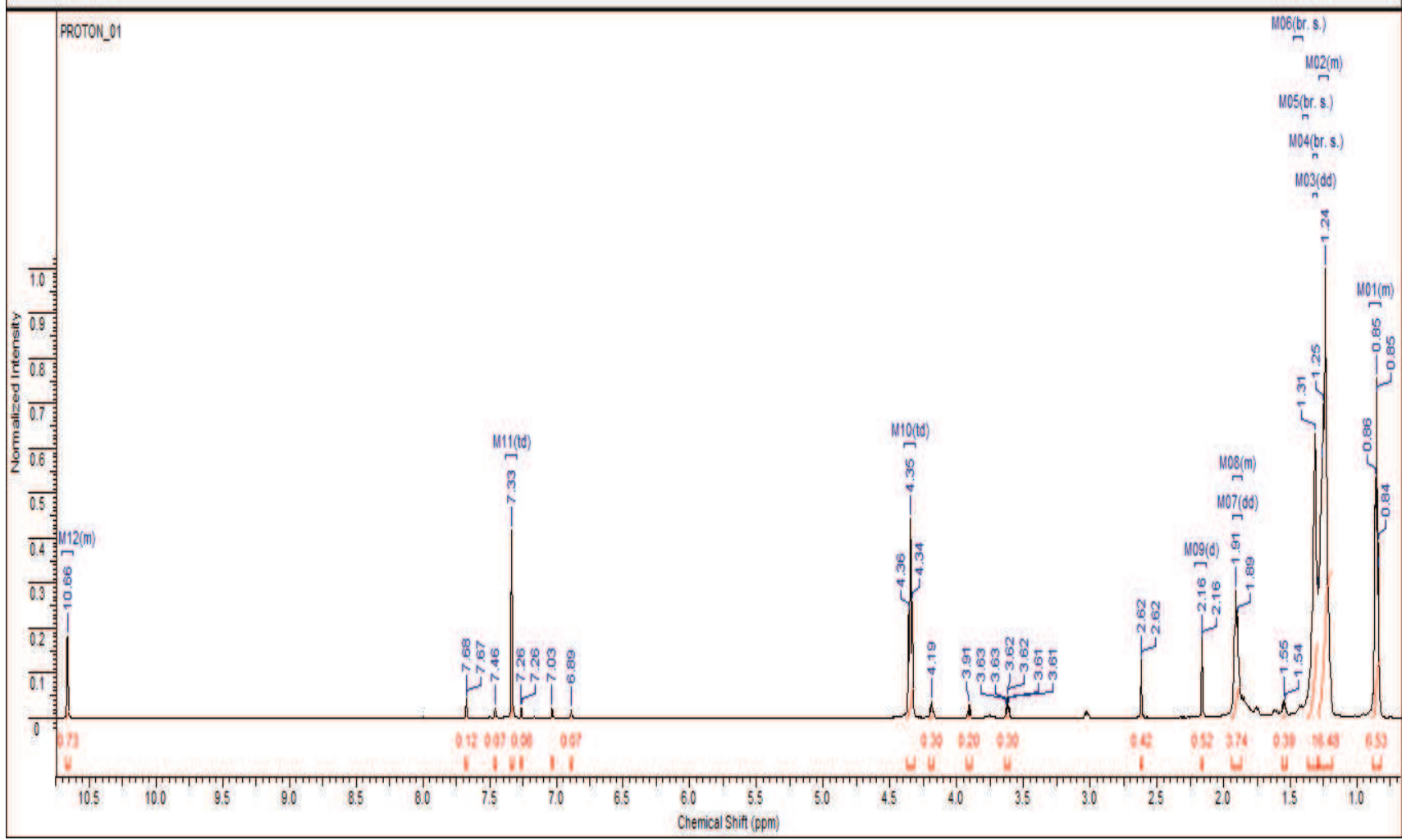
Şekil 4.4. İM2'nin <sup>13</sup>C NMR spektrumu

#### 4.1.3. İM3'ün $^1\text{H}$ NMR ve $^{13}\text{C}$ NMR spektrumları

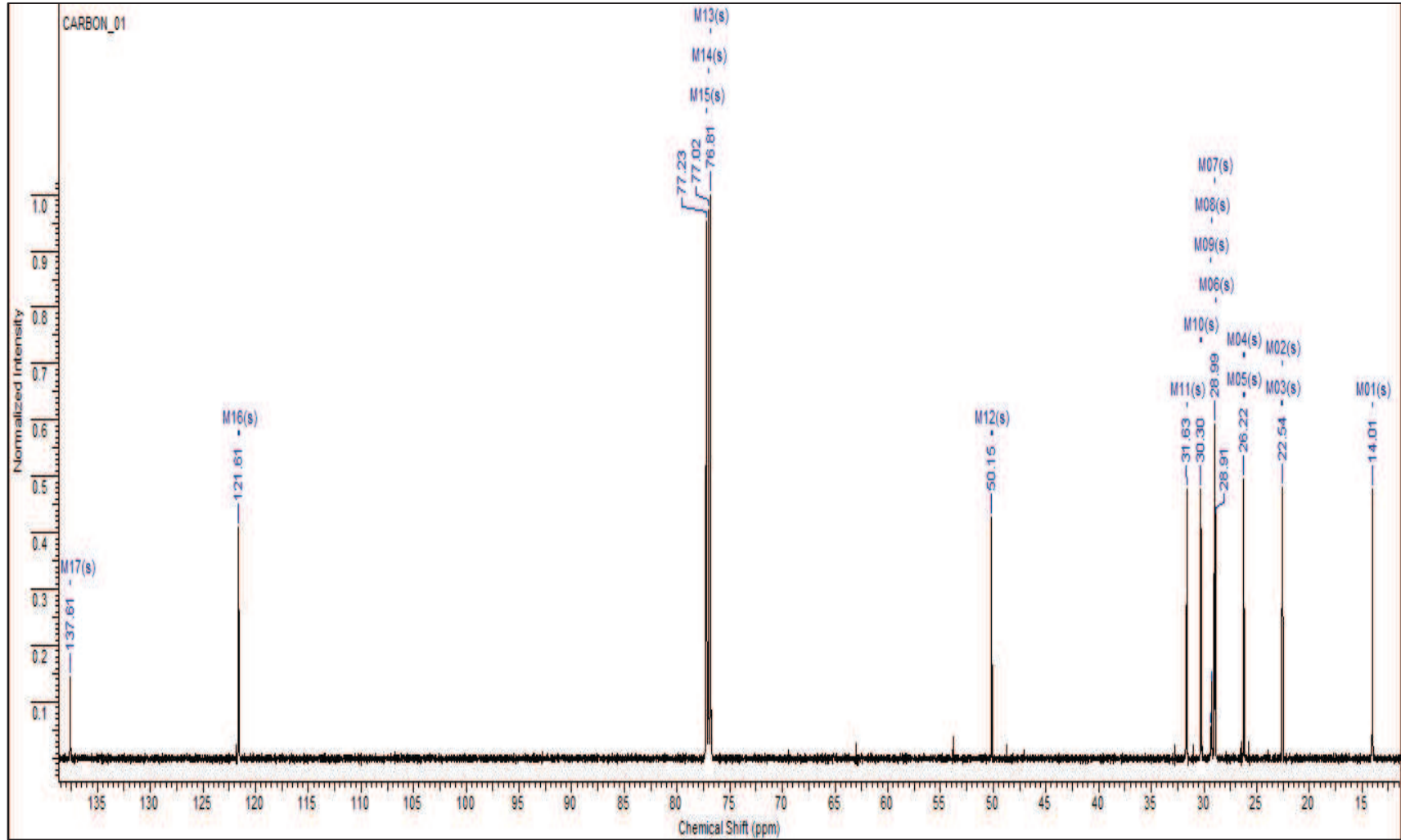
1,3-dioktil imidazolyum bromür tuzunun  $^1\text{H}$  NMR spektrumuna bakıldığında 10,66 ppm'deki pik tuza ait bir pik olarak tanımlanmakta ve reaksiyona bağlı olarak tuz oluşumunun gerçekleştiğinin bir ispatı olarak kabul edilir. Ayrıca moleküldeki 37 adet H atomuna ait pikler 1 ile 4,5 ppm arasında gözlemlenmiş olup pik oranı bu bölgedeki piklerin toplam alanının toplam pik alanına oranlanması ile belirlenmiştir. Sentez verimi  $^1\text{H}$  NMR spektrumlarının integrasyonundan hesaplanmış olup yaklaşık olarak ~%95 olarak belirlenmiştir.

$^{13}\text{C}$  NMR spektrumlarına bakıldığında ise 1,3-dioktil imidazolyum bromür tuzuna ait karbon piklerinin açıkça görüldüğü belirlenmiştir. Spektrumlarda 16 adet alifatik karbona ait pikler 0-77,23 ppm aralığında, imidazolyum halkasına 1 konumundaki N atomu üzerinden bağlanan C atomları 50,15 ppm'de, aromatik karbonlara ait sırt piklerinin ise 121,61 ppm'e yakın bölgelerde olduğu gözlemlenmiştir. Asidik protona ait karbon pikinin 137,61 ppm'de olması maddenin tuza dönüştüğüne işaret etmektedir. Bununla birlikte zemin çizgisine yakın beliren C pikleri ise reaksiyona girmeyen 1-H imidazolyum bileşiğine ait olduğu düşünülmektedir. Bu yüzden sentezlenen iyonik tuzun az da olsa safsızlık içerdiği ifade edilebilir. Fakat  $^1\text{H}$  NMR spektrumuna bakıldığında iyonik tuzun ekstraksiyon amaçlı kullanılabilir düzeyde temiz olduğu belirlenmiştir.





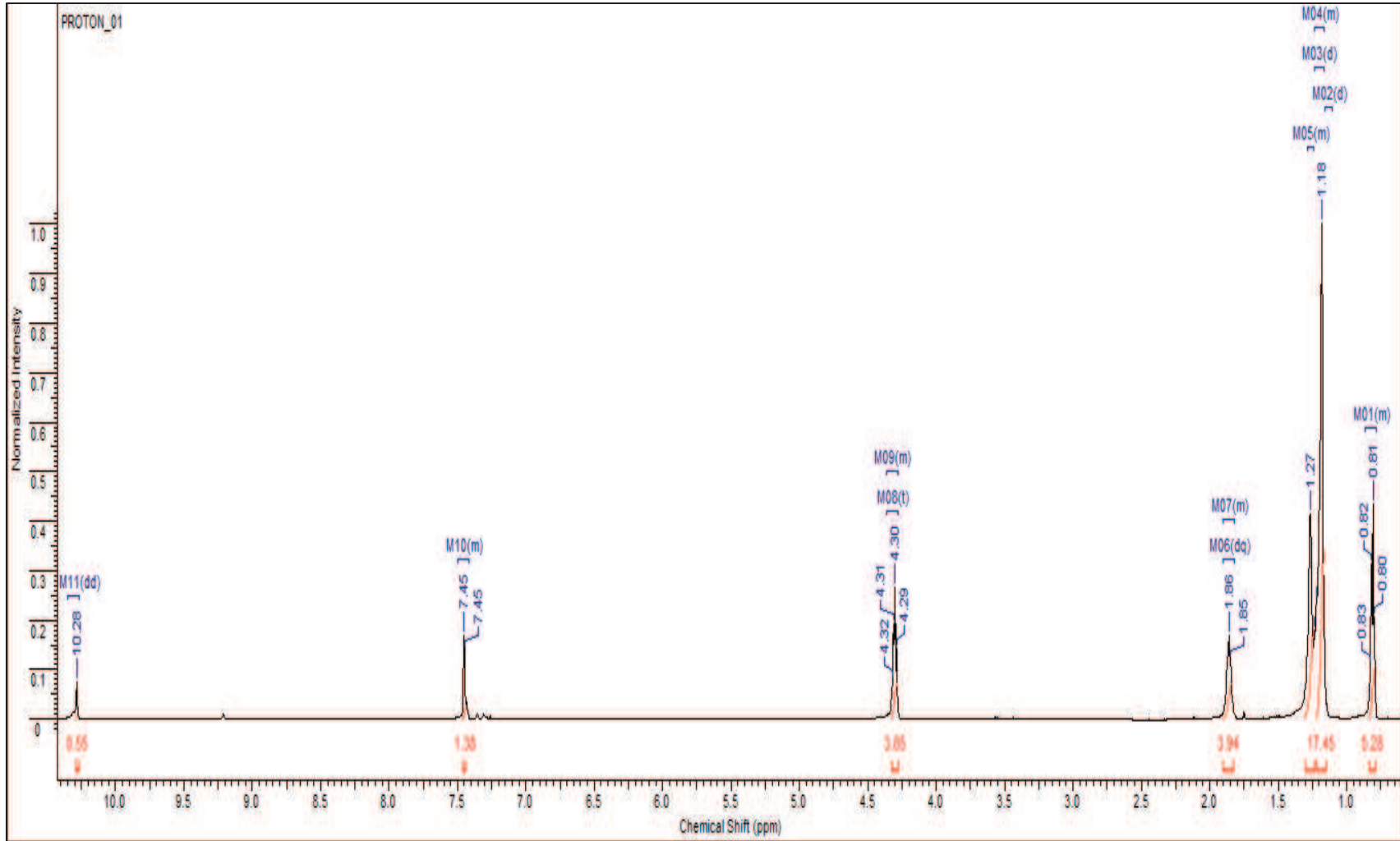
Şekil 4.5. İM3'ün <sup>1</sup>H NMR spektrumu

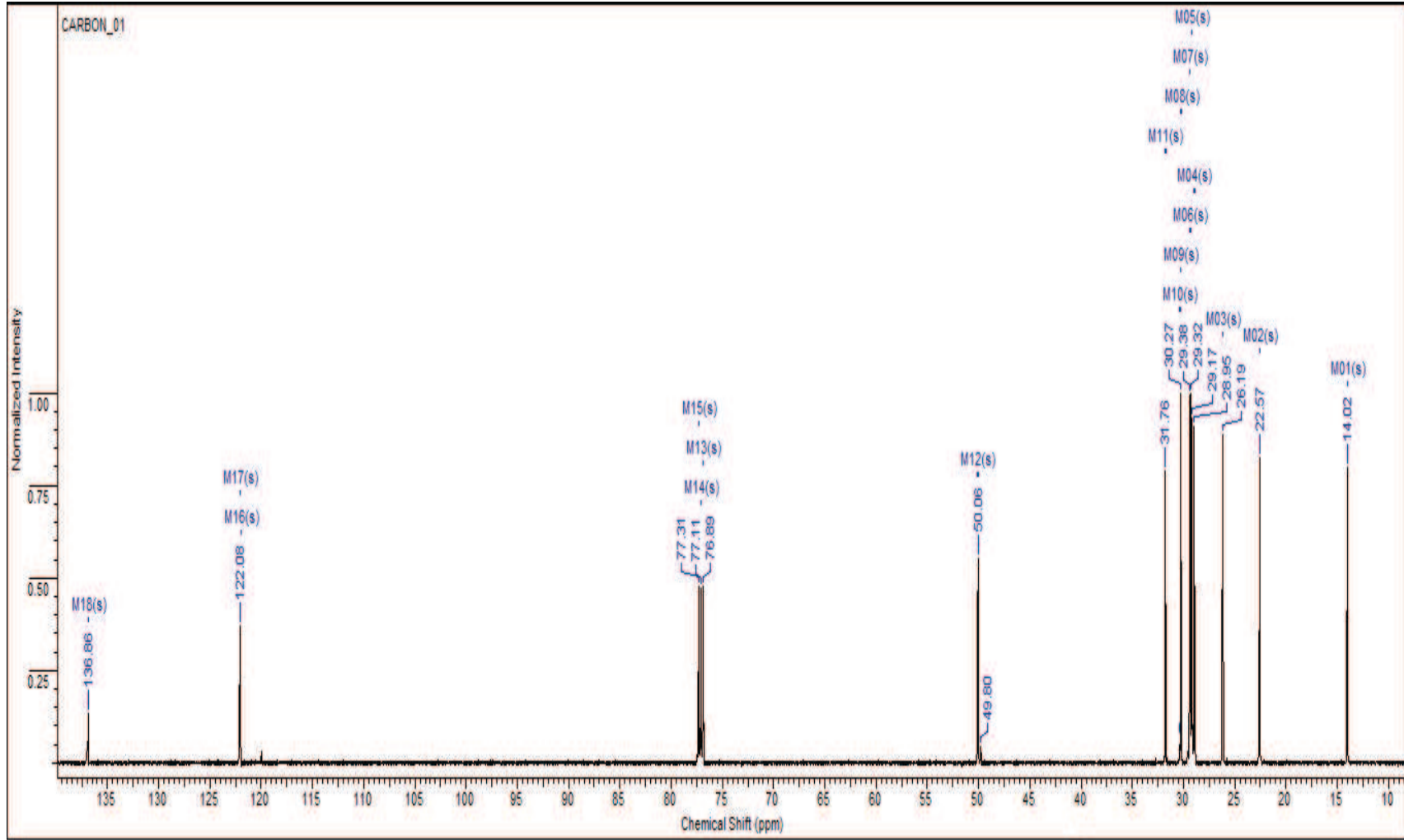
Şekil 4.6. İM3'ün  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

#### 4.1.4. İM4'ün $^1\text{H}$ NMR ve $^{13}\text{C}$ NMR spektrumları

1,3-didesil imidazolyum bromür tuzunun  $^1\text{H}$  NMR spektrumuna bakıldığında 10,28 ppm'deki pik tuza ait bir pik olarak tanımlanmakta ve reaksiyona bağlı olarak tuz oluşumunun gerçekleştiğinin bir ispatı olarak kabul edilir. Ayrıca moleküldeki 45 adet H atomuna ait pikler 1 ile 4,5 ppm arasında gözlemlenmiş olup pik oranı bu bölgedeki piklerin toplam alanının toplam pik alanına oranlanması ile belirlenmiştir. Sentez verimi  $^1\text{H}$  NMR spektrumlarının integrasyonundan hesaplanmış olup yaklaşık olarak ~%98 olarak belirlenmiştir.

$^{13}\text{C}$  NMR spektrumlarına bakıldığında ise 1,3-didesil imidazolyum bromür tuzuna ait karbon piklerinin açıkça görüldüğü belirlenmiştir. Spektrumlarda 20 adet alifatik karbona ait pikler 0-77,31 ppm aralığında, imidazolyum halkasına 1 konumundaki N atomu üzerinden bağlanan C atomları 50,06 ppm'de, aromatik karbonlara ait sırt piklerinin ise 122,08 ppm'e yakın bölgelerde olduğu gözlemlenmiştir. Asidik protona ait karbon pikinin 138,86 ppm'de olması maddenin tuza dönüştüğüne işaret etmektedir. Ayrıca zemin çizgisine yakın beliren C pikleri ise reaksiyona girmeyen 1-H imidazolyum bileşiğine ait olduğu düşünülmektedir. Bu yüzden sentezlenen iyonik tuzun az da olsa safsızlık içerdiği ifade edilebilir. Fakat  $^1\text{H}$  NMR spektrumuna bakıldığında iyonik tuzun ekstraksiyon amaçlı kullanılabilir düzeyde temiz olduğu belirlenmiştir.

Şekil 4.7. İM4'ün  $^1\text{H}$  NMR spektrumu



Şekil 4.8. İM4'ün  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

## 4.2. Ekstraktantların Fizikokimyasal Özellikleri

Sentezlenen simetrik imidazolyum bromür tuzları sadece moleküler açıdan değil aynı zamanda fizikokimyasal açıdan da aydınlatılmıştır. Bu çalışma kapsamında sentezlenen tuzların kırılma indisi, iletkenlik, yoğunluk ve viskozite gibi fizikokimyasal özelliklerine yönelik ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

### 4.2.1. Kırılma indisleri

Sentezlenen simetrik imidazolyum bromür tuzlarının ölçülen kırılma indisi değerleri Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1. Simetrik imidazolyum bromür tuzlarının kırılma indisi değerleri

KOD	İmidazolyum tuzu	$n_D$
İM1	1,3-dibütil-1H-imidazol-3-yum bromür	1,4900
İM2	1,3-diheksil-1H-imidazol-3-yum bromür	1,4953
İM3	1,3-dioktil-1H-imidazol-3-yum bromür	1,4736
İM4	1,3-didesil-1H-imidazol-3-yum bromür	1,4956

### 4.2.2. İletkenlik

Sentezlenen simetrik imidazolyum bromür tuzları iyonik sıvı özelliğinde olduklarından dolayı iletkenlik değerleri ölçülmüş ve Tablo 4.2’de verilmiştir.

Tablo 4.2. Simetrik imidazolyum bromür tuzlarının iletkenlik değerleri

KOD	İmidazolyum tuzu	İletkenlik (mS/cm)
İM1	1,3-dibütil-1H-imidazol-3-yum bromür	9,18
İM2	1,3-diheksil-1H-imidazol-3-yum bromür	2,36
İM3	1,3-dioktil-1H-imidazol-3-yum bromür	5,15
İM4	1,3-didesil-1H-imidazol-3-yum bromür	6,85

### 4.2.3. Yoğunluk ve spesifik hacim

Sentezlenen simetrik imidazolyum bromür tuzlarının yoğunluk değerleri ölçülmüş ve buna bağlı olarak spesifik hacim değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.3’de verilmiştir. Yoğunluk ölçüm değerleri solvent ekstraksiyonunda hangi organik çözücünün sentezlenen simetrik imidazolyum bromür tuzları ile karışıp karışamayacağı konusunda yol göstermektedir. Bu yüzden yoğunluk ölçümleri yapılarak spesifik hacim (1/d) değerleri de hesaplanmıştır.

Tablo 4.3. Simetrik imidazolyum bromür tuzlarının yoğunluk ve spesifik hacim değerleri

KOD	İmidazolyum tuzu	d (g/cm <sup>3</sup> )	Vs (cm <sup>3</sup> /g)
İM1	1,3-dibütil-1H-imidazol-3-yum bromür	1,20	0,83
İM2	1,3-diheksil-1H-imidazol-3-yum bromür	1,19	0,84
İM3	1,3-dioktil-1H-imidazol-3-yum bromür	1,15	0,87
İM4	1,3-didesil-1H-imidazol-3-yum bromür	1,02	0,98

### 4.2.4. Viskozite

Sentezlenen simetrik imidazolyum bromür tuzlarının en önemli fizikokimyasal özelliklerinden biri de viskozitedir. Özellikle solvent ekstraksiyon çalışmalarında bu parametrenin belirlenmesi önem arz etmektedir. Viskozite ölçüm değerleri Tablo 4.4’de verilmiştir.

Tablo 4.4. Simetrik imidazolyum bromür tuzlarının viskozite değerleri

KOD	İmidazolyum tuzu	Viskozite (cP)
İM1	1,3-dibütil-1H-imidazol-3-yum bromür	11,10
İM2	1,3-diheksil-1H-imidazol-3-yum bromür	295
İM3	1,3-dioktil-1H-imidazol-3-yum bromür	547
İM4	1,3-didesil-1H-imidazol-3-yum bromür	603

### 4.3. Solvent Ekstraksiyon Deneyleri

Simetrik imidazolyum bromür tuzlarının imidazol halkası kısmının katyonik olmasından dolayı anyonik metal iyon türlerine karşı afinite göstermesi beklenmektedir. Bu yüzden metal ekstraksiyon afinitesi için çoklu metal (Cr(VI), Ni(II), Co(II), Fe(III) ve Cu(II)) içeren asidik sulu çözeltilerden anyonik Cr(VI) türlerinin ekstraksiyon çalışmaları yapılmıştır. Ayrıca bu çalışma kapsamında metal ekstraksiyonu ve sıyırılması için gerekli olan besleme ve sıyırma çözelti özellikleri tespit edilmiştir.

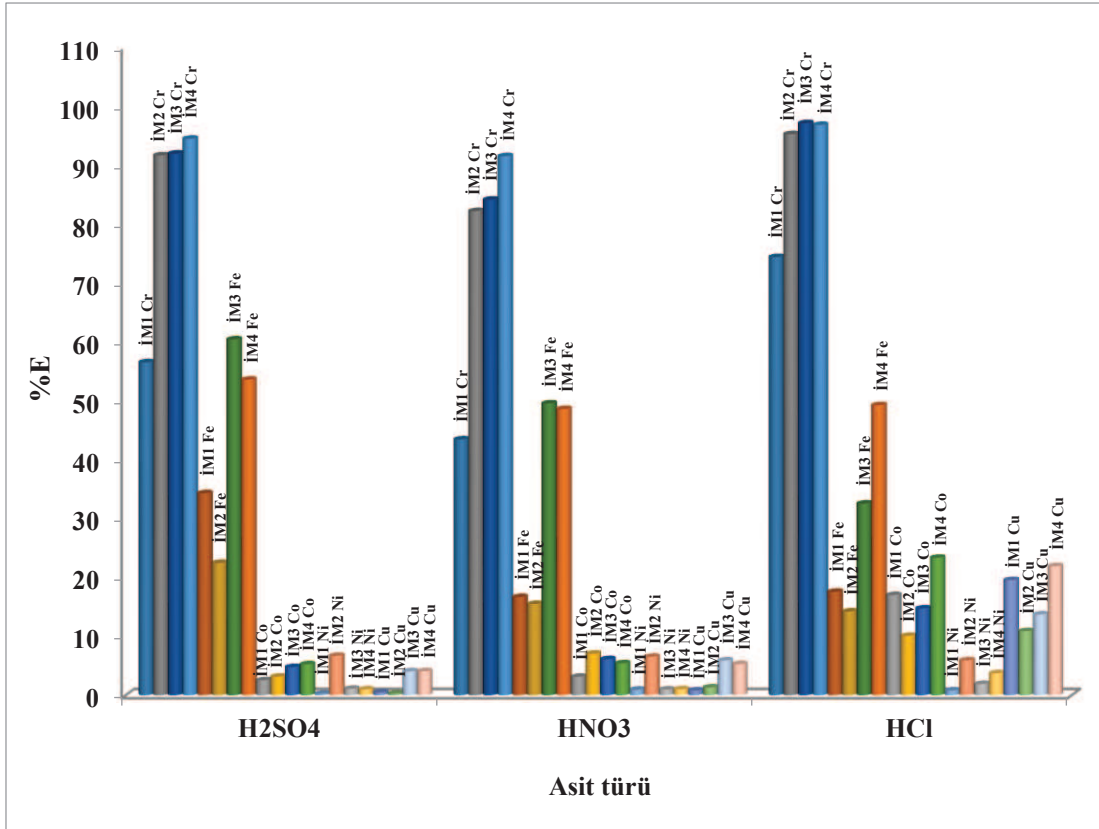
#### 4.3.1. Cr(VI) ekstraksiyonuna asit türünün etkisi

Cr(VI) ekstraksiyonuna asit türünün etkisi sentezlenen simetrik imidazolyum bromür tuzları için deneysel olarak çalışılmıştır. Deneysel çalışmalarda asit türü olarak H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> ve HCl kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.5'te belirtilmekte olup sonuçlara ait grafiksel gösterim Şekil 4.9'da verilmiştir. Simetrik imidazolyum bromür tuzları ile en yüksek Cr(VI) ekstraksiyon verimi HCl ortamında elde edilmiştir. Fakat HCl ortamında bazı metallerin Cd(II), Co(II) vb. anyonik kompleksleri oluşarak ekstraksiyon seçiciliğini azaltacağından dolayı besleme fazı için optimum asit türü H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.5. Asit türünün Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi; Cr(VI) derişimi 50 mg/L, Asit derişimi: 0,1 mol/L, çözücü: kloroform, süre: 3 dk, karıştırma hızı: 1000 rpm, İM tuzu derişimi: 0,05 mol/L, faz oranı: 1/1

Asit türü	% EKSTRAKSİYON			
	İM1	İM2	İM3	İM4
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	56,67	91,70	92,00	94,52
HNO <sub>3</sub>	43,62	87,27	84,21	91,56
HCl	<b>74,49</b>	<b>95,30</b>	<b>97,15</b>	<b>96,86</b>





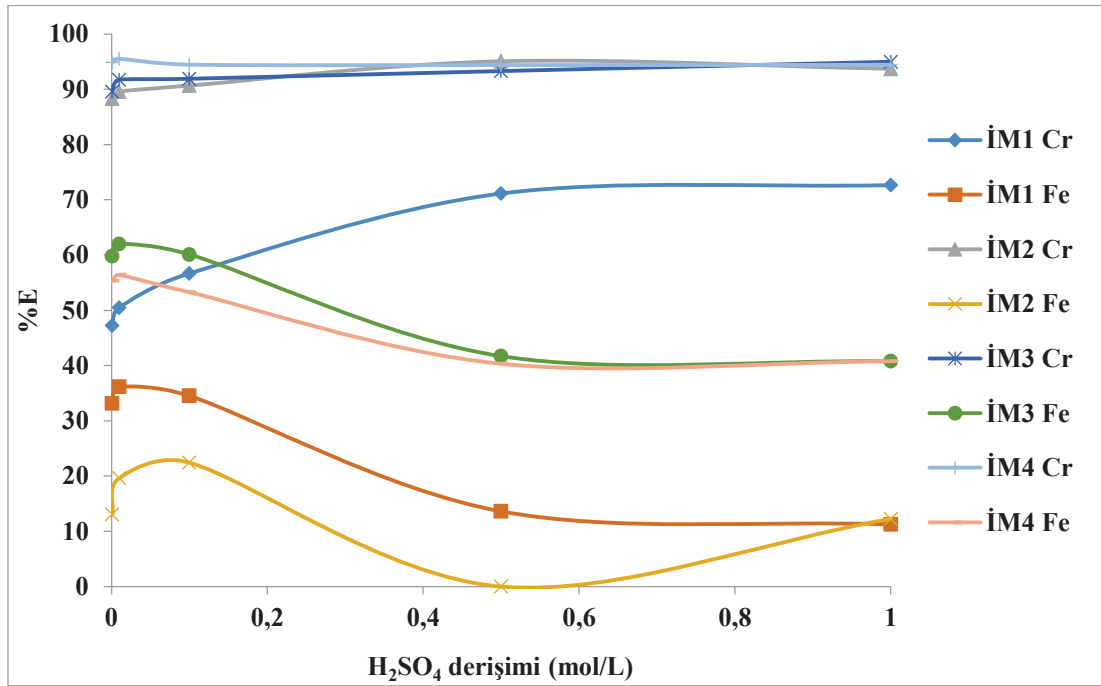
Şekil 4.9. Asit türünün Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi; Cr(VI), Fe(III), Ni(II), Co(II), Cu(II) derişimi 50 mg/L, Asit derişimi: 0,1 mol/L, çözücü: kloroform, süre: 3 dk, karıştırma hızı: 1000 rpm, İM tuzu derişimi: 0,05 mol/L, faz oranı: 1/1

#### 4.3.2. Cr(VI) ekstraksiyonuna H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonunun etkisi

Cr(VI) ekstraksiyonuna H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonunun etkisi sentezlenen simetrik imidazolyum bromür tuzları için deneysel olarak çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.6'da belirtilmekte olup sonuçlara ait grafiksel gösterim Şekil 4.10'da verilmiştir. Simetrik imidazolyum bromür tuzları ile en yüksek Cr(VI) ekstraksiyon verimi 0,5 mol/L konsantrasyonu için elde edilmiştir. Bu yüzden besleme fazı için optimum H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonu 0,5 mol/L olarak belirlenmiştir. Ayrıca Şekil 4.10'dan da görüldüğü gibi H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonu 0,5 mol/L olduğunda Fe iyonlarının ekstraksiyonu minimize olmuştur. Belirlenen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonu Cr(VI) ekstraksiyonunu daha seçici bir hale getirmiştir.

Tablo 4.6. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişiminin Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi; Cr(VI) derişimi 50 mg/L, çözücü: kloroform, süre: 3 dk, karıştırma hızı: 1000 rpm, İM tuzu derişimi: 0,05 mol/L, faz oranı: 1/1

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> konsantrasyonu (mol/L)	% EKSTRAKSİYON			
	İM1	İM2	İM3	İM4
0,001	47,25	88,29	89,59	94,82
0,01	50,49	89,60	91,73	<b>95,52</b>
0,1	56,67	90,68	91,91	94,47
0,5	71,14	<b>95,09</b>	93,31	94,38
1	<b>72,66</b>	93,72	<b>94,99</b>	94,44



Şekil 4.10. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişiminin Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi; Cr(VI), Fe(III), Ni(II), Co(II), Cu(II) derişimi 50 mg/L, asit türü: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, çözücü: kloroform, süre: 3 dk, karıştırma hızı: 1000 rpm, İM tuzu derişimi: 0,05 mol/L, faz oranı: 1/1

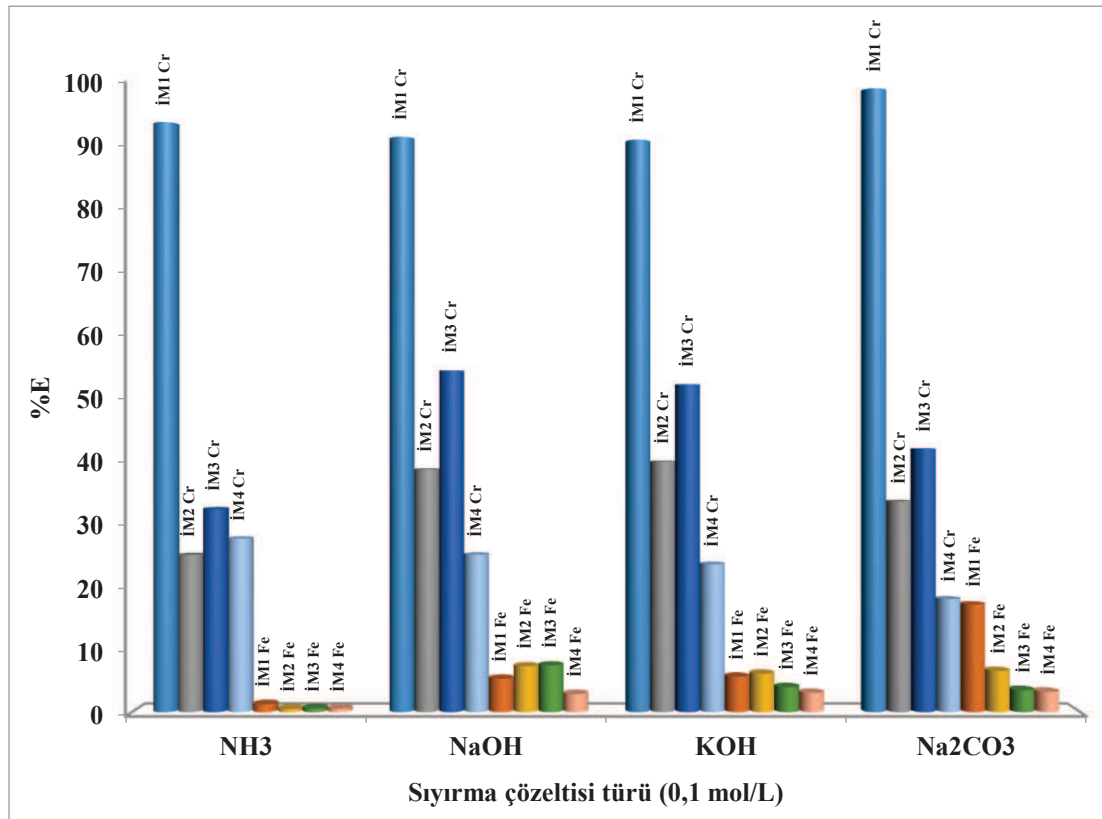
#### 4.3.3. Cr(VI) sıyırılmasına sıyırma çözeltisi türünün etkisi

Organik fazdan Cr(VI) sıyırılmasına sıyırma çözeltisi türünün etkisi sentezlenen simetrik imidazolyum bromür tuzları için deneysel olarak çalışılmıştır. Deneysel çalışmalarda sıyırma çözeltisi türü olarak NH<sub>3</sub>, NaOH, KOH ve NaCO<sub>3</sub> kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.7'de belirtilmekte olup sonuçlara ait

grafiksel gösterim Şekil 4.11’de verilmiştir. Sonuçlara bakıldığında en uygun sıyırma çözeltisi türü NaOH olarak görülmektedir. Fakat diğer metallerin varlığında özellikle Fe iyonlarının sıyırılması seçici Cr(VI) sıyırılmasında önemli bir rol oynamıştır. Bu yüzden seçici olarak Cr(VI)’nın sıyırılması için optimum sıyırma çözeltisi türü NH<sub>3</sub> olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.7. Sıyırma çözeltisi türünün Cr(VI)’nın organik fazdan sıyırılmasına etkisi; sulu faz: 343,5 mg/L Cr(VI), çözücü: kloroform, imidazolyum tuzu derişimi: 0,1 mol/L

Sıyırma çözeltisi türü	% EKSTRAKSİYON			
	İM1	İM2	İM3	İM4
NH <sub>3</sub>	94,34	25,22	32,61	<b>27,88</b>
NaOH	92,00	38,92	<b>54,71</b>	25,29
KOH	91,54	<b>40,17</b>	52,50	23,77
NaCO <sub>3</sub>	<b>99,74</b>	33,81	42,16	18,16



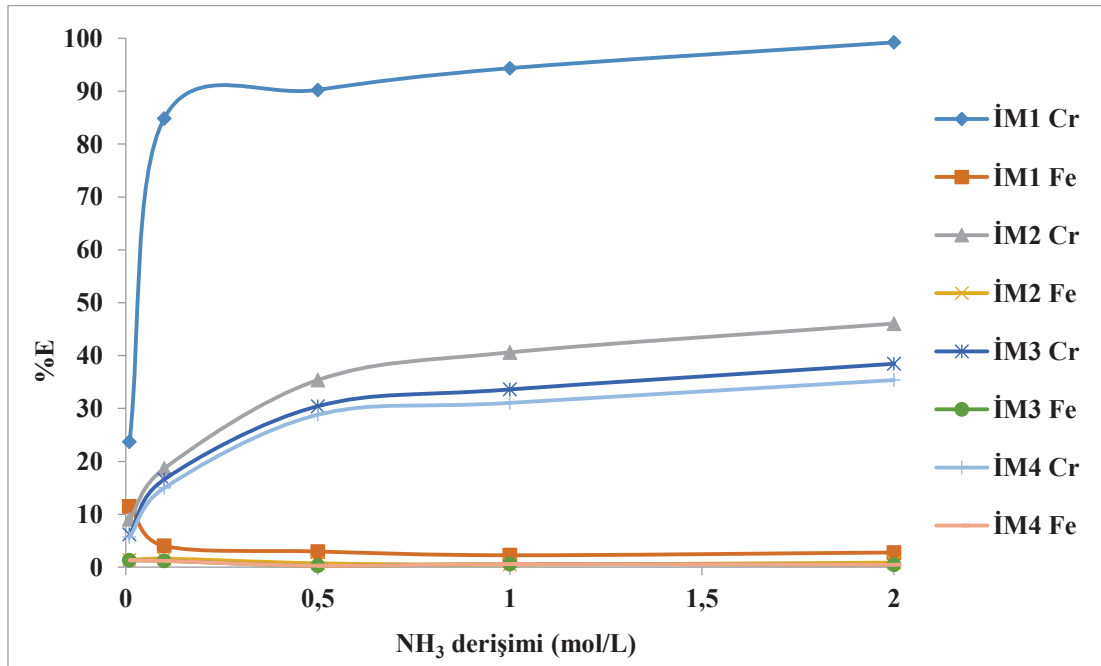
Şekil 4.11. Sıyırma çözeltisi türünün Cr(VI)’nın organik fazdan sıyırılmasına etkisi; sulu faz: Cr(VI), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), çözücü: kloroform, imidazolyum tuzu derişimi: 0,1 mol/L

#### 4.3.4. Cr(VI) sıyrılmasına NH<sub>3</sub> konsantrasyonunun etkisi

Organik fazdan Cr(VI) sıyrılmasına NH<sub>3</sub> konsantrasyonunun etkisi sentezlenen simetrik imidazolyum bromür tuzları için deneysel olarak çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.8'de belirtilmekte olup sonuçlara ait grafiksel gösterim Şekil 4.12'de verilmiştir. En yüksek Cr(VI) sıyrma verimi 2,0 M NH<sub>3</sub> konsantrasyonu ile elde edilmiştir. Bu yüzden sıyrma fazı için optimum baz konsantrasyonu 2,0 M olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.8. NH<sub>3</sub> derişiminin Cr(VI)'nın organik fazdan sıyrılmasına etkisi; sulu faz: 343,5 mg/L Cr(VI) çözücü: kloroform, imidazolyum tuzu derişimi: 0,1 mol/L

NH <sub>3</sub> konsantrasyonu (mol/L)	% EKSTRAKSİYON			
	İM1	İM2	İM3	İM4
0,01	23,70	9,08	6,21	5,67
0,1	84,85	18,65	16,58	14,97
0,5	90,24	35,38	30,44	28,82
1	94,34	40,61	33,61	31,07
2	99,22	46,06	38,46	35,38



Şekil 4.12. NH<sub>3</sub> derişiminin Cr(VI)'nın organik fazdan sıyrılmasına etkisi; sulu faz: Cr(VI), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), çözücü: kloroform, imidazolyum tuzu derişimi: 0,1 mol/L

#### 4.4. Besleme ve Sıyırma Faz Özelliklerinin Belirlenmesi

Solvent ekstraksiyon mekanizmaları membran taşınım mekanizmaları ile birinci dereceden benzer olduğu için solvent ekstraksiyon deneylerinde elde edilen optimum değerler membran taşınım deneyleri için kullanılmıştır. Elde edilen optimum değerler kapsamında membran taşınım deneylerinde kullanılacak besleme ve sıyırma çözeltilerinin özellikleri belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.9’da verilmiştir.

Taşınım deneyleri için yapılan ön çalışmalarda belirlenen sulu çözelti özellikleri değerlendirilmiştir. Yapılan ön çalışmalar sonucunda sıyırma çözeltisi türü olarak belirlenen NH<sub>3</sub> çözeltisinin membrandan kolaylıkla besleme tarafına difüzlendiği gözlenmiştir. Bu durum besleme fazının pH değerini önemli ölçüde değiştirmiştir. Bu yüzden hem yüksek sıyırma verimi hem de seçicilik yönünden daha etkin olan NaOH sıyırma çözeltisi türü olarak belirlenmiş ve membran taşınım deneylerinde kullanılmıştır.

Tablo 4.9. Cr(VI), Co(II), Ni(II), Fe(III) ve Cu(II) içeren asidik çözeltiler için Cr(VI)’nın sulu faz özellikleri

Parametre	Optimum Değer
Asit türü	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Asit derişimi	0,5 mol/L
Sıyırma çözelti türü	NaOH
Sıyırma çözelti derişimi	2,0 mol/L

#### 4.5. Asidik Sulu Çözelti Ortamından Cr(VI)’nın PİİM’ler ile Taşınımı

##### 4.5.1. PVC bazlı PİİM’ler ile Cr(VI) taşınımı

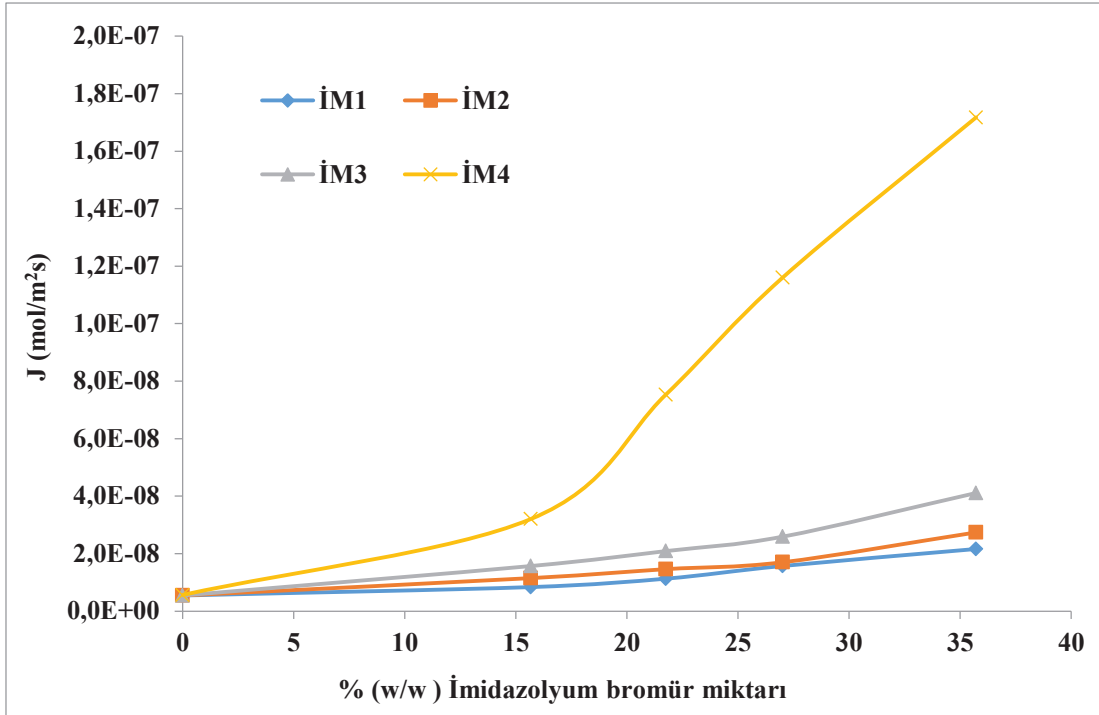
##### 4.5.1.1. Ekstraktant miktarının etkisi

Deneysel çalışmalar kapsamında bütil, heksil, oktil ve desil düz alkil zincir grubu içeren simetrik imidazolyum bromür tuzlarının hazırlanan PVC bazlı PİİM’ler içerisindeki artan miktarları ile anyonik HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>’nin taşınım verimliliği araştırılmıştır. Çalışmada PVC bazlı PİİM içerisinde ekstraktant olarak görev yapan simetrik

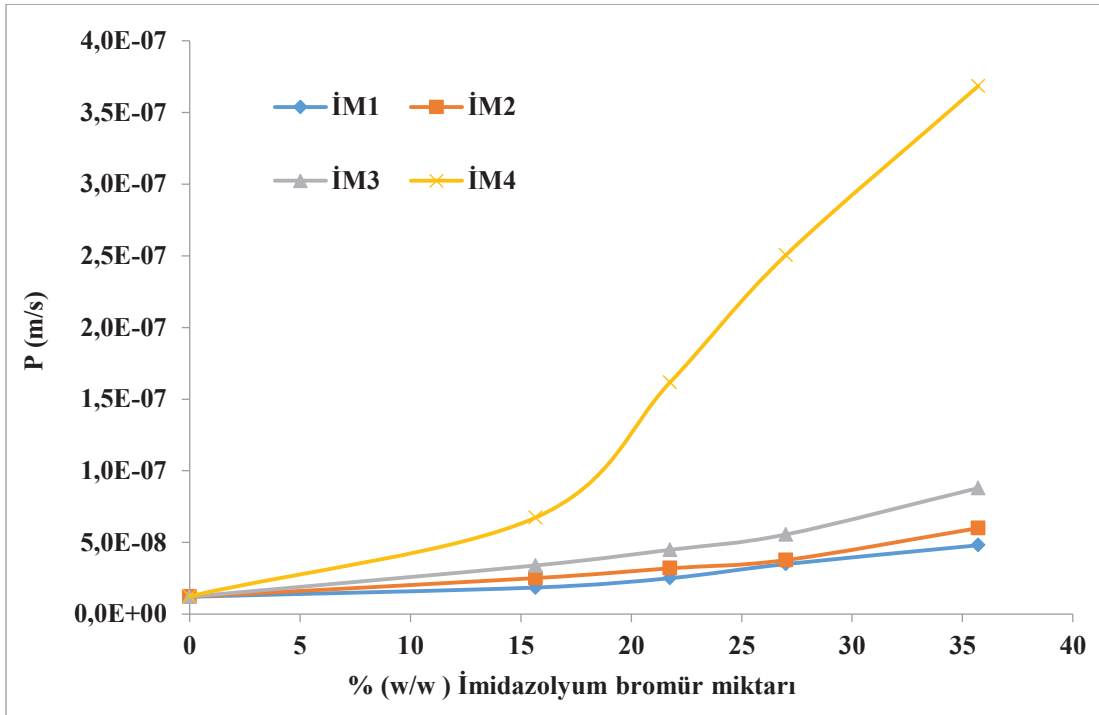
imidazolyum bromür tuzlarının yüzdesi %0 (w/w) ile %35,71 (w/w) arasında değiştirilmiştir. Deneysel çalışmalardan elde edilen  $J_0$  (mol/m<sup>2</sup>s), P (m/s) ve %RF değerleri Tablo 4.10'da verilmiş olup  $J_0$  ve P değerleri Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'de grafiksel olarak gösterilmiştir. Bu çalışmada kullanılan bütün simetrik imidazolyum bromür tuzlarının PVC bazlı PİİM içerisindeki % miktarı arttıkça P,  $J_0$  ve %RF değerleri de paralel olarak artmıştır. Bu değerlere bakıldığında simetrik imidazolyum bromür tuzlarının 1 ve 3. konumlarına bağlı düz alkil zincir uzunluklarının artmasıyla Cr(VI) taşınımında beklendiği gibi artmıştır. Düz alkil zincir uzunluklarının artması ile simetrik imidazolyum bromür tuzlarının hidrofobik karakteri artmakta ve sudaki çözünürlükleri azalmaktadır. Simetrik imidazolyum bromür tuzlarının bu özelliği ile ekstraksiyon veriminin artması zincir uzunluklarının ekstraksiyondaki etkinliğini yansıtmaktadır. Fakat ekstraktant miktarının aşırı fazlasının membranın fiziksel direncini düşürdüğünden ve membran üzerinde ekstraktanttan oluşan bir film oluşturduğundan dolayı özellikle 8 ve 10 C'li simetrik imidazolyum bromür tuzlarını içeren PİİM'lerin %RF değerlerinde bir düşüş gözlemlenmiştir. Bu yüzden optimum simetrik imidazolyum bromür tuz oranı %27,00 (w/w) olarak belirlenmiştir. Daha düşük miktarlarda simetrik imidazolyum bromür tuzu içeren PİİM'ler ile yapılan deneylerde de taşınım parametreleri de oldukça düşük tespit edilmiştir.

Tablo 4.10. PVC bazlı PİİM ile Cr(VI) taşınımına ekstraktant oranının etkisi; plastikleştirici türü: 2-NPOE, plastikleştirici oranı % (w/w) : 24,97, polimer ort Mw: 62000, film kalınlığı ort: 52,90 µm.

Ekstraktant oranı (% w/w)	İM1			İM2		
	P (m/s)	$J_0$ (mol/m <sup>2</sup> s)	% RF	P (m/s)	$J_0$ (mol/m <sup>2</sup> s)	% RF
0,00	1,21E-08	5,46E-09	0,291	1,21E-08	5,46E-09	0,291
15,67	1,86E-08	8,38E-09	0,384	2,52E-08	1,15E-08	0,787
21,74	2,51E-08	1,13E-08	0,846	3,20E-08	1,46E-08	0,332
27,00	3,50E-08	1,57E-08	1,354	3,78E-08	1,70E-08	1,628
35,72	<b>4,81E-08</b>	<b>2,16E-08</b>	<b>4,034</b>	<b>6,00E-08</b>	<b>2,74E-08</b>	<b>3,296</b>
Ekstraktant oranı (% w/w)	İM3			İM4		
	P (m/s)	$J_0$ (mol/m <sup>2</sup> s)	% RF	P (m/s)	$J_0$ (mol/m <sup>2</sup> s)	% RF
0,00	1,21E-08	5,46E-09	0,291	1,25E-08	5,64E-09	0,291
15,67	3,40E-08	1,57E-08	0,238	6,74E-08	3,20E-08	1,150
21,74	4,49E-08	2,09E-08	0,416	1,62E-07	7,53E-08	2,199
27,00	5,56E-08	2,59E-08	<b>0,593</b>	2,50E-07	1,16E-07	<b>4,549</b>
35,72	<b>8,80E-08</b>	<b>4,11E-08</b>	0,147	<b>3,68E-07</b>	<b>1,72E-07</b>	0,861



Şekil 4.13. PVC bazlı PİİM'ler ile Cr(VI) taşınımının optimizasyon çalışmalarında imidazolyum bromür tuzu oranının akı değerine etkisi; plastikleştirici türü: 2-NPOE, plastikleştirici oranı % (w/w) : 24,97, polimer ort Mw: 62000, film kalınlığı ort: 52,90  $\mu\text{m}$ ; besleme fazı: 25 mg/L Cr(VI), 0,5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; sıyırma fazı: 2,0 mol/L NaOH.



Şekil 4.14. PVC bazlı PİİM'ler ile Cr(VI) taşınımının optimizasyon çalışmalarında imidazolyum bromür tuzu oranının geçirgenlik katsayısına etkisi; plastikleştirici türü: 2-NPOE, plastikleştirici oranı % (w/w) : 24,97, polimer ort Mw: 62000, film kalınlığı ort: 52,90  $\mu\text{m}$ ; besleme fazı: 25 mg/L Cr(VI), 0,5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; sıyırma fazı: 2,0 mol/L NaOH.

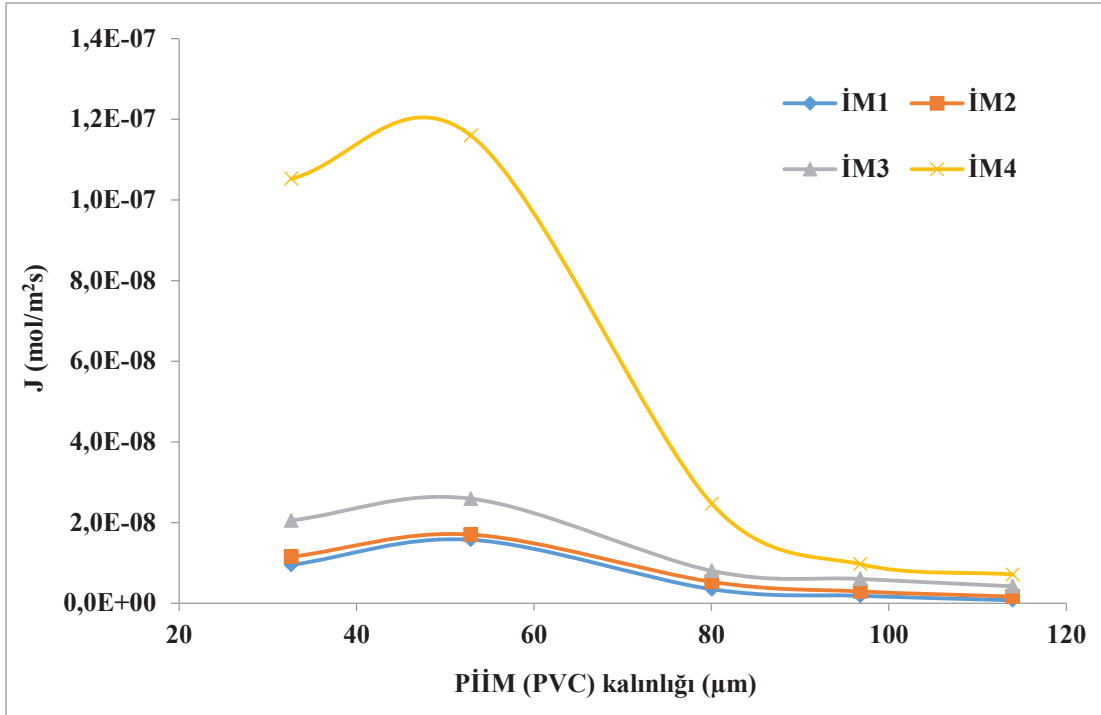
#### 4.5.1.2. PİİM kalınlığının etkisi

Deneysel çalışmalar kapsamında farklı miktarlarda PVC polimeri kullanılarak imidazolyum tuzu ve plastikleştirici miktarları da sabit tutularak farklı kalınlıklarda hazırlanan PVC bazlı PİİM'ler ile Cr(VI) taşınım verimliliği araştırılmıştır. Deneysel çalışmalardan elde edilen  $J_0$  (mol/m<sup>2</sup>s), P (m/s) ve %RF değerleri Tablo 4.11'de verilmiş olup  $J_0$  ve P değerleri Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'da grafiksel olarak gösterilmiştir. Grafiklere bakıldığında PİİM kalınlığı arttıkça P ve  $J_0$  değerlerinin arttığı daha sonra da azaldığı görülmektedir. %RF değerlerinin ise metal iyonunun membran içerisinde katedeceği yol uzadığından dolayı azaldığı belirlenmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere daha ince kalınlıklarda PVC bazlı PİİM'ler de hazırlanmıştır. Ancak bu membran kalınlıkları fiziksel olarak çok düşük bir dayanıma sahip olduğundan ve bazen kullanım sırasında bazende kullanım sonrasında deforme olduğundan dolayı taşınım deneylerinde kullanılamamıştır. Çalışmalar sonucunda Cr(VI) taşınım deneylerinde kullanılan PVC bazlı PİİM'lerin optimum membran kalınlığı 52,90  $\mu\text{m}$  olarak belirlenmiştir.

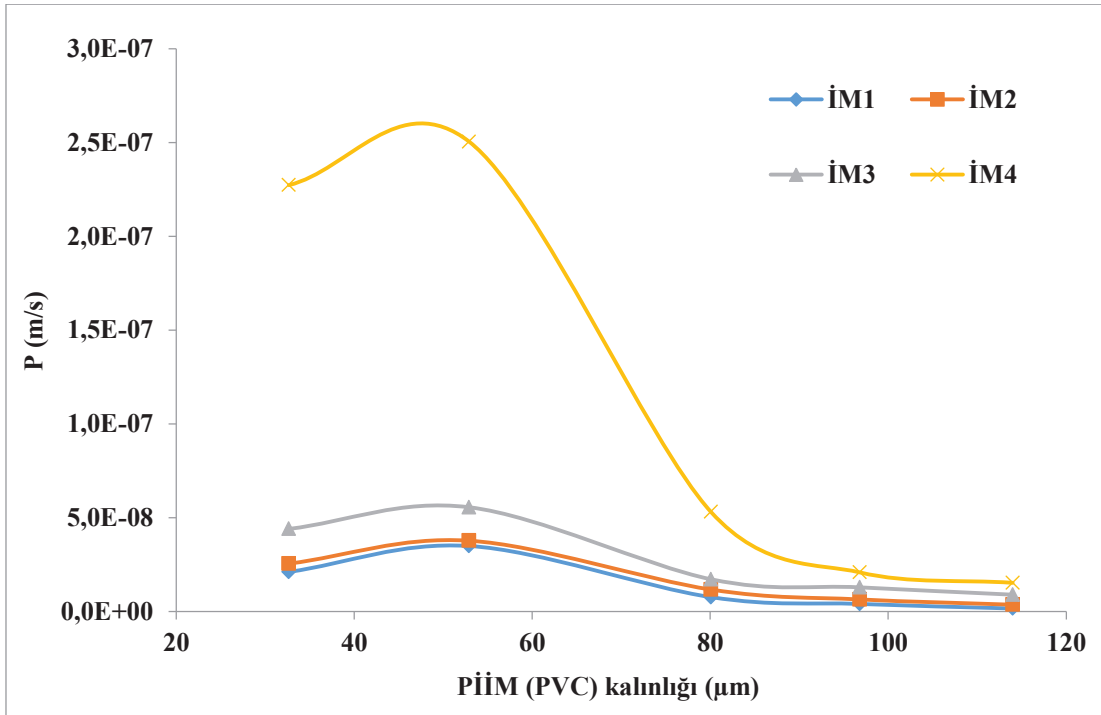
Tablo 4.11. PVC bazlı PİİM ile Cr(VI) taşınımına membran kalınlığının etkisi: plastikleştirici türü: 2-NPOE, plastikleştirici oranı % (w/w) : 24,97, polimer ort Mw: 62000, ekstraktant oranı % (w/w): 27,00.

Kalınlık( $\mu\text{m}$ )	İM1			İM2		
	P (m/s)	$J_0$ (mol/m <sup>2</sup> s)	% RF	P (m/s)	$J_0$ (mol/m <sup>2</sup> s)	% RF
32,64	2,11E-08	9,48E-09	0,892	2,55E-08	1,15E-08	0,936
52,90	<b>3,50E-08</b>	<b>1,57E-08</b>	<b>1,354</b>	<b>3,78E-08</b>	<b>1,70E-08</b>	<b>1,628</b>
80,08	7,67E-09	3,45E-09	0,846	1,17E-08	5,28E-09	0,844
96,80	4,04E-09	1,82E-09	0,615	6,45E-09	2,91E-09	0,567
113,98	1,61E-09	7,27E-10	0,384	3,63E-09	1,63E-09	0,291
Kalınlık( $\mu\text{m}$ )	İM3			İM4		
	P (m/s)	$J_0$ (mol/m <sup>2</sup> s)	% RF	P (m/s)	$J_0$ (mol/m <sup>2</sup> s)	% RF
32,64	4,40E-08	2,05E-08	0,459	2,27E-07	1,05E-07	0,912
52,90	<b>5,56E-08</b>	<b>2,59E-08</b>	<b>0,593</b>	<b>2,50E-07</b>	<b>1,16E-07</b>	<b>4,549</b>
80,08	1,72E-08	8,01E-09	0,192	5,31E-08	2,46E-08	0,103
96,80	1,29E-08	6,01E-09	0,058	2,09E-08	9,66E-09	0,031
113,98	8,97E-09	4,18E-09	0,036	1,53E-08	7,11E-09	0,076





Şekil 4.15. PVC bazlı PİİM'ler ile Cr(VI) taşınımının optimizasyon çalışmalarında PİİM kalınlığının akı değerine etkisi; plastikleştirici türü: 2-NPOE, plastikleştirici oranı % (w/w) : 24,97, polimer ort Mw: 62000, ekstraktant oranı % (w/w): 27,00; besleme fazı: 25 mg/L Cr(VI), 0,5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; sıyırma fazı: 2,0 mol/L NaOH.



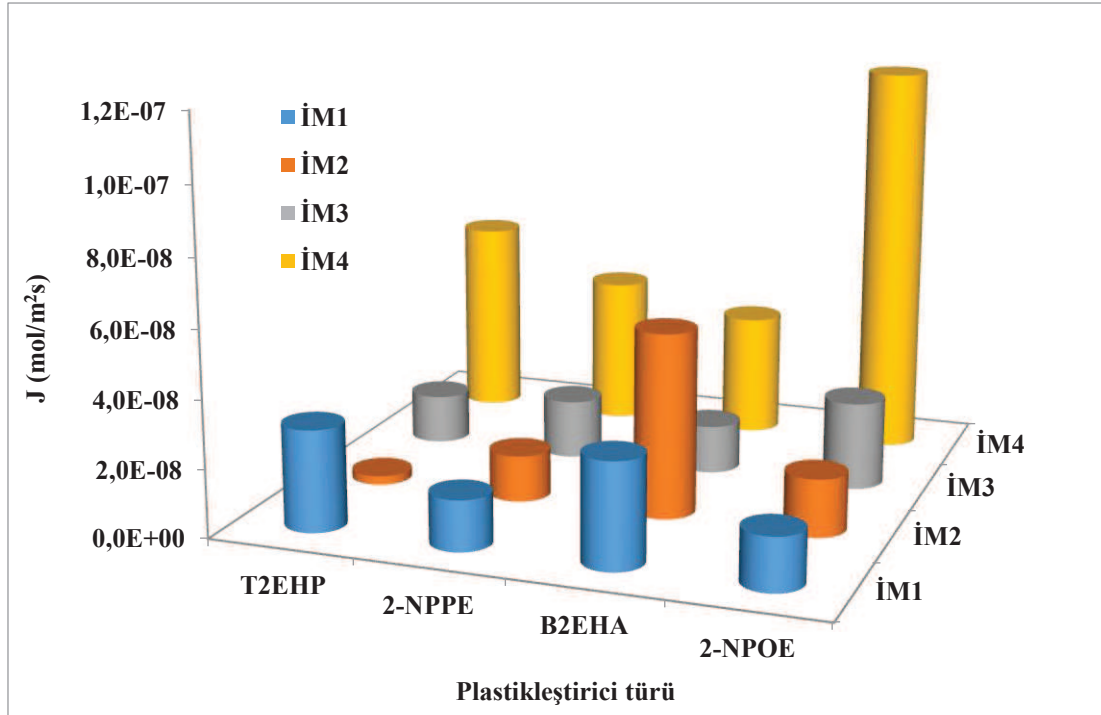
Şekil 4.16. PVC bazlı PİİM'ler ile Cr(VI) taşınımının optimizasyon çalışmalarında PİİM kalınlığının geçirgenlik katsayısına etkisi; plastikleştirici türü: 2-NPOE, plastikleştirici oranı % (w/w) : 24,97, polimer ort Mw: 62000, ekstraktant oranı % (w/w): 27,00; besleme fazı: 25 mg/L Cr(VI), 0,5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; sıyırma fazı: 2,0 mol/L NaOH.

### 4.5.1.3. Plastikleştirici türünün etkisi

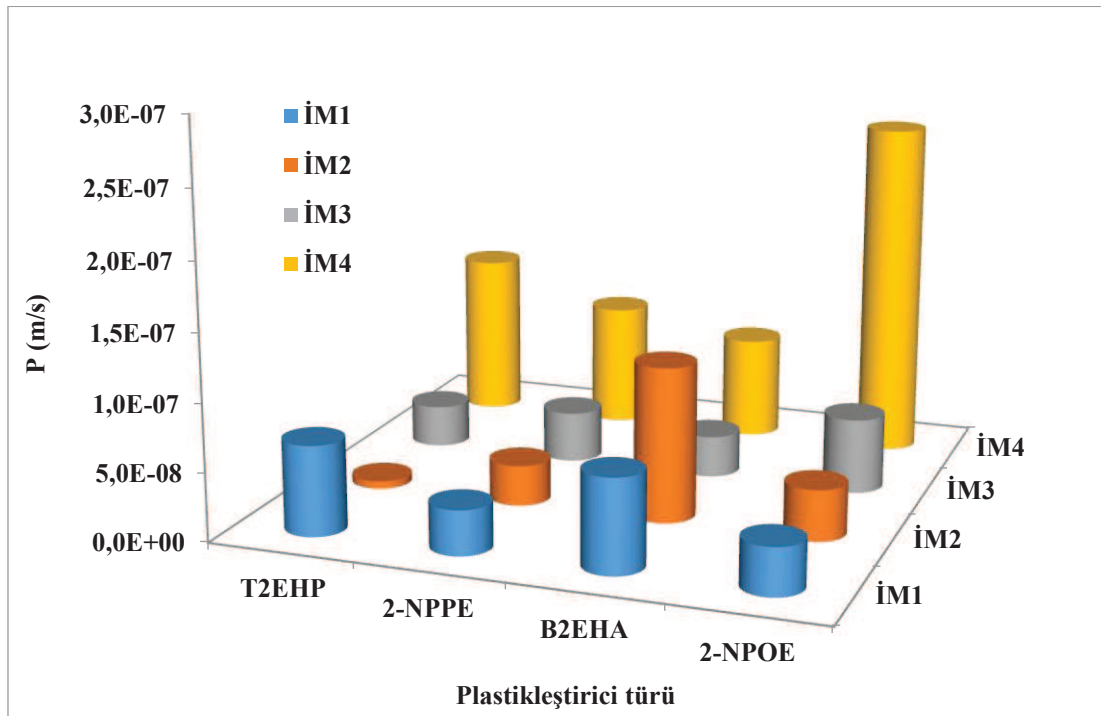
Deneysel çalışmalar kapsamında Cr(VI) taşınımı üzerine farklı kimyasal yapıdaki plastikleştirici türlerinin etkisi incelenmiştir. Yapılan çalışmalarda simetrik imidazolyum bromür tuzu ve baz polimer miktarları sabit tutularak farklı plastikleştirici türleri ((2-NPOE, 2-NPPE, T2HEP, B2EHA) hazırlanan PVC bazlı PİİM bileşiminde kullanılmıştır. Deneysel çalışmalardan elde edilen  $J_0$  (mol/m<sup>2</sup>s), P (m/s) ve %RF değerleri Tablo 4.12’de verilmiş olup  $J_0$  ve P değerleri Şekil 4.17 ve Şekil 4.18’de grafiksel olarak gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre simetrik imidazolyum bromür tuzları ile en uyumlu plastikleştirici türünün 2-NPOE olduğu görülmüştür. Ayrıca bileşiminde 2-NPOE ve 2-NPPE kullanılan PVC bazlı PİİM’lerin simetrik imidazolyum bromür tuzunun 1 ve 3. konumuna bağlı düz alkil zincir gruplarının uzunluğunun artışıyla Cr(VI) taşınımının doğrusal olarak arttığı gözlemlenmiştir. Fakat diğer plastikleştirici türlerinin kullanıldığı PİİM bileşimleri ile elde edilen Cr(VI) taşınım sonuçlarında aynı korelasyon görülememiştir. 2-NPOE dışındaki plastikleştirici türlerinde membranının kalınlığının artması veya daha da incelenerek membran içerisindeki taşıyıcı molekülün serbestliğinin azalması ile taşınım parametrelerinin düştüğü ve gelişi güzel değiştiği gözlemlenmiştir. Bu yüzden PVC polimeri ile en yüksek derecede uyum gösteren optimum plastikleştirici türü 2-NPOE olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.12. PVC bazlı PİİM ile Cr(VI) taşınımına plastikleştirici türünün etkisi: polimer ort Mw: 62000, ekstraktant oranı % (w/w): 27,00, film kalınlığı ort: 52,90 µm, plastikleştirici oranı % (w/w) : 24,97

Plastikleştirici türü	İM1			İM2		
	P (m/s)	$J_0$ (mol/m <sup>2</sup> s)	% RF	P (m/s)	$J_0$ (mol/m <sup>2</sup> s)	% RF
T2EHP	6,67E-08	3,00E-08	3,110	5,57E-09	2,54E-09	0,152
2-NPPE	3,33E-08	1,50E-08	1,029	3,00E-08	1,37E-08	1,060
B2EHA	<b>6,93E-08</b>	<b>3,12E-08</b>	<b>3,710</b>	<b>1,14E-07</b>	<b>5,44E-08</b>	<b>8,791</b>
2-NPOE	3,50E-08	1,57E-08	1,354	3,78E-08	1,70E-08	1,628
Plastikleştirici türü	İM3			İM4		
	P (m/s)	$J_0$ (mol/m <sup>2</sup> s)	% RF	P (m/s)	$J_0$ (mol/m <sup>2</sup> s)	% RF
T2EHP	3,12E-08	1,44E-08	1,039	1,22E-07	5,79E-08	0,283
2-NPPE	3,75E-08	1,74E-08	<b>0,642</b>	9,20E-08	4,37E-08	<b>5,437</b>
B2EHA	3,08E-08	1,43E-08	0,148	7,62E-08	3,62E-08	0,582
2-NPOE	<b>5,56E-08</b>	<b>2,59E-08</b>	0,593	<b>2,50E-07</b>	<b>1,16E-07</b>	4,549



Şekil 4.17. PVC bazlı PİİM'ler ile Cr(VI) taşınımının optimizasyon çalışmalarında plastikleştirici türünün akı değerine etkisi; polimer ort Mw: 62000, ekstraktant oranı % (w/w): 27,00, film kalınlığı ort: 52,90  $\mu\text{m}$ , plastikleştirici oranı % (w/w) : 24,97; besleme fazı: 25 mg/L Cr(VI), 0,5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; sıyırma fazı: 2,0 mol/L NaOH.



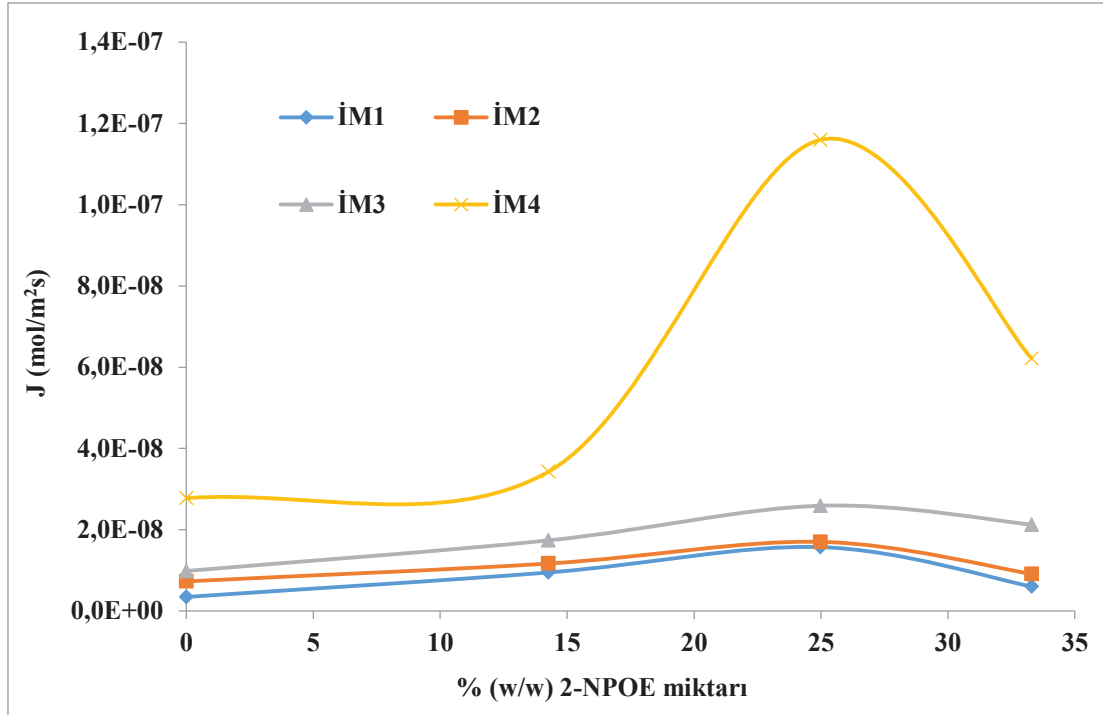
Şekil 4.18. PVC bazlı PİİM'ler ile Cr(VI) taşınımının optimizasyon çalışmalarında plastikleştirici türünün geçirgenlik katsayısına etkisi; polimer ort Mw: 62000, ekstraktant oranı % (w/w): 27,00, film kalınlığı ort: 52,90  $\mu\text{m}$ , plastikleştirici oranı % (w/w) : 24,97; besleme fazı: 25 mg/L Cr(VI), 0,5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; sıyırma fazı: 2,0 mol/L NaOH.

#### 4.5.1.4. Plastikleştirici miktarının etkisi

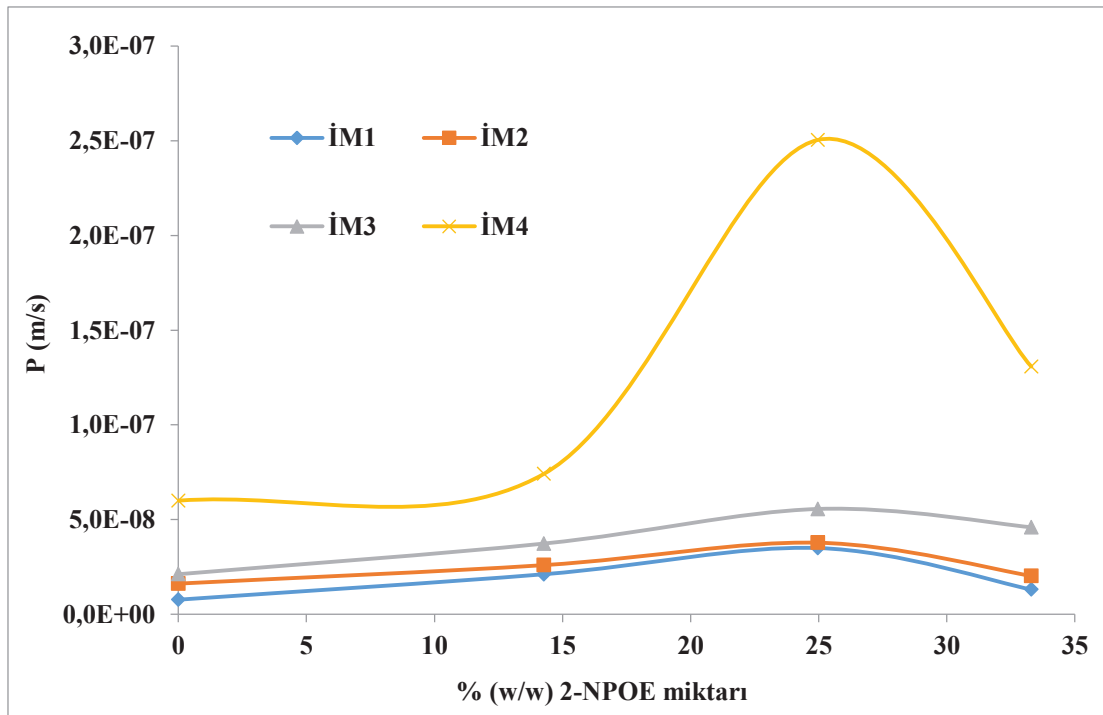
Deneysel çalışmalar kapsamında Cr(VI) taşınımı üzerine farklı miktarlardaki plastikleştiricinin etkisi incelenmiştir. Yapılan çalışmada PVC bazlı PİİM bileşiminde kullanılan polimer ve simetrik imidazolyum bromür tuz miktarları sabit tutularak plastikleştirici (2-NPOE) miktarı değiştirilmiş ve farklı bileşimlerde PİİM'ler elde edilmiştir. Deneysel çalışmalardan elde edilen  $J_0$  (mol/m<sup>2</sup>s), P (m/s) ve %RF değerleri Tablo 4.13'de verilmiş olup  $J_0$  ve P değerleri Şekil 4.19 ve Şekil 4.20'de grafiksel olarak gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde PVC bazlı PİİM içerisinde kullanılan plastikleştiricinin miktarı arttıkça Cr(VI) taşınımının da arttığı gözlemlenmiştir. Fakat daha fazla plastikleştirici kullanıldığında ise Cr(VI) taşınımının aksine azaldığı görülmüştür. Bu yüzden optimum plastikleştirici miktarı %24,97 (w/w) olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.13. PVC bazlı PİİM ile Cr(VI) taşınımına plastikleştirici oranının etkisi: plastikleştirici türü: 2-NPOE, polimer ort Mw: 62000, ekstraktant oranı % (w/w): 27,00, film kalınlığı ort: 52,90 µm.

2-NPOE miktarı % (w/w)	İM1			İM2		
	P (m/s)	$J_0$ (mol/m <sup>2</sup> s)	% RF	P (m/s)	$J_0$ (mol/m <sup>2</sup> s)	% RF
0,00	7,67E-09	3,45E-09	0,846	1,62E-08	7,28E-09	0,936
14,27	2,11E-08	9,48E-09	1,123	2,59E-08	1,17E-08	2,366
24,97	<b>3,50E-08</b>	<b>1,57E-08</b>	<b>1,354</b>	<b>3,78E-08</b>	<b>1,70E-08</b>	1,628
33,30	1,3E-08	6,01E-09	0,432	2,0E-08	9,11E-09	1,029
2-NPOE miktarı % (w/w)	İM3			İM4		
	P (m/s)	$J_0$ (mol/m <sup>2</sup> s)	% RF	P (m/s)	$J_0$ (mol/m <sup>2</sup> s)	% RF
0,00	2,11E-08	9,84E-09	0,236	6,00E-08	2,78E-08	1,271
14,27	3,73E-08	1,74E-08	0,013	7,41E-08	3,43E-08	0,058
24,97	<b>5,56E-08</b>	<b>2,59E-08</b>	<b>0,593</b>	<b>2,50E-07</b>	<b>1,16E-07</b>	<b>4,549</b>
33,30	4,6E-08	2,13E-08	0,552	1,3E-07	6,22E-08	2,769



Şekil 4.19. PVC bazlı PİİM'ler ile Cr(VI) taşınımının optimizasyon çalışmalarında plastikleştirici oranının akı değerine etkisi; 2-NPOE, polimer ort Mw: 62000, ekstraktant oranı % (w/w): 27,00, film kalınlığı ort: 52,90  $\mu$ m; besleme fazı: 25 mg/L Cr(VI), 0,5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; sıyırma fazı: 2,0 mol/L NaOH.



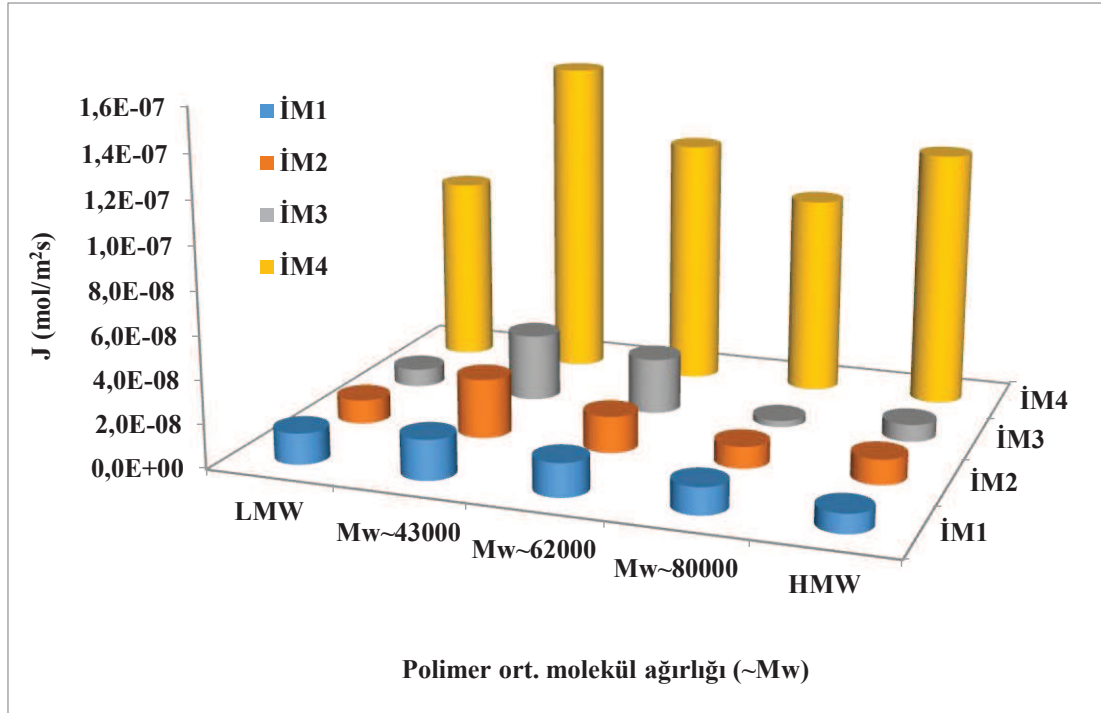
Şekil 4.20. PVC bazlı PİİM'ler ile Cr(VI) taşınımının optimizasyon çalışmalarında plastikleştirici oranının geçirgenlik katsayısına etkisi; 2-NPOE, polimer ort Mw: 62000, ekstraktant oranı % (w/w): 27,00, film kalınlığı ort: 52,90  $\mu$ m; besleme fazı: 25 mg/L Cr(VI), 0,5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; sıyırma fazı: 2,0 mol/L NaOH.

#### 4.5.1.5. Polimer ortalama molekül ağırlığının (~Mw) etkisi

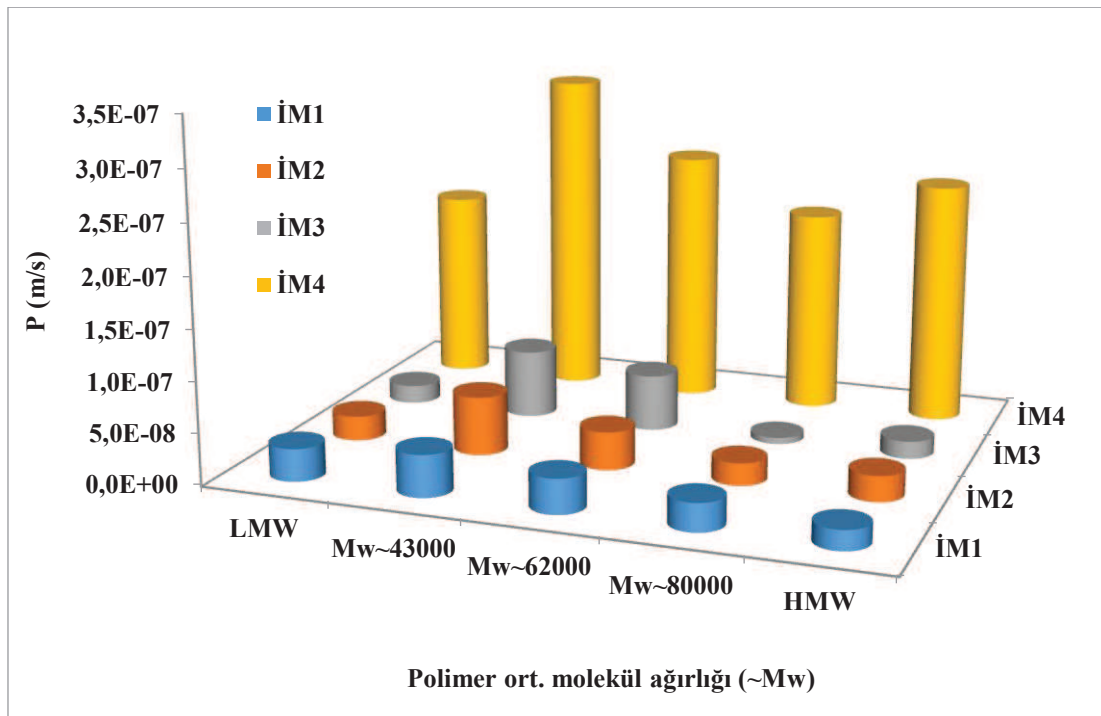
Deneysel çalışmalar kapsamında Cr(VI) taşınımı üzerine beş farklı ortalama molekül ağırlığına sahip PVC polimerlerinin etkisi incelenmiştir. Yapılan çalışmalarda simetrik imidazolyum bromür tuzu miktarı, plastikleştirici miktarı ve türü ve beş farklı ortalama molekül ağırlığına sahip PVC miktarları sabit tutularak ayrı ayrı beş farklı bileşimde PVC bazlı PİİM'ler hazırlanmıştır. Deneysel çalışmalardan elde edilen  $J_0$  (mol/m<sup>2</sup>s), P (m/s) ve %RF değerleri Tablo 4.14'te verilmiş olup  $J_0$  ve P değerleri Şekil 4.21 ve Şekil 4.22'de grafiksel olarak gösterilmiştir. Polimer ortalama molekül ağırlığı arttıkça  $J_0$  ve P değerleri önce artmış daha sonra azalmıştır. %RF değerlerinin de benzer şekilde değiştiği belirlenmiştir. Bu çalışmada Cr(VI) taşınım hızının ve kapasitesinin ortalama molekül ağırlığı (~Mw) 43000 g/mol olan PVC ile hazırlanan PİİM ile daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. Bu yüzden optimum ortalama molekül ağırlığı 43000 g/mol olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.14. PVC bazlı PİİM ile Cr(VI) taşınımına polimer ortalama molekül ağırlığının (~Mw) etkisi: plastikleştirici türü: 2-NPOE, ekstraktant oranı % (w/w): 27,00, film kalınlığı ort: 52,90 µm, plastikleştirici oranı % (w/w) : 24,97.

Polimer ortalama molekül ağırlığı (~Mw)	İM1			İM2		
	P (m/s)	$J_0$ (mol/m <sup>2</sup> s)	% RF	P (m/s)	$J_0$ (mol/m <sup>2</sup> s)	% RF
LMW	3,26E-08	1,46E-08	2,518	2,44E-08	1,11E-08	0,333
Mw~43000	<b>4,22E-08</b>	<b>1,89E-08</b>	<b>4,101</b>	<b>5,79E-08</b>	<b>2,76E-08</b>	0,188
Mw~62000	3,50E-08	1,57E-08	1,354	3,78E-08	1,70E-08	<b>1,628</b>
Mw~80000	2,82E-08	1,26E-08	3,312	2,24E-08	1,02E-08	0,333
HMW	1,99E-08	8,93E-09	0,707	2,56E-08	1,17E-08	0,196
Polimer ortalama molekül ağırlığı (~Mw)	İM3			İM4		
	P (m/s)	$J_0$ (mol/m <sup>2</sup> s)	% RF	P (m/s)	$J_0$ (mol/m <sup>2</sup> s)	% RF
LMW	1,80E-08	8,38E-09	<b>0,952</b>	1,89E-07	8,81E-08	2,199
Mw~43000	<b>6,73E-08</b>	<b>3,13E-08</b>	0,639	<b>3,22E-07</b>	<b>1,50E-07</b>	<b>5,455</b>
Mw~62000	5,56E-08	2,59E-08	0,593	2,50E-07	1,16E-07	4,549
Mw~80000	6,25E-09	2,91E-09	0,103	2,00E-07	9,33E-08	3,448
HMW	1,73E-08	8,01E-09	0,732	2,39E-07	1,20E-07	3,044



Şekil 4.21. PVC bazlı PİİM'ler ile Cr(VI) taşınımının optimizasyon çalışmalarında polimer ortalama molekül ağırlığının (~Mw) akı değerine etkisi; ; plastikleştirici türü: 2-NPOE, ekstraktant oranı % (w/w): 27,00, film kalınlığı ort: 52,90  $\mu\text{m}$ , plastikleştirici oranı % (w/w) : 24,97; besleme fazı: 25 mg/L Cr(VI), 0,5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; sıyırma fazı: 2,0 mol/L NaOH.



Şekil 4.22. PVC bazlı PİİM'ler ile Cr(VI) taşınımının optimizasyon çalışmalarında polimer ortalama molekül ağırlığının (~Mw) geçirgenlik katsayısına etkisi; ; plastikleştirici türü: 2-NPOE, ekstraktant oranı % (w/w): 27,00, film kalınlığı ort: 52,90  $\mu\text{m}$ , plastikleştirici oranı % (w/w) : 24,97; besleme fazı: 25 mg/L Cr(VI), 0,5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; sıyırma fazı: 2,0 mol/L NaOH.

## 4.5.2. PVDF-HFP bazlı PİİM'ler ile Cr(VI) taşınımı

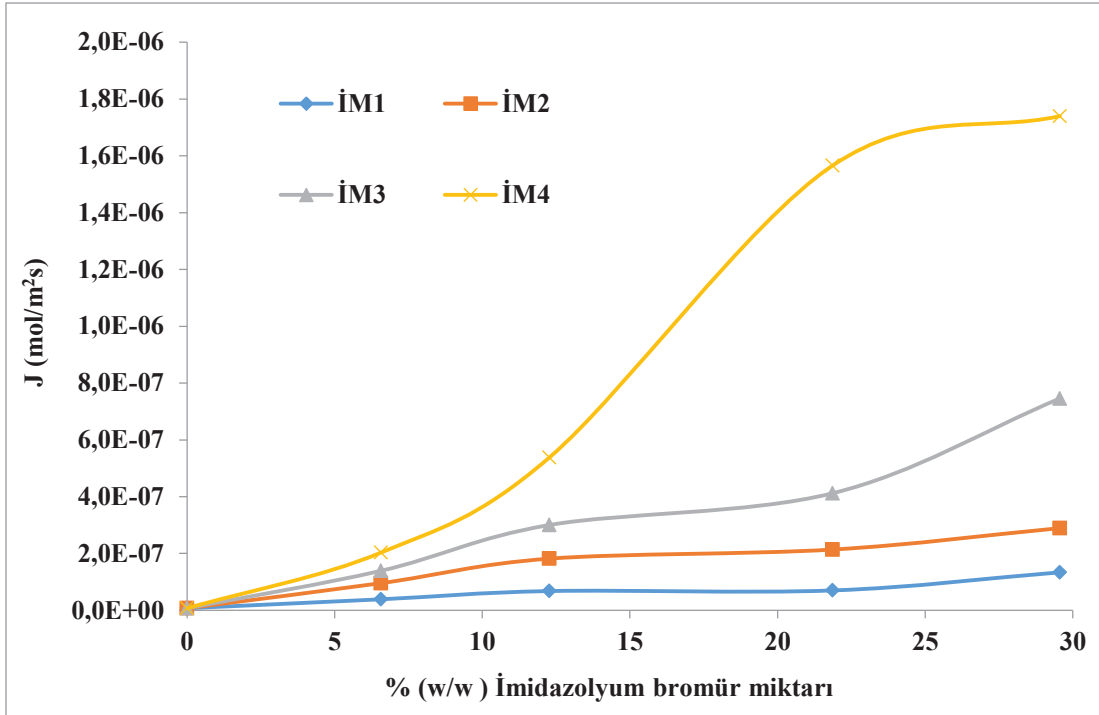
### 4.5.2.1. Ekstraktant miktarının etkisi

Deneysel çalışmalar kapsamında simetrik imidazolyum bromür tuzlarının hazırlanan PVDF-HFP bazlı PİİM'ler içerisindeki artan miktarları ile anyonik  $\text{HCrO}_4^-$ 'nin taşınım verimliliği araştırılmıştır. PVDF-HFP bazlı PİİM bileşiminde plastikleştirici ve baz polimer miktarı sabit tutularak ekstraktant olarak simetrik imidazolyum bromür tuzlarının miktarı değiştirilmiştir. Deneysel çalışmalardan elde edilen  $J_0$  ( $\text{mol/m}^2\text{s}$ ),  $P$  ( $\text{m/s}$ ) ve %RF değerleri Tablo 4.15'de verilmiş olup  $J_0$  ve  $P$  değerleri Şekil 4.23 ve Şekil 4.24'te grafiksel olarak gösterilmiştir. PİİM içerisindeki ekstraktant miktarı arttıkça  $P$  ve  $J_0$  değerleri de artmıştır. % RF değerlerinin de buna paralel olarak arttığı belirlenmiştir. Simetrik imidazolyum bromür tuzlarının 1 ve 3. konumlarına bağlı düz alkil zincir uzunluklarının artmasıyla Cr(VI) taşınımında beklendiği gibi artmıştır. Düz alkil zincir uzunluklarının artması ile simetrik imidazolyum bromür tuzlarının hidrofobik karakteri artmakta ve sudaki çözünürlükleri azalmaktadır. Simetrik imidazolyum bromür tuzlarının bu özelliği ile ekstraksiyon veriminin artması zincir uzunluklarının ekstraksiyondaki etkinliğini yansıtmaktadır. Fakat grafiklerden de görüldüğü gibi Cr(VI) taşınımında belli bir değerden sonra artışın düştüğü yani membranın doyuma ulaştığı görülmüştür. Bu yüzden optimum ekstraktant miktarı %21,86 (w/w) olarak belirlenmiştir.

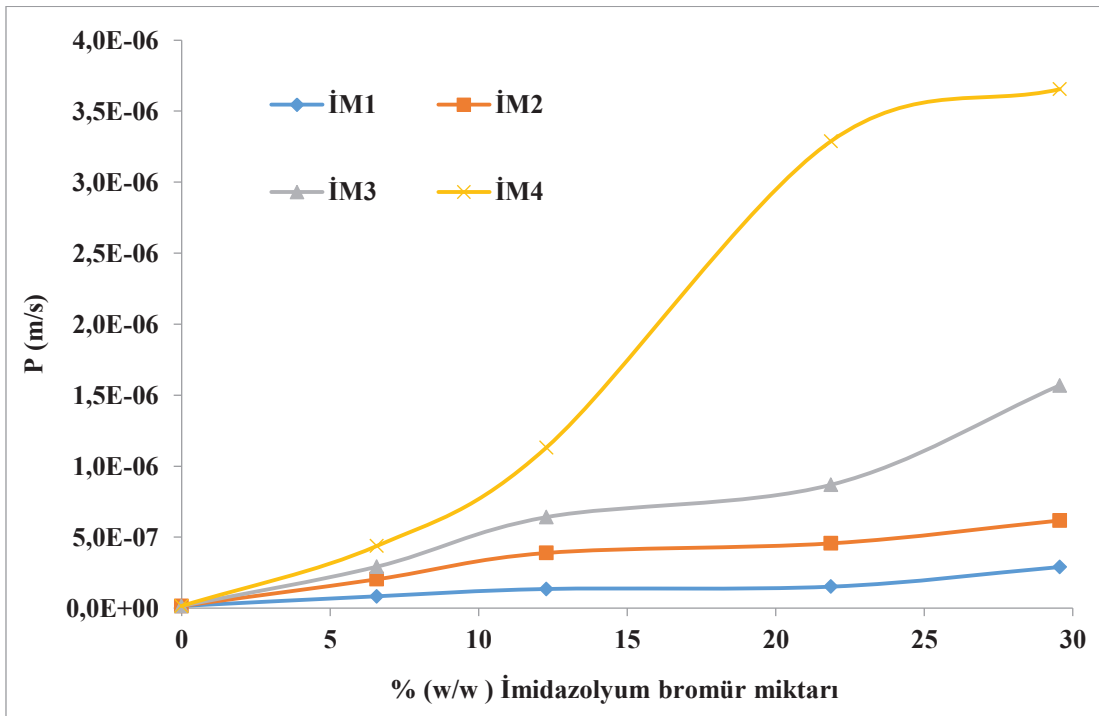
Tablo 4.15. PVDF-HFP bazlı PİİM ile Cr(VI) taşınımına ekstraktant oranının etkisi; plastikleştirici türü: 2-NPOE, plastikleştirici oranı % (w/w) : 11,35, film kalınlığı ort: 111,67  $\mu\text{m}$ .

Ekstraktant miktarı (% w/w)	İM1			İM2		
	P (m/s)	$J_0$ (mol/m <sup>2</sup> s)	% RF	P (m/s)	$J_0$ (mol/m <sup>2</sup> s)	% RF
0,00	1,58E-08	7,28E-09	0,000	1,58E-08	7,28E-09	0,104
6,57	8,39E-08	3,87E-08	0,000	2,04E-07	9,55E-08	25,361
12,27	1,35E-07	6,78E-08	8,525	3,89E-07	1,82E-07	21,487
21,86	1,52E-07	6,99E-08	8,588	4,57E-07	2,14E-07	23,405
29,56	2,90E-07	1,34E-07	19,238	6,18E-07	2,89E-07	30,684
Ekstraktant miktarı (% w/w)	İM3			İM4		
	P (m/s)	$J_0$ (mol/m <sup>2</sup> s)	% RF	P (m/s)	$J_0$ (mol/m <sup>2</sup> s)	% RF
0,00	1,58E-08	7,28E-09	0,104	1,58E-08	7,28E-09	0,104
6,57	2,92E-07	1,39E-07	0,276	4,38E-07	2,03E-07	0,819
12,27	6,41E-07	3,00E-07	39,384	1,13E-06	5,38E-07	22,014
21,86	8,69E-07	4,12E-07	8,105	3,29E-06	1,57E-06	75,911
29,56	1,57E-06	7,46E-07	53,945	3,65E-06	1,74E-06	77,919





Şekil 4.23. PVDF-HFP bazlı PİİM'ler ile Cr(VI) taşınımının optimizasyon çalışmalarında imidazolyum bromür tuzu oranının akı değerine etkisi; plastikleştirici türü: plastikleştirici türü: 2-NPOE, plastikleştirici oranı % (w/w) : 11,35, film kalınlığı ort: 111,67  $\mu\text{m}$ ; besleme fazı: 25 mg/L Cr(VI), 0,5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; sıyırma fazı: 2,0 mol/L NaOH.



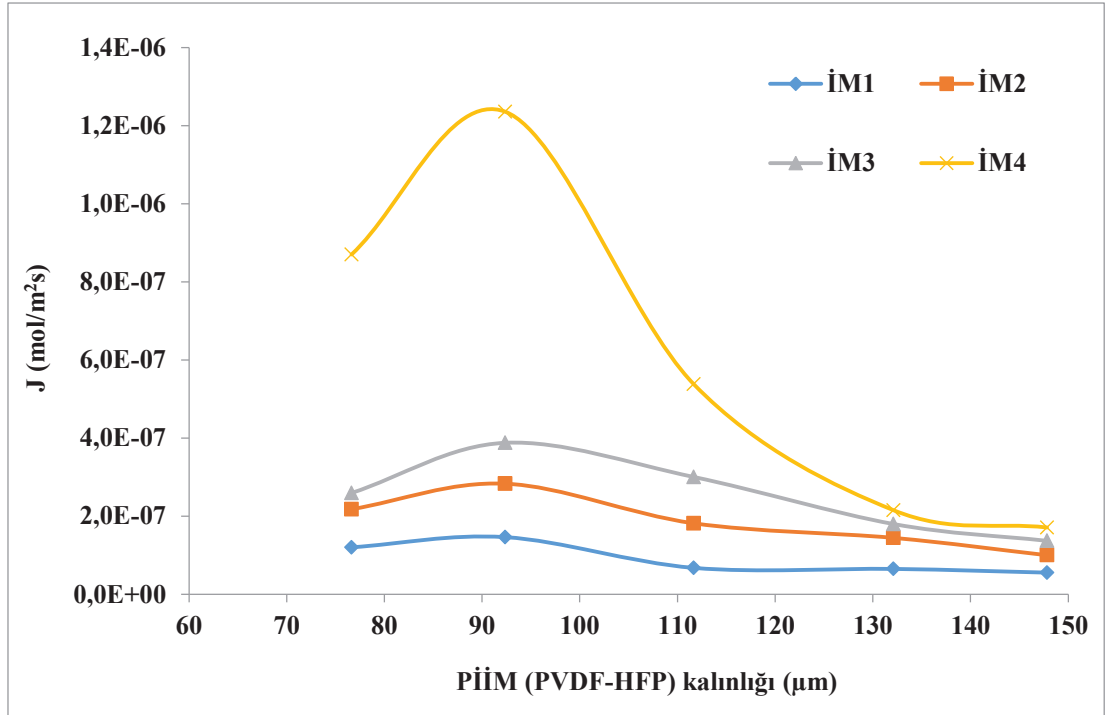
Şekil 4.24. PVDF-HFP bazlı PİİM'ler ile Cr(VI) taşınımının optimizasyon çalışmalarında imidazolyum bromür tuzu oranının geçirgenlik katsayısına etkisi; plastikleştirici türü: plastikleştirici türü: 2-NPOE, plastikleştirici oranı % (w/w) : 11,35, film kalınlığı ort: 111,67  $\mu\text{m}$ ; besleme fazı: 25 mg/L Cr(VI), 0,5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; sıyırma fazı: 2,0 mol/L NaOH.

#### 4.5.2.2. PİİM kalınlığının etkisi

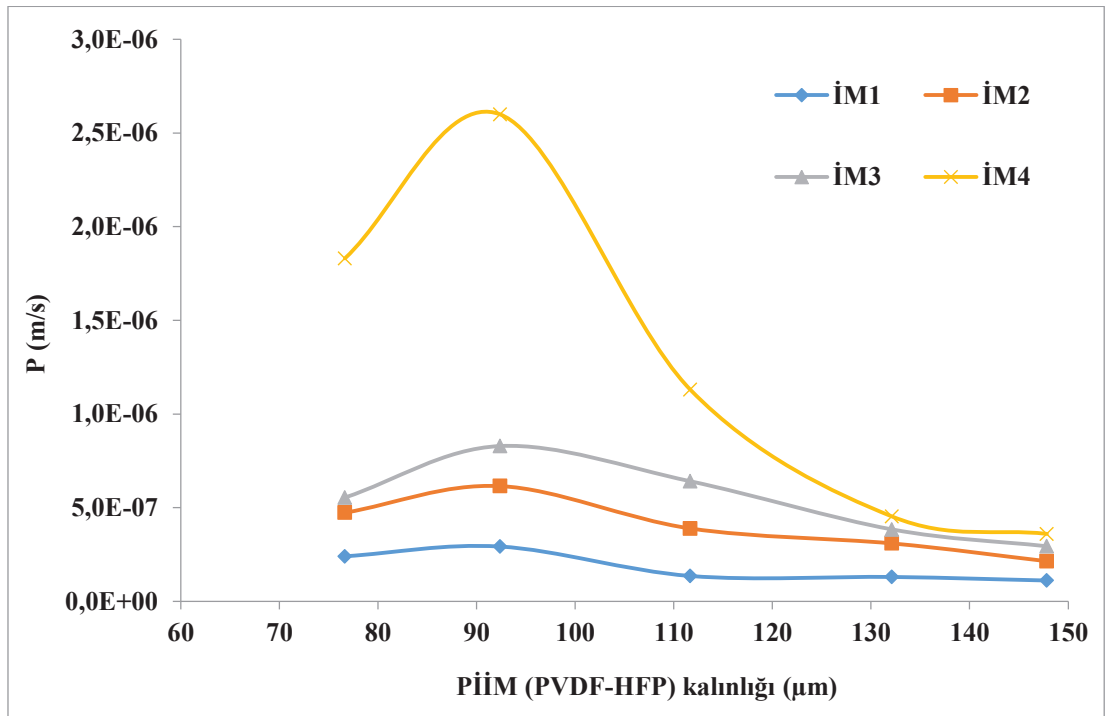
Deneysel çalışmalar kapsamında farklı miktarlarda PVC polimeri kullanılarak imidazolyum tuzu ve plastikleştirici miktarları da sabit tutularak farklı kalınlıklarda hazırlanan PVDF-HFP bazlı PİİM'ler ile Cr(VI) taşınım verimliliği araştırılmıştır. Deneysel çalışmalardan elde edilen  $J_0$  (mol/m<sup>2</sup>s), P (m/s) ve %RF değerleri Tablo 4.16'da verilmiş olup  $J_0$  ve P değerleri Şekil 4.25 ve Şekil 4.26'da grafiksel olarak gösterilmiştir. Grafiklere bakıldığında PİİM kalınlığı arttıkça P ve  $J_0$  değerlerinin önce arttığı daha sonra da azaldığı görülmektedir. Deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere daha ince kalınlıklarda PVDF-HFP bazlı PİİM'ler de hazırlanmıştır. Ancak bu membran kalınlıkları fiziksel olarak çok düşük bir dayanıma sahip olduğu için taşınım deneylerinde kullanılamamıştır. İnce kalınlıkta olan PVDF-HFP bazlı PİİM'lerin gözenek boyutlarının çok büyük olduğu SEM görüntülerinden belirlenmiştir. Bu kapsamda sıyırma ve besleme fazlarının difüzyon ile birbirine karıştığı ve sulu faz pH'nın değişime uğradığı gözlemlenmiştir. Bu yüzden çalışmalar sonucunda Cr(VI) taşınım deneylerinde kullanılan PVDF bazlı PİİM'lerin optimum membran kalınlığı 92,38 µm olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.16. PVDF-HFP bazlı PİİM ile Cr(VI) taşınımına membran kalınlığının etkisi; plastikleştirici türü: 2-NPOE, plastikleştirici oranı % (w/w) : 11,35, ekstraktant oranı % (w/w): 12,27.

Kalınlık (µm)	İM1			İM2		
	P (m/s)	$J_0$ (mol/m <sup>2</sup> s)	% RF	P (m/s)	$J_0$ (mol/m <sup>2</sup> s)	% RF
76,64	2,40E-07	1,20E-07	10,476	4,73E-07	2,18E-07	24,518
<b>92,38</b>	<b>2,92E-07</b>	<b>1,46E-07</b>	<b>19,736</b>	<b>6,15E-07</b>	<b>2,83E-07</b>	<b>33,769</b>
111,67	1,35E-07	6,78E-08	8,525	3,89E-07	1,82E-07	21,810
132,12	1,30E-07	6,51E-08	7,403	3,09E-07	1,45E-07	18,561
147,83	1,11E-07	5,56E-08	4,995	2,14E-07	1,00E-07	15,447
Kalınlık (µm)	İM3			İM4		
	P (m/s)	$J_0$ (mol/m <sup>2</sup> s)	% RF	P (m/s)	$J_0$ (mol/m <sup>2</sup> s)	% RF
76,64	5,54E-07	2,60E-07	27,045	1,83E-06	8,70E-07	37,280
<b>92,38</b>	<b>8,29E-07</b>	<b>3,88E-07</b>	<b>33,703</b>	<b>2,60E-06</b>	<b>1,24E-06</b>	<b>67,242</b>
111,67	6,41E-07	3,00E-07	<b>39,384</b>	1,13E-06	5,38E-07	22,014
132,12	3,84E-07	1,80E-07	11,509	4,53E-07	2,15E-07	7,755
147,83	2,94E-07	1,37E-07	9,113	3,60E-07	1,71E-07	4,037



Şekil 4.25. PVDF-HFP bazlı PİİM'ler ile Cr(VI) taşınımının optimizasyon çalışmalarında PİİM kalınlığının akı değerine etkisi; plastikleştirici türü: plastikleştirici türü: 2-NPOE, plastikleştirici oranı % (w/w) : 11,35, ekstraktant oranı % (w/w): 12,27; besleme fazı: 25 mg/L Cr(VI), 0,5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; sıyırma fazı: 2,0 mol/L NaOH.



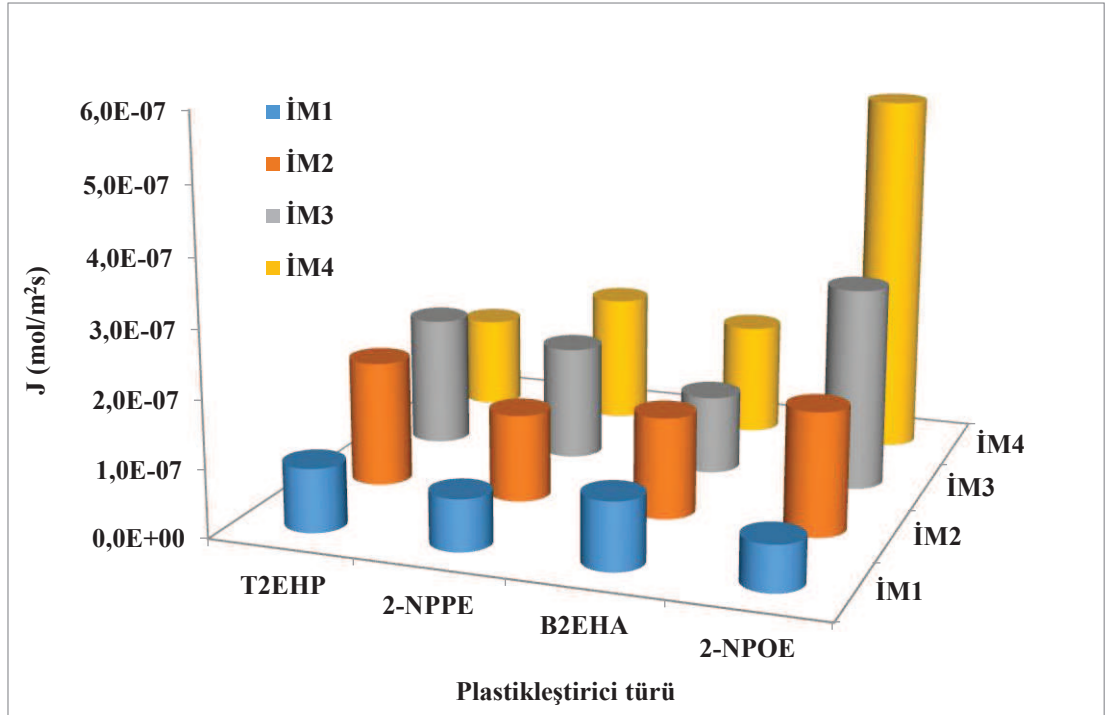
Şekil 4.26. PVDF-HFP bazlı PİİM'ler ile Cr(VI) taşınımının optimizasyon çalışmalarında PİİM kalınlığının geçirgenlik katsayısına etkisi; plastikleştirici türü: plastikleştirici türü: 2-NPOE, plastikleştirici oranı % (w/w) : 11,35, ekstraktant oranı % (w/w): 12,27; besleme fazı: 25 mg/L Cr(VI), 0,5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; sıyırma fazı: 2,0 mol/L NaOH.

### 4.5.2.3. Plastikleştirici türünün etkisi

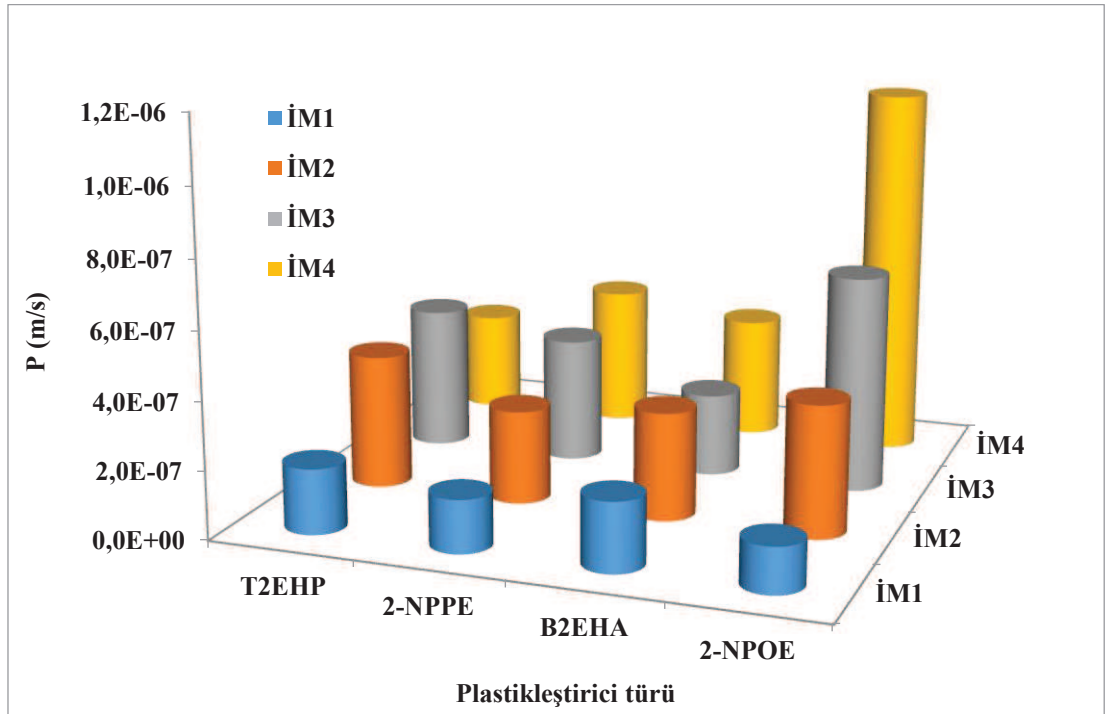
Deneysel çalışmalar kapsamında Cr(VI) taşınımı üzerine farklı kimyasal yapıdaki plastikleştirici türlerinin etkisi incelenmiştir. Yapılan çalışmalarda simetrik imidazolyum bromür tuzu ve baz polimer miktarları sabit tutularak farklı plastikleştirici türleri ((2-NPOE, 2-NPPE, T2HEP, B2EHA) hazırlanan PVDF-HFP bazlı PİİM bileşiminde kullanılmıştır. Deneysel çalışmalardan elde edilen  $J_0$  (mol/m<sup>2</sup>s), P (m/s) ve %RF değerleri Tablo 4.17’de verilmiş olup  $J_0$  ve P değerleri Şekil 4.27 ve Şekil 4.28’de grafiksel olarak gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre simetrik imidazolyum bromür tuzları ile en uyumlu plastikleştirici türünün 2-NPOE olduğu görülmüştür. Ayrıca bileşiminde 2-NPOE ve 2-NPPE kullanılan PVDF-HFP bazlı PİİM’lerin simetrik imidazolyum bromür tuzunun 1 ve 3. konumuna bağlı düz alkil zincir gruplarının uzunluğunun artışıyla Cr(VI) taşınımının doğrusal olarak arttığı gözlemlenmiştir. Fakat diğer plastikleştirici türlerinin kullanıldığı PİİM bileşimleri ile elde edilen Cr(VI) taşınım sonuçlarında aynı korelasyon görülemediği. Bu yüzden optimum plastikleştirici türü 2-NPOE olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.17. PVDF-HFP bazlı PİİM ile Cr(VI) taşınımına plastikleştirici türünün etkisi: plastikleştirici oranı % (w/w): 11,35, ekstraktant oranı % (w/w): 12,27, film kalınlığı ort: 111,67 µm.

Plastikleştirici türü	İM1			İM2		
	P (m/s)	$J_0$ (mol/m <sup>2</sup> s)	% RF	P (m/s)	$J_0$ (mol/m <sup>2</sup> s)	% RF
T2EHP	1,93E-07	9,41E-08	7,487	<b>3,95E-07</b>	<b>1,85E-07</b>	19,175
2-NPPE	1,57E-07	7,65E-08	6,483	2,76E-07	1,30E-07	19,999
B2EHA	<b>2,05E-07</b>	<b>1,00E-07</b>	<b>12,869</b>	3,18E-07	1,49E-07	19,157
2-NPOE	1,35E-07	6,78E-08	8,525	3,89E-07	1,82E-07	<b>21,487</b>
Plastikleştirici türü	İM3			İM4		
	P (m/s)	$J_0$ (mol/m <sup>2</sup> s)	% RF	P (m/s)	$J_0$ (mol/m <sup>2</sup> s)	% RF
T2EHP	4,22E-07	1,94E-07	20,564	2,95E-07	1,37E-07	2,375
2-NPPE	3,69E-07	1,70E-07	11,469	4,14E-07	1,92E-07	14,648
B2EHA	2,44E-07	1,16E-07	9,767	3,59E-07	1,67E-07	5,384
2-NPOE	<b>6,40E-07</b>	<b>3,00E-07</b>	<b>39,384</b>	<b>1,10E-06</b>	<b>5,38E-07</b>	<b>22,014</b>



Şekil 4.27. PVDF-HFP bazlı PiİM'ler ile Cr(VI) taşınımının optimizasyon çalışmalarında plastikleştirici türünün akı değerine etkisi; plastikleştirici oranı % (w/w): 11,35, ekstraktant oranı % (w/w): 12,27, film kalınlığı ort: 111,67  $\mu\text{m}$ ; besleme fazı: 25 mg/L Cr(VI), 0,5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; sıyırma fazı: 2,0 mol/L NaOH.



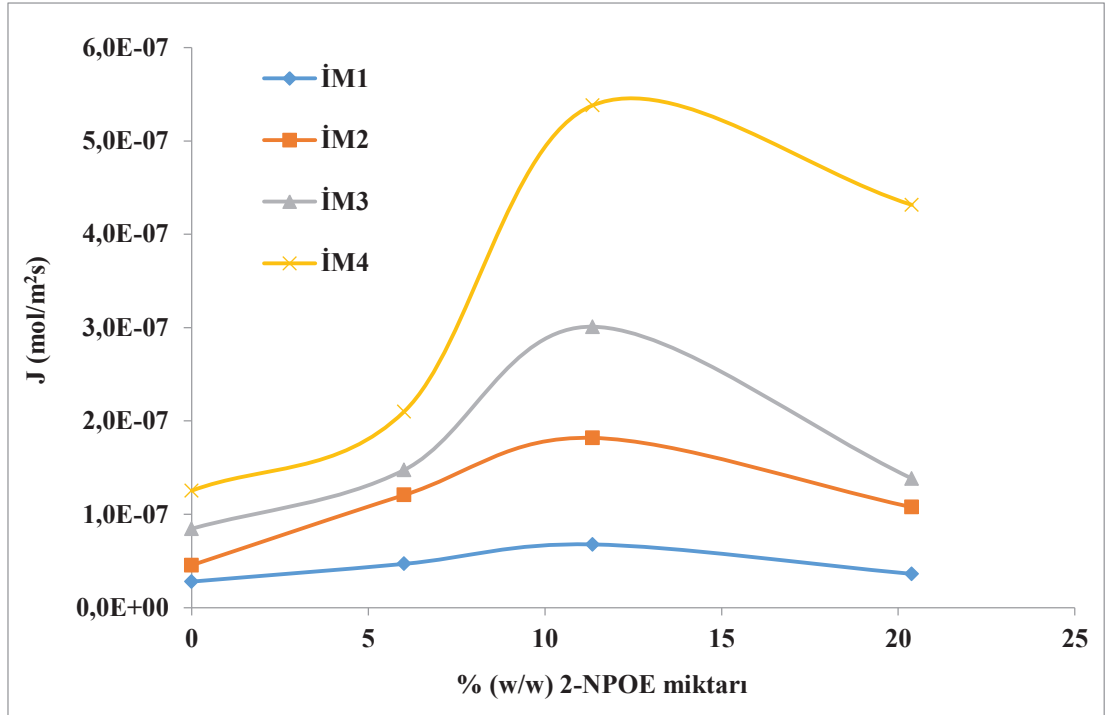
Şekil 4.28. PVDF-HFP bazlı PiİM'ler ile Cr(VI) taşınımının optimizasyon çalışmalarında plastikleştirici türünün geçirgenlik katsayısına etkisi; plastikleştirici oranı % (w/w): 11,35, ekstraktant oranı % (w/w): 12,27, film kalınlığı ort: 111,67  $\mu\text{m}$ ; besleme fazı: 25 mg/L Cr(VI), 0,5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; sıyırma fazı: 2,0 mol/L NaOH.

#### 4.5.2.4. Plastikleştirici miktarının etkisi

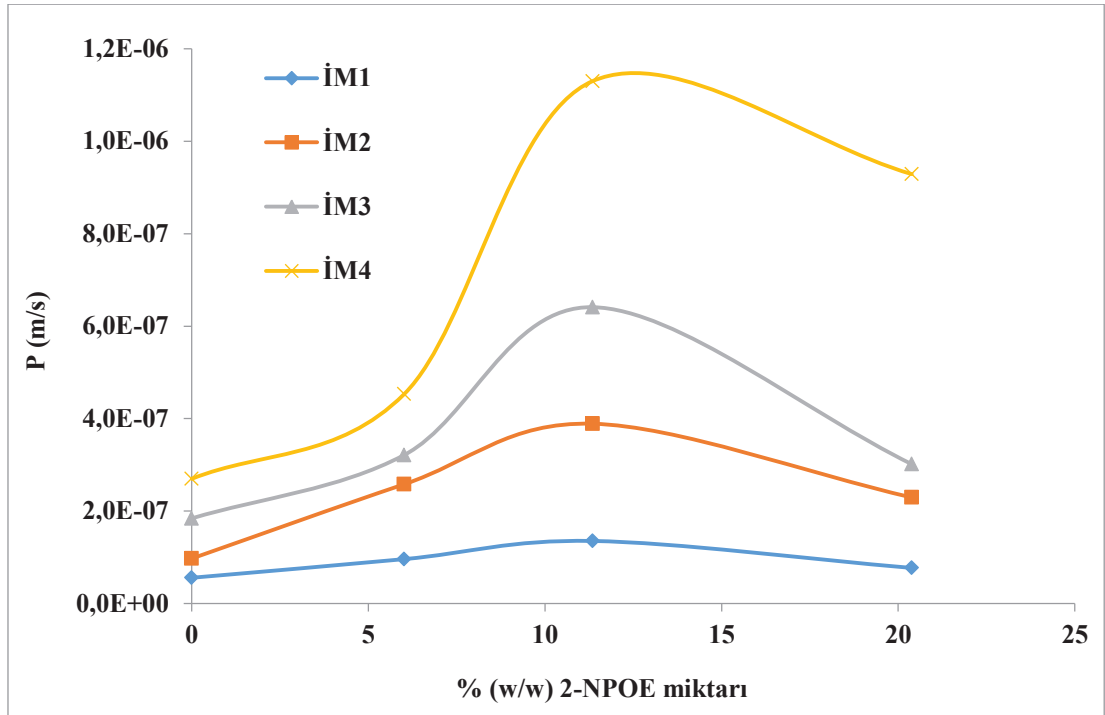
Deneysel çalışmalar kapsamında Cr(VI) taşınımı üzerine farklı miktarlardaki plastikleştiricinin etkisi incelenmiştir. PVDF-HFP bazlı PİİM bileşiminde kullanılan polimer ve simetrik imidazolyum bromür tuz miktarları sabit tutularak 2-NPOE miktarları değiştirilmiş ve farklı bileşimlerde PİİM'ler elde edilmiştir. Deneysel çalışmalardan elde edilen  $J_0$  (mol/m<sup>2</sup>s), P (m/s) ve %RF değerleri Tablo 4.18'de verilmiş olup  $J_0$  ve P değerleri Şekil 4.29 ve Şekil 4.30'da grafiksel olarak gösterilmiştir. PVDF-HFP bazlı PİİM içerisinde kullanılan plastikleştirici miktarı arttıkça Cr(VI) taşınımının da arttığı gözlemlenmiştir. Fakat grafiklerden de görüldüğü gibi aşırı miktarda plastikleştirici kullanıldığında ise Cr(VI) taşınımının aksine azaldığı görülmüştür. Bu yüzden optimum plastikleştirici miktarı %11,35 (w/w) olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.18. PVDF-HFP bazlı PİİM ile Cr(VI) taşınımına plastikleştirici oranının etkisi: plastikleştirici türü: 2-NPOE, ekstraktant oranı % (w/w): 12,27, film kalınlığı ort: 111,67  $\mu$ m.

2-NPOE oranı % (w/w)	İM1			İM2		
	P (m/s)	$J_0$ (mol/m <sup>2</sup> s)	% RF	P (m/s)	$J_0$ (mol/m <sup>2</sup> s)	% RF
0,00	5,57E-08	2,79E-08	7,860	9,73E-08	4,55E-08	<b>22,866</b>
6,02	9,61E-08	4,69E-08	10,868	2,58E-07	1,21E-07	21,132
11,35	<b>1,35E-07</b>	<b>6,78E-08</b>	8,525	<b>3,89E-07</b>	<b>1,82E-07</b>	21,487
20,38	7,70E-08	3,62E-08	<b>20,109</b>	2,29E-07	1,08E-07	11,180
2-NPOE oranı % (w/w)	İM3			İM4		
	P (m/s)	$J_0$ (mol/m <sup>2</sup> s)	% RF	P (m/s)	$J_0$ (mol/m <sup>2</sup> s)	% RF
0,00	1,84E-07	8,46E-08	9,115	2,70E-07	1,25E-07	1,177
6,02	3,21E-07	1,48E-07	7,530	4,53E-07	2,10E-07	2,162
11,35	<b>6,41E-07</b>	<b>3,01E-07</b>	<b>39,384</b>	<b>1,13E-06</b>	<b>5,38E-07</b>	<b>22,014</b>
20,38	3,01E-07	1,38E-07	12,782	9,29E-07	4,32E-07	16,886



Şekil 4.29. PVDF-HFP bazlı PİİM'ler ile Cr(VI) taşınımının optimizasyon çalışmalarında plastikleştirici oranının akı değerine etkisi; plastikleştirici türü: plastikleştirici türü: 2-NPOE, ekstraktant oranı % (w/w): 12,27, film kalınlığı ort: 111,67  $\mu\text{m}$ ; besleme fazı: 25 mg/L Cr(VI), 0,5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; sıyırma fazı: 2,0 mol/L NaOH.



Şekil 4.30. PVDF-HFP bazlı PİİM'ler ile Cr(VI) taşınımının optimizasyon çalışmalarında plastikleştirici oranının geçirgenlik katsayısına etkisi; plastikleştirici türü: plastikleştirici türü: 2-NPOE, ekstraktant oranı % (w/w): 12,27, film kalınlığı ort: 111,67  $\mu\text{m}$ ; besleme fazı: 25 mg/L Cr(VI), 0,5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; sıyırma fazı: 2,0 mol/L NaOH.

#### 4.6. PİİM Bileşimlerinin Belirlenmesi ve Cr(VI) Taşınımı

Deneysel çalışmalar kapsamında Cr(VI) taşınımı için PVC ve PVDF-HFP bazlı PİİM bileşimleri ayrı ayrı belirlenerek optimize edilmiştir. Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar Tablo 4.19’da verilmiştir. Sonuç olarak asidik sulu çözelti ortamında anyonik olarak bulunan Cr(VI) iyonlarının taşınımında kullanılacak optimum PİİM’lerin temel özellikleri belirlenmiştir.

Tablo 4.19. Asidik çözeltilerden Cr(VI) taşınımı için optimum PVC ve PVDF-HFP bazlı PİİM’lerin özellikleri

Parametre	Optimum PİİM bileşimleri	
	PVDF-HFP	PVC
İM tuzu miktarı %(w/w)	%21,86	%27
Kalınlık (µm)	92,38	52,90
Plastikleştirici miktarı %(w/w)	%11,35	%24,97
Plastikleştirici türü	2-NPOE	2-NPOE
Polimer ortalama mol kütlesi (~Mw) (g/mol)	400.000	43000

Optimizasyon çalışmalarından elde edilen optimum değerler kapsamında her bir simetrik imidazolyum bromür tuzu için PVC ve PVDF-HFP bazlı optimum PİİM’ler hazırlandı. Hazırlanan optimum PİİM’ler kullanılarak 1, 25 ve 75 mg/L olmak üzere 3 farklı başlangıç konsantrasyonunda Cr(VI) içeren asidik sulu çözeltilerinden Cr(VI) taşınımı gerçekleştirildi. Bu çalışma ile Cr(VI) konsantrasyon miktarının taşınımına olan etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

##### 4.6.1. PVC bazlı optimum PİİM’ler ile Cr(VI) taşınımı

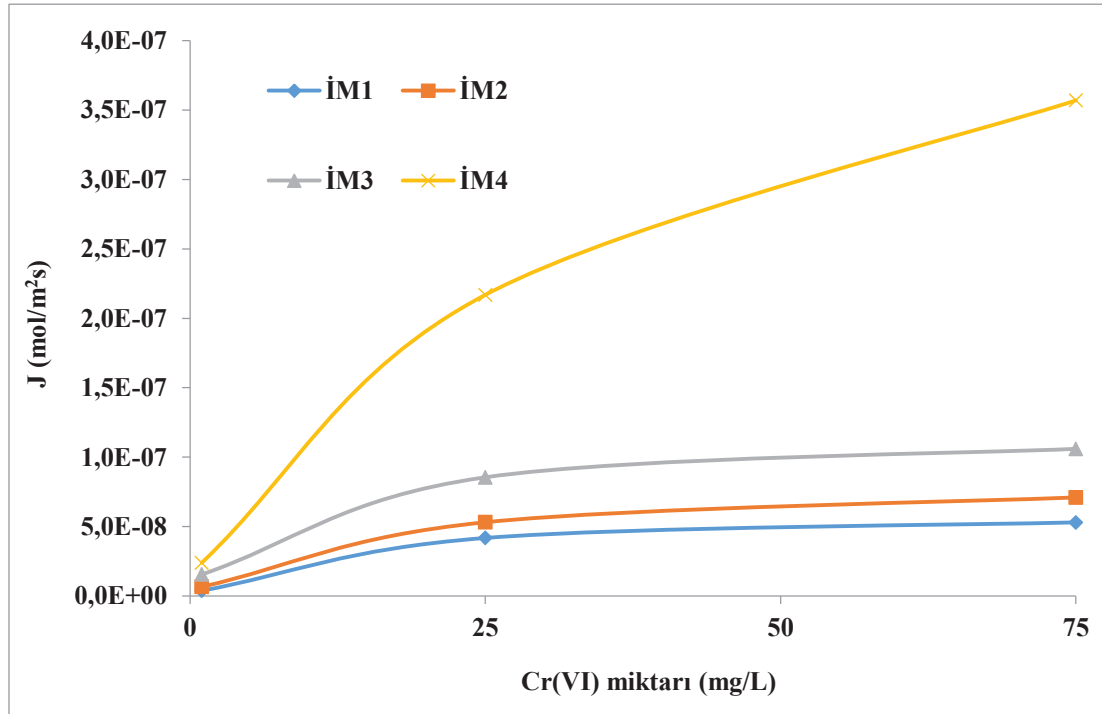
Deneysel çalışmalar kapsamında elde edilen  $J_0$  (mol/m<sup>2</sup>s), P (m/s) ve %RF değerleri Tablo 4.20’de verilmiş olup  $J_0$  ve P değerleri Şekil 4.31 ve Şekil 4.32’de grafiksel olarak gösterilmiştir. Elde edilen verilere göre Cr(VI) başlangıç konsantrasyonu arttıkça  $J_0$  değerinin arttığı belirlenmiştir. Fakat P ve %RF değerlerinin ise 1 mg/L başlangıç konsantrasyonunda en yüksek değerde olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca taşınım parametrelerinin imidazolyum tuzlarının alkil zincir uzunluklarına bağlı olarak arttığı belirlenmiştir. Sonuç olarak  $J_0$  değerlerinin 75 mg/L başlangıç



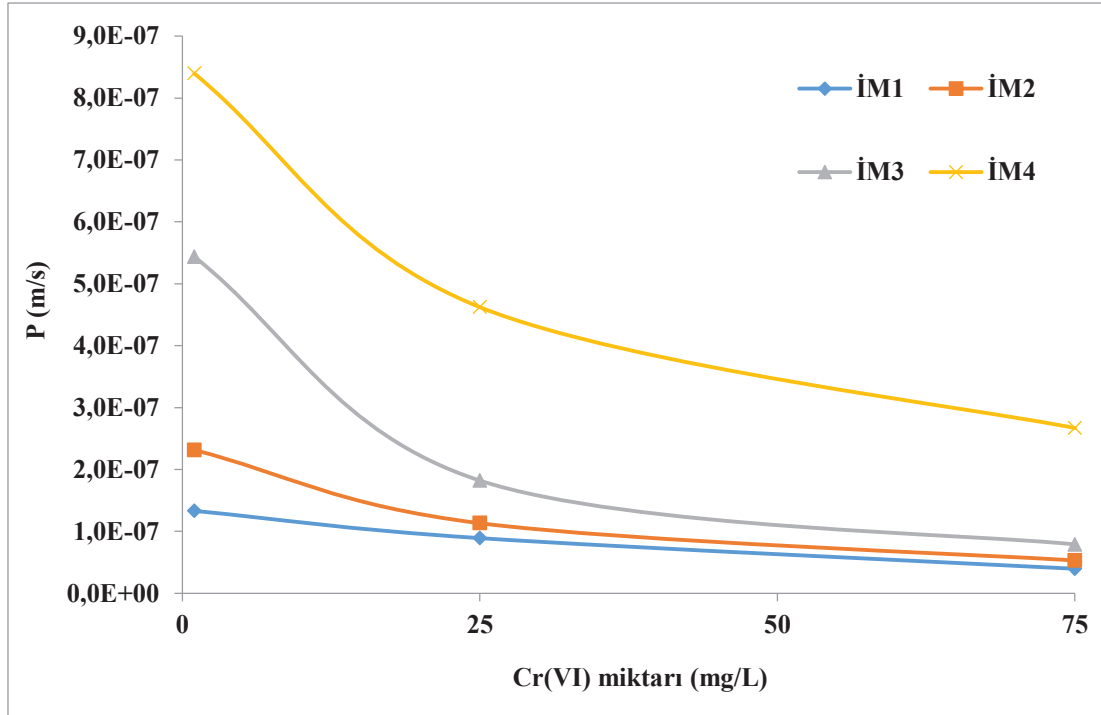
konsantrasyonunda, P ve %RF değerlerinin ise 1 mg/L başlangıç konsantrasyonunda en yüksek değerde olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 4.20. PVC bazlı optimum PİM ile Cr(VI) taşımına Cr(VI) konsantrasyonunun etkisi; Polimer ort Mw: 43000, ekstraktant oranı % (w/w): 27,00, film kalınlığı ort: 52,90  $\mu\text{m}$ , plastikleştirici oranı % (w/w) : 24,97, plastikleştirici türü: 2-NPOE.

İM kodu	Taşıma değerleri	Cr(VI) konsantrasyonu		
		1 mg/L	25 mg/L	75 mg/L
İM1	P (m/s)	1,33E-07	8,91E-08	3,96E-08
	$J_0$ (mol/m <sup>2</sup> s)	3,80E-09	4,18E-08	5,30E-08
	% RF	6,767	2,627	1,932
İM2	P (m/s)	2,31E-07	1,13E-07	5,31E-08
	$J_0$ (mol/m <sup>2</sup> s)	6,61E-09	5,31E-08	7,10E-08
	% RF	8,222	3,203	2,166
İM3	P (m/s)	5,44E-07	1,82E-07	7,89E-08
	$J_0$ (mol/m <sup>2</sup> s)	1,55E-08	8,55E-08	1,06E-07
	% RF	10,405	3,469	2,368
İM4	P (m/s)	8,40E-07	4,62E-07	2,67E-07
	$J_0$ (mol/m <sup>2</sup> s)	2,40E-08	2,17E-07	3,57E-07
	% RF	16,225	4,975	2,725



Şekil 4.31. Optimum taşıma şartlarında PVC bazlı optimum PİM ile besleme fazındaki Cr(VI) konsantrasyonunun akı değerine etkisi; Polimer ort Mw: 43000, ekstraktant oranı % (w/w): 27,00, film kalınlığı ort: 52,90  $\mu\text{m}$ , plastikleştirici oranı % (w/w) : 24,97, plastikleştirici türü: 2-NPOE; besleme fazı: 1, 25 ve 75 mg/L Cr(VI), 0,5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; sıyırma fazı: 2,0 mol/L NaOH



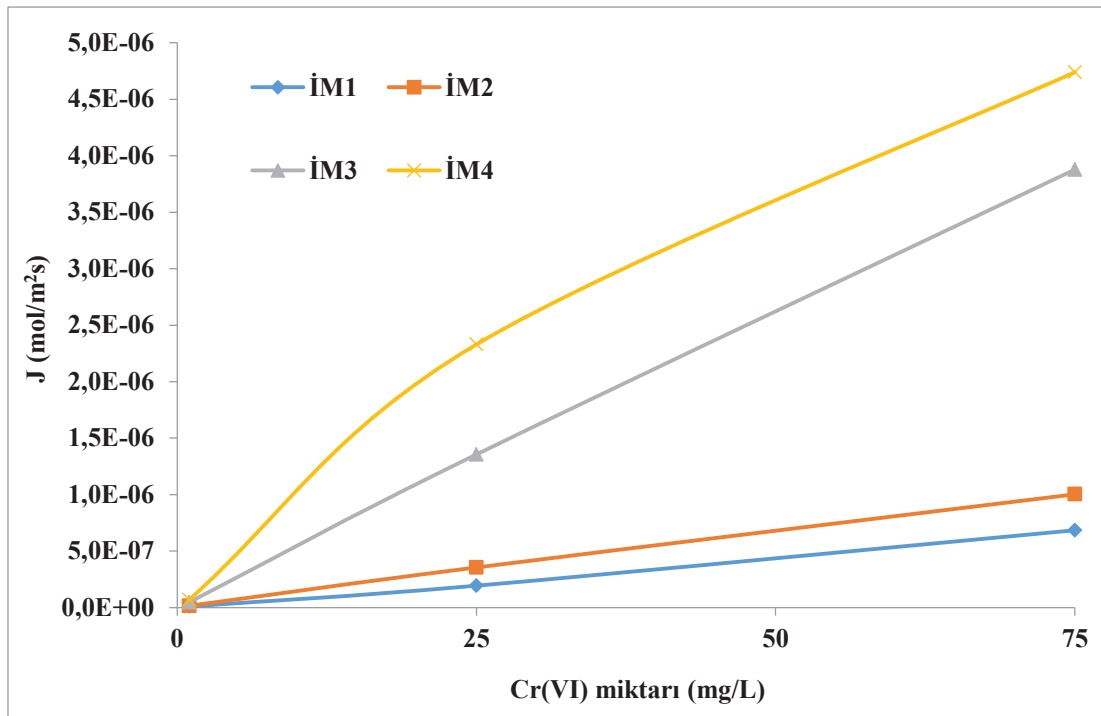
Şekil 4.32. Optimum taşınım şartlarında PVC bazlı optimum PİİM ile besleme fazındaki Cr(VI) konsantrasyonunun geçirgenlik katsayısına etkisi; Polimer ort Mw: 43000, ekstraktant oranı % (w/w): 27,00, film kalınlığı ort: 52,90  $\mu\text{m}$ , plastikleştirici oranı % (w/w) : 24,97, plastikleştirici türü: 2-NPOE; besleme fazı: 1, 25 ve 75 mg/L Cr(VI), 0,5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; sıyırma fazı: 2,0 mol/L NaOH

#### 4.6.2. PVDF-HFP bazlı optimum PİİM'ler ile Cr(VI) taşınımı

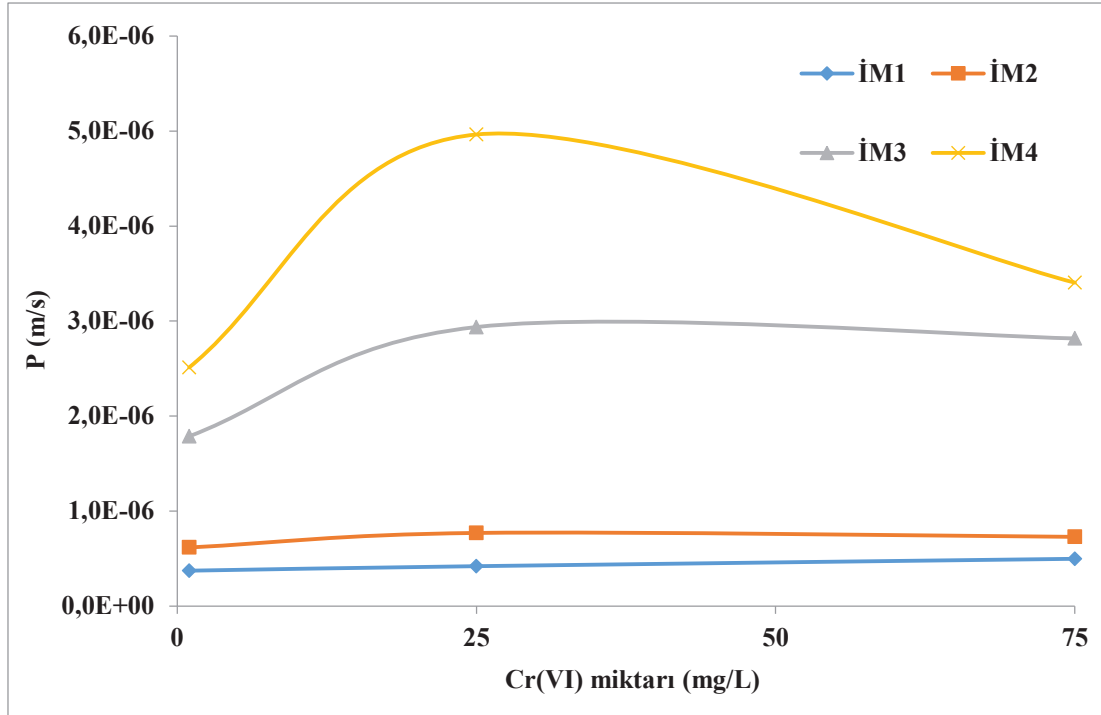
Deneysel çalışmalar kapsamında elde edilen  $J_0$  ( $\text{mol/m}^2\text{s}$ ),  $P$  (m/s) ve %RF değerleri Tablo 4.21'de verilmiş olup  $J_0$  ve  $P$  değerleri Şekil 4.33 ve Şekil 4.34'de grafiksel olarak gösterilmiştir. Elde edilen verilere göre genel olarak Cr(VI) başlangıç konsantrasyonu arttıkça  $J_0$ ,  $P$  ve %RF değerlerinin arttığı belirlenmiştir. Ayrıca taşınım parametrelerinin imidazolyum tuzlarının alkil zincir uzunluklarına bağlı olarak arttığı tespit edilmiştir. Sonuç olarak  $J_0$  değerlerinin 75 mg/L başlangıç konsantrasyonunda,  $P$  ve %RF değerlerinin ise genel olarak 25 mg/L başlangıç konsantrasyonunda en yüksek değerde olduğu tespit edilmiştir. Konsantrasyon sıralamasında gözlenen bazı farklılıkların membranların morfolojik özelliklerine bağlı olarak değiştiği düşünülebilir.

Tablo 4.21. PVDF-HFP bazlı optimum PİİM ile Cr(VI) taşınımına Cr(VI) konsantrasyonunun etkisi; Plastikleştirici oranı % (w/w): 11,35, ekstraktant oranı % (w/w): 21,86, film kalınlığı ort: 92,38  $\mu\text{m}$ , plastikleştirici türü: 2-NPOE.

İM kodu	Taşınım değerleri	Cr(VI) konsantrasyonu		
		1 mg/L	25 mg/L	75 mg/L
İM1	P (m/s)	3,73E-07	4,20E-07	<b>4,98E-07</b>
	$J_0$ (mol/m <sup>2</sup> s)	9,78E-09	1,94E-07	<b>6,85E-07</b>
	% RF	<b>31,140</b>	19,566	27,294
İM2	P (m/s)	6,17E-07	<b>7,70E-07</b>	7,29E-07
	$J_0$ (mol/m <sup>2</sup> s)	1,62E-08	3,55E-07	<b>1,00E-06</b>
	% RF	37,479	<b>38,849</b>	37,302
İM3	P (m/s)	1,79E-06	<b>2,94E-06</b>	2,82E-06
	$J_0$ (mol/m <sup>2</sup> s)	4,69E-08	1,36E-06	<b>3,88E-06</b>
	% RF	59,665	<b>73,539</b>	72,553
İM4	P (m/s)	2,51E-06	<b>4,96E-06</b>	3,41E-06
	$J_0$ (mol/m <sup>2</sup> s)	6,98E-08	2,33E-06	<b>4,74E-06</b>
	% RF	59,314	77,636	<b>79,275</b>



Şekil 4.33. Optimum taşınım şartlarında PVDF-HFP bazlı optimum PİİM ile besleme fazındaki Cr(VI) konsantrasyonunun akı değerine etkisi; plastikleştirici oranı % (w/w): 11,35, ekstraktant oranı % (w/w): 21,86, film kalınlığı ort: 92,38  $\mu\text{m}$ , plastikleştirici türü: 2-NPOE; besleme fazı: 1, 25 ve 75 mg/L Cr(VI), 0,5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; sıyırma fazı: 2,0 mol/L NaOH



Şekil 4.34. Optimum taşınım şartlarında PVDF-HFP bazlı optimum PİİM ile besleme fazındaki Cr(VI) konsantrasyonunun geçirgenlik katsayısına etkisi; plastikleştirici oranı % (w/w): 11,35, ekstraktant oranı % (w/w): 21,86, film kalınlığı ort: 92,38  $\mu\text{m}$ , plastikleştirici türü: 2-NPOE; besleme fazı: 1, 25 ve 75 mg/L Cr(VI), 0,5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; sıyırma fazı: 2,0 mol/L NaOH

#### 4.7. Cr(VI)'nın Asidik Sulu Çözeltilerden Seçici Taşınımı

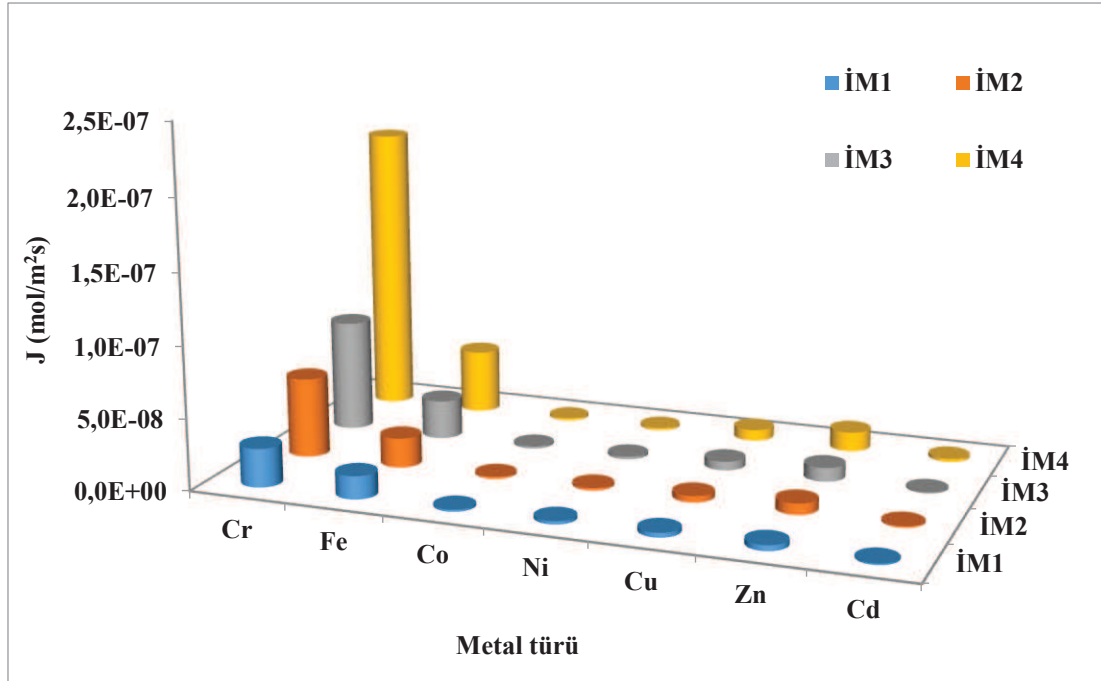
##### 4.7.1. PVC bazlı optimum PİİM'ler ile seçici Cr(VI) taşınımı

Bu çalışmada optimum şartlar altında PVC bazlı optimum PİİM'ler ile Cr(VI), Fe(III), Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) ve Cd(II) metal iyonlarını içeren 25 mg/L'lik asidik sulu çözeltilerden Cr(VI) taşınımının seçiciliği araştırılmıştır. Deneysel çalışmalar kapsamında elde edilen  $J_0$  ( $\text{mol/m}^2\text{s}$ ), P (m/s) ve %RF değerleri Tablo 4.22'de verilmiş olup  $J_0$  ve P değerleri Şekil 4.35 ve Şekil 4.36'da grafiksel olarak gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre simetrik imidazolyum bromür tuzlarının alkil zincir uzunlukları arttıkça Cr(VI) taşınımı artmıştır. Fakat çoklu metal iyonları içeren asidik sulu çözeltideki diğer metal iyonlarının girişiminden dolayı Cr(VI) akı değerinin azaldığı tespit edilmiştir. Genel itibari ile çoklu metal iyonları içeren asidik sulu ortamdan Cr(VI) iyonlarının seçici olarak ayrılması sağlanmıştır. Asidik çözeltiden metallerin membran boyunca taşınım öncelikleri sahip oldukları

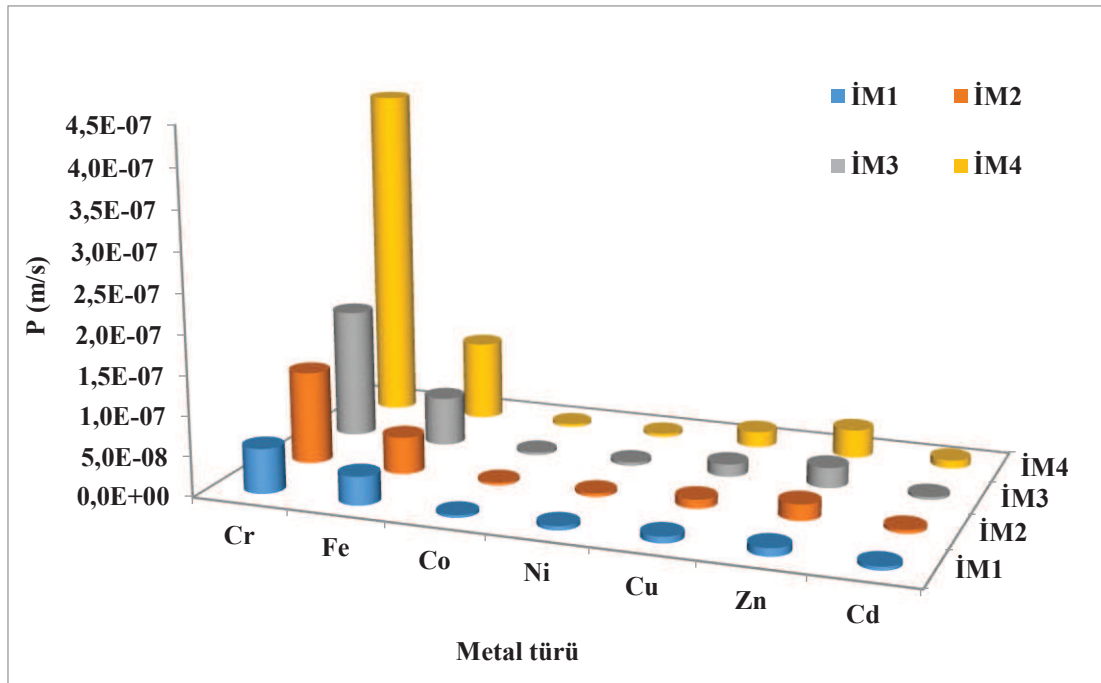
%RF değerlerine göre sırasıyla Cr(VI)>Zn(II)>Fe(III)>Cu(II)>Cd(II)>Co(II)>Ni(II) olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.22. PVC bazlı optimum PİİM ile Cr(VI) taşınımına besleme fazındaki metal türlerinin etkisi; Polimer ort. Mw: 43000, ekstraktant oranı % (w/w): 27,00, film kalınlığı ort: 52,90  $\mu\text{m}$ , plastikleştirici oranı % (w/w) : 24,97, plastikleştirici türü: 2-NPOE.

İM kodu	Taşınım değerleri	Metal türü						
		Cr	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd
İM1	P (m/s)	<b>5,65</b> E-08	3,61 E-08	3,40 E-09	5,2 E-09	8,1 E-09	1,02 E-08	4,59 E-09
	J <sub>0</sub> (mol/m <sup>2</sup> s)	<b>2,71</b> E-08	1,61 E-08	1,44 E-09	2,21 E-09	3,20 E-09	3,9 E-09	1,02 E-09
	% RF	<b>2,200</b>	0,280	0,036	0,000	0,160	0,400	0,080
İM2	P (m/s)	<b>1,16</b> E-07	4,65 E-08	3,40 E-09	4,3 E-09	1,1 E-08	2,04 E-08	4,59 E-09
	J <sub>0</sub> (mol/m <sup>2</sup> s)	<b>5,60</b> E-08	2,08 E-08	1,44 E-09	1,85 E-09	4,43 E-09	7,79 E-09	1,02 E-09
	% RF	<b>2,520</b>	0,400	0,020	0,000	0,240	0,600	0,040
İM3	P (m/s)	<b>1,62</b> E-07	6,08 E-08	3,40 E-09	4,3 E-09	1,6 E-08	2,55 E-08	3,57 E-09
	J <sub>0</sub> (mol/m <sup>2</sup> s)	<b>7,81</b> E-08	2,72 E-08	1,44 E-09	1,85 E-09	6,15 E-09	9,74 E-09	7,93 E-10
	% RF	<b>3,000</b>	0,440	0,020	0,000	0,400	0,800	0,040
İM4	P (m/s)	<b>4,20</b> E-07	9,99 E-08	3,78 E-09	4,1 E-09	2,0 E-08	3,57 E-08	1,02 E-08
	J <sub>0</sub> (mol/m <sup>2</sup> s)	<b>2,02</b> E-07	4,47 E-08	1,60 E-09	1,73 E-09	7,79 E-09	1,36 E-08	2,27 E-09
	% RF	<b>4,040</b>	0,000	0,060	0,000	0,600	1,000	0,200



Şekil 4.35. Optimum taşınım şartlarında PVC bazlı optimum PİİM ile besleme fazındaki metal türlerinin akı değerine etkisi; Polimer ort Mw: 43000, ekstraktant oranı % (w/w): 27,00, film kalınlığı ort: 52,90  $\mu\text{m}$ , plastikleştirici oranı % (w/w) : 24,97, plastikleştirici türü: 2-NPOE; besleme fazı: 25 mg/L Cr(VI), Fe(III), Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) ve Cd(II), 0,5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; sıyırma fazı: 2,0 mol/L NaOH



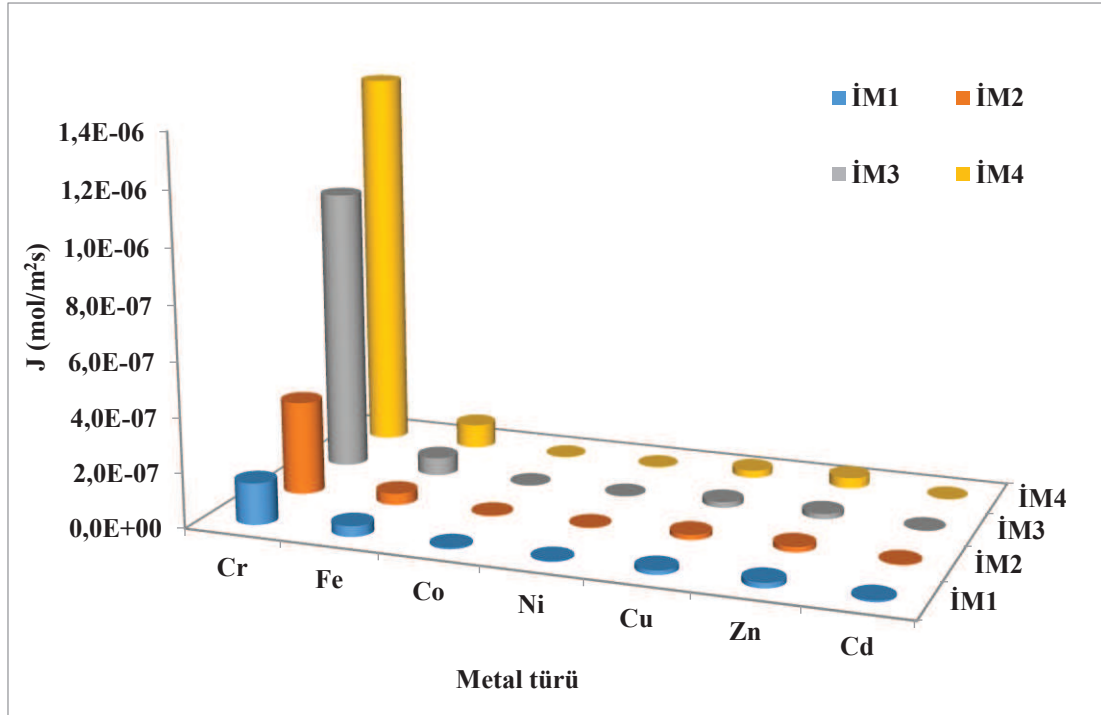
Şekil 4.36. Optimum taşınım şartlarında PVC bazlı optimum PİİM ile besleme fazındaki metal türlerinin geçirgenlik katsayısına etkisi; Polimer ort Mw: 43000, ekstraktant oranı % (w/w): 27,00, film kalınlığı ort: 52,90  $\mu\text{m}$ , plastikleştirici oranı % (w/w) : 24,97, plastikleştirici türü: 2-NPOE; besleme fazı: 25 mg/L Cr(VI), Fe(III), Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) ve Cd(II), 0,5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; sıyırma fazı: 2,0 mol/L NaOH

#### 4.7.2. PVDF-HFP bazlı optimum PİİM'ler ile seçici Cr(VI) taşınımı

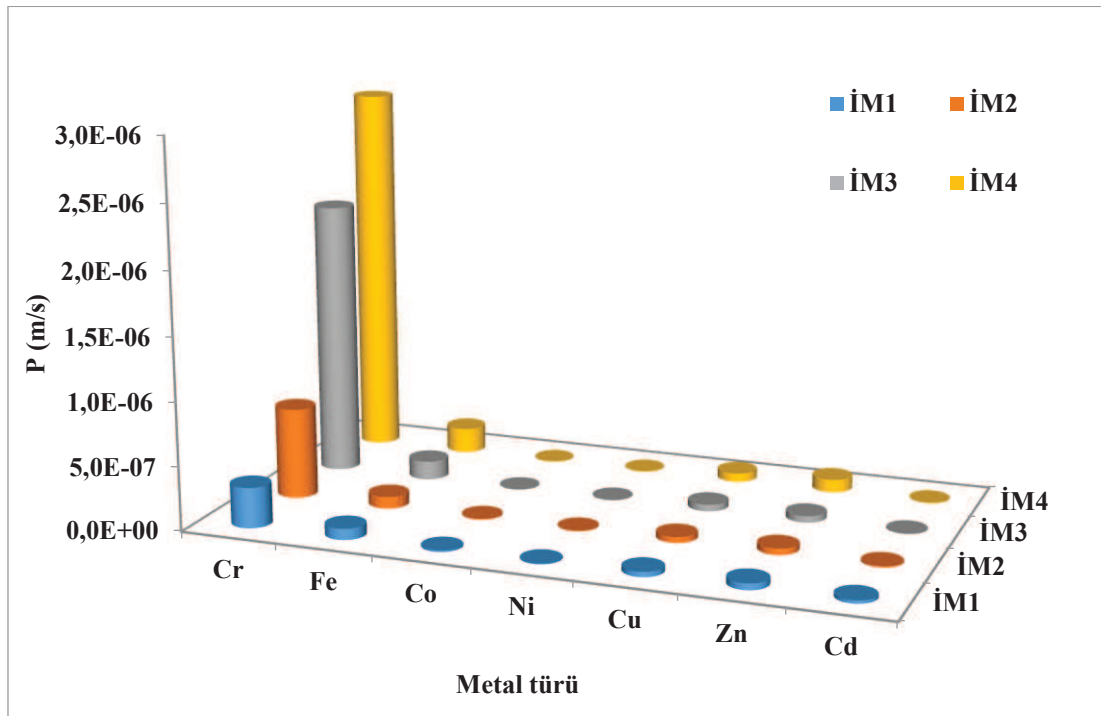
Bu çalışmada optimum şartlar altında PVDF-HFP bazlı optimum PİİM'ler ile Cr(VI), Fe(III), Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) ve Cd(II) metal iyonlarını içeren 25 mg/L'lik asidik sulu çözeltilerden seçici Cr(VI) taşınımının seçiciliği araştırılmıştır. Deneysel çalışmalar kapsamında elde edilen  $J_0$  (mol/m<sup>2</sup>s), P (m/s) ve %RF değerleri Tablo 4.23'te verilmiş olup  $J_0$  ve P değerleri Şekil 4.37 ve Şekil 4.38'de grafiksel olarak gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre simetrik imidazolyum bromür tuzlarının alkil zincir uzunluğu arttıkça Cr(VI) taşınımı artmıştır. Fakat çoklu metal iyonları içeren asidik sulu çözeltideki diğer metal iyonlarının girişiminden dolayı Cr(VI) akı değerinin azaldığı tespit edilmiştir. Genel itibari ile çoklu metal iyonları içeren asidik ortamdan Cr(VI) iyonlarının seçici olarak ayrılması başarılı bir şekilde sağlanmıştır. Asidik çözeltiden metallerin membran boyunca taşınım öncelikleri sahip oldukları %RF değerlerine göre sırasıyla Cr(VI)>Zn(II)>Fe(III)>Cu(II)>Cd(II)>Co(II)>Ni(II) olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.23. PVDF-HFP bazlı optimum PİİM ile Cr(VI) taşınımına besleme fazındaki metal türlerinin etkisi; plastikleştirici oranı % (w/w): 11,35, ekstraktant oranı % (w/w): 21,86, film kalınlığı ort: 92,38 µm, plastikleştirici türü: 2-NPOE

İM kodu	Taşınım değerleri	Metal türü						
		Cr	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd
İM1	P (m/s)	<b>3,17</b> E-07	8,75 E-08	1,23 E-08	7,2 E-09	4,0 E-08	5,09 E-08	2,54 E-08
	$J_0$ (mol/m <sup>2</sup> s)	<b>1,53</b> E-07	3,92 E-08	5,22 E-09	3,06 E-09	1,58 E-08	1,94 E-08	5,66 E-09
	% RF	<b>14,360</b>	3,640	0,440	0,036	1,200	2,240	0,720
	P (m/s)	<b>7,12</b> E-07	9,35 E-08	8,04 E-09	4,3 E-09	4,7 E-08	5,09 E-08	1,01 E-08
İM2	$J_0$ (mol/m <sup>2</sup> s)	<b>3,42</b> E-07	4,18 E-08	3,41 E-09	1,85 E-09	1,83 E-08	1,94 E-08	2,26 E-09
	% RF	<b>29,800</b>	3,800	0,320	0,000	1,440	2,680	0,560
	P (m/s)	<b>2,15</b> E-06	1,45 E-07	3,78 E-09	4,4 E-09	5,3 E-08	5,09 E-08	5,09 E-09
İM3	$J_0$ (mol/m <sup>2</sup> s)	<b>1,03</b> E-06	6,51 E-08	1,60 E-09	1,89 E-09	2,08 E-08	1,94 E-08	1,13 E-09
	% RF	<b>58,080</b>	0,000	0,112	0,000	1,800	3,000	0,248
	P (m/s)	<b>2,91</b> E-06	1,97 E-07	4,34 E-09	4,3 E-09	6,9 E-08	1,01 E-07	3,56 E-09
İM4	$J_0$ (mol/m <sup>2</sup> s)	<b>1,40</b> E-06	8,81 E-08	1,84 E-09	1,81 E-09	2,70 E-08	3,89 E-08	7,93 E-10
	% RF	<b>71,920</b>	0,000	0,114	0,000	2,120	3,800	0,120



Şekil 4.37. Optimum taşınım şartlarında PVDF-HFP bazlı optimum PİİM ile besleme fazındaki metal türlerinin akı değerine etkisi; plastikleştirici oranı % (w/w): 11,35, ekstraktant oranı % (w/w): 21,86, film kalınlığı ort: 92,38  $\mu\text{m}$ , plastikleştirici türü: 2-NPOE; besleme fazı: 25 mg/L Cr(VI), Fe(III), Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) ve Cd(II), 0,5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; sıyırma fazı: 2,0 mol/L NaOH



Şekil 4.38. Optimum taşınım şartlarında PVDF-HFP bazlı optimum PİİM ile besleme fazındaki metal türlerinin geçirgenlik katsayısına etkisi; plastikleştirici oranı % (w/w): 11,35, ekstraktant oranı % (w/w): 21,86, film kalınlığı ort: 92,38  $\mu\text{m}$ , plastikleştirici türü: 2-NPOE; besleme fazı: 25 mg/L Cr(VI), Fe(III), Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) ve Cd(II), 0,5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; sıyırma fazı: 2,0 mol/L NaOH



## 4.8. Optimum PİİM'lerin Kararlılık Çalışmaları

Ekstraktantın hidrofobikliği ve sulu fazlardaki çözünürlüğü membran kararlılığını etkileyen iki temel unsur olup organik ve sulu faz arasındaki dağılma katsayısını belirler. Dağılma katsayısı ise ekstraktantın membranı terk etmeye yatkınlığını yani membranın kararlılığını belirler. Dağılma katsayısının küçülmesi ile taşıyıcı organik fazı daha fazla terk eder ve bu nedenle membran kararlılığı azalır [56]. Simetrik imidazolyum bromür tuzlarının alkil zincir uzunluğu arttıkça hidrofobikliği artmakta sulu fazlardaki çözünürlüğü ise azalmaktadır. Bu yüzden yapılan deneysel çalışmalarda simetrik imidazolyum bromür tuzlarının alkil zincir uzunluğunun artması ile ekstraktantın membrandan uzaklaşmasının azalması ve membran kararlılığının artması beklenmektedir.

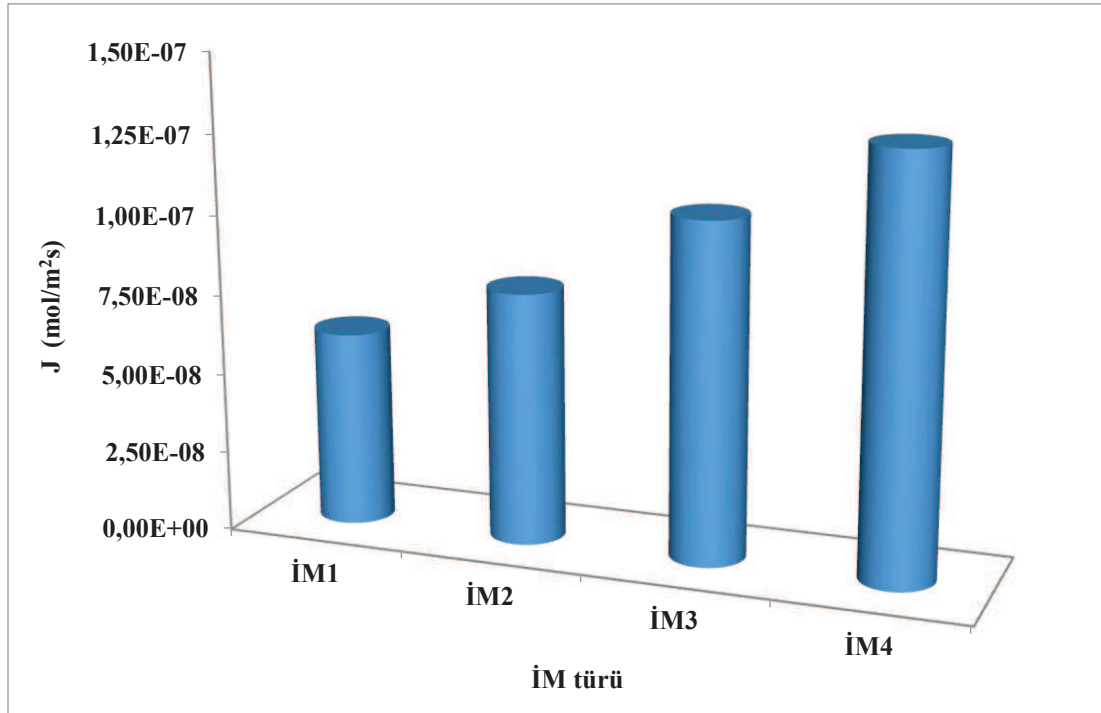
### 4.8.1. Membran kararlılık testleri (uzun süreli kullanım)

#### 4.8.1.1. PVC bazlı optimum PİİM'ler ile Cr(VI) taşınımı

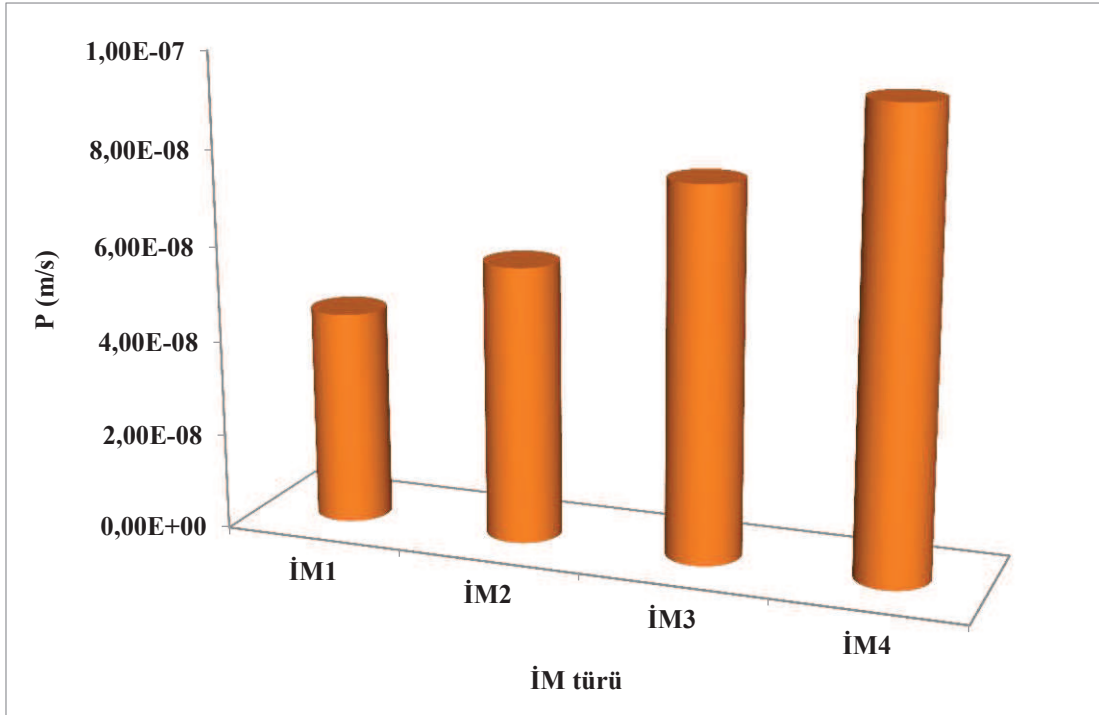
Bu çalışmada optimum şartlar altında PVC bazlı optimum PİİM'ler ile 75 mg/L Cr(VI) içeren asidik sulu çözeltilerden Cr(VI) taşınımı çalışılmıştır. Bu kapsamda 24. saatte alınan ölçümler sonucunda PVC bazlı optimum PİİM'lerin Cr(VI) taşınımındaki kararlılığı değerlendirilmiştir. Elde edilen  $J_0$  (mol/m<sup>2</sup>s), P (m/s) ve %RF değerleri Tablo 4.24'te verilmiş olup  $J_0$  ve P değerleri Şekil 4.39 ve Şekil 4.40'da grafiksel olarak gösterilmiştir. Bu sonuçlara göre simetrik imidazolyum bromür tuzlarının zincir uzunluğu arttıkça Cr(VI) taşınımında o doğrultuda artmış ve devam etmiştir. Yapılan bu çalışmada Cr(VI) taşınımı için 24. saatin sonunda elde edilen % RF değerleri 8. saatin sonunda elde edilen değerlere nazaran belirgin farklılıklar göstermiştir. İM1 ve İM2 için % RF değerleri çok az değişirken İM3 ve İM4 için bu değerler oldukça artmıştır. Bu durumun özellikle İM1 ve İM2 ekstraktantının alkil zincir uzunluğuna bağlı olarak membranı terk etmesinden kaynaklandığı tahmin edilmektedir.

Tablo 4.24. PVC bazlı optimum PİİM ile 24. saatin sonunda elde edilen Cr(VI) taşınım değerleri; Polimer ort. Mw: 43000, ekstraktant oranı % (w/w): 27,00, film kalınlığı ort: 52,90  $\mu\text{m}$ , plastikleştirici oranı % (w/w) : 24,97, plastikleştirici türü: 2-NPOE;

Parametre	İM1	İM2	İM3	İM4	
P (m/s)	4,48E-08	5,79E-08	7,77E-08	9,57E-08	
$J_0$ (mol/m <sup>2</sup> s)	6,13E-08	7,93E-08	1,06E-07	1,31E-07	
% RF	24. saat	2,162	2,511	4,304	6,355
	8. saat	1,932	2,166	2,368	2,725



Şekil 4.39. Optimum taşınım şartlarında PVC bazlı optimum PİİM'ler ile 24 saatteki etkin Cr(VI) taşınımının akı değerine etkisi; Polimer ort Mw: 43000, ekstraktant oranı % (w/w): 27,00, film kalınlığı ort: 52,90  $\mu\text{m}$ , plastikleştirici oranı % (w/w) : 24,97, plastikleştirici türü: 2-NPOE; besleme fazı: 75 mg/L Cr(VI), 0,5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; sıyırma fazı: 2,0 mol/L NaOH



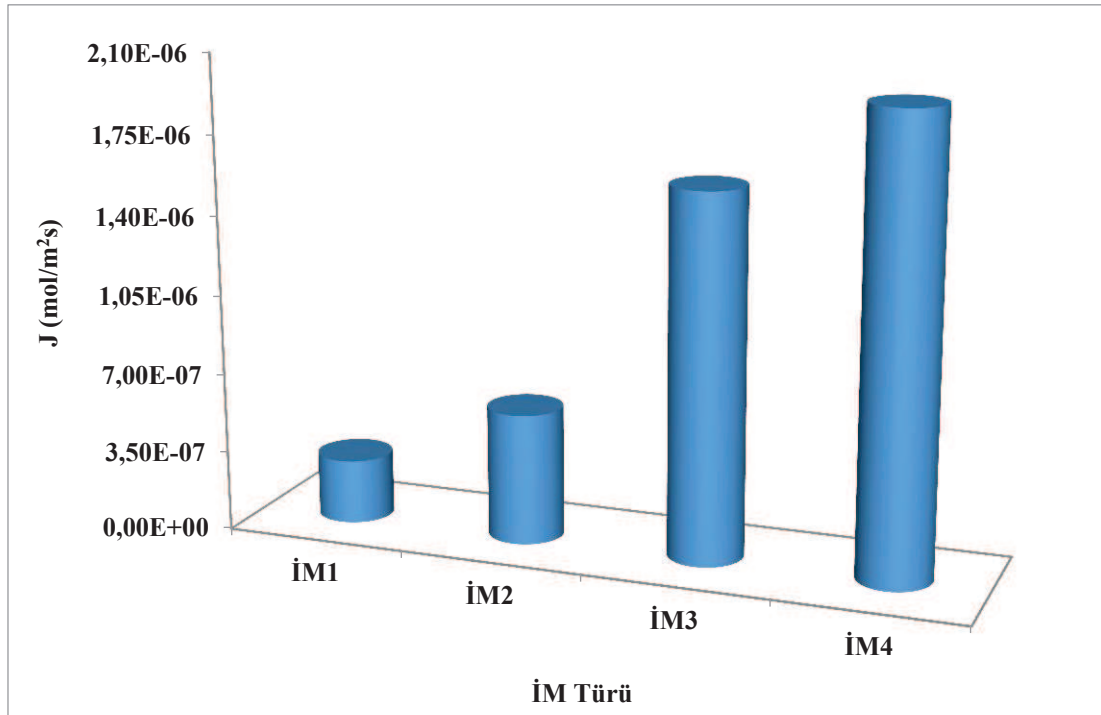
Şekil 4.40. Optimum taşınım şartlarında PVC bazlı optimum PİİM'ler ile 24 saatteki etkin Cr(VI) taşınımının geçirgenlik katsayısına etkisi; Polimer ort Mw: 43000, ekstraktant oranı % (w/w): 27,00, film kalınlığı ort: 52,90  $\mu\text{m}$ , plastikleştirici oranı % (w/w) : 24,97, plastikleştirici türü: 2-NPOE; besleme fazı: 75 mg/L Cr(VI), 0,5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; sıyırma fazı: 2,0 mol/L NaOH

#### 4.8.1.2. PVDF-HFP bazlı optimum PİİM'ler ile Cr(VI) taşınımı

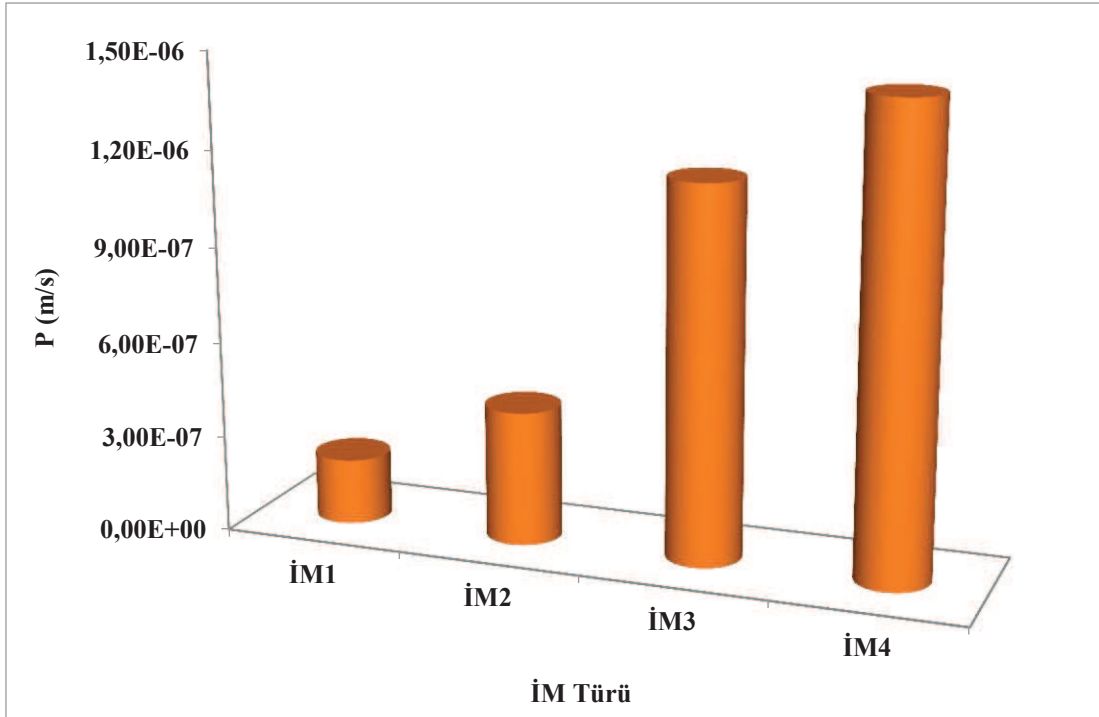
Bu çalışmada optimum şartlar altında PVDF-HFP bazlı optimum PİİM'ler ile 75 mg/L Cr(VI) içeren asidik sulu çözeltilerden Cr(VI) taşınımı çalışılmıştır. Bu kapsamda 24. saatte alınan ölçümler sonucunda PVDF-HFP bazlı optimum PİİM'lerin Cr(VI) taşınımındaki kararlılığı değerlendirilmiştir. Elde edilen  $J_0$  (mol/m<sup>2</sup>s), P (m/s) ve %RF değerleri Tablo 4.25'te verilmiş olup  $J_0$  ve P değerleri Şekil 4.41 ve Şekil 4.42'de grafiksel olarak gösterilmiştir. Yapılan bu çalışmada Cr(VI) taşınımı için 24. saatin sonunda elde edilen % RF değerleri 8. saatin sonunda elde edilen değerlere nazaran artmıştır. Fakat bu artış simetrik imidazolyum bromür tuzlarının zincir uzunluğu arttıkça azalmıştır. Çünkü bu durumda ekstraktantların membranı terk etmesinin yanı sıra alkil zincir uzunluğuna bağlı olarak membranın doymun hale geldiği de göz ardı edilemez. Sonuçlara göre 24.saatın sonunda dahi membranlardaki Cr(VI) taşınımının devam ettiği belirlenmiştir.

Tablo 4.25. PVDF-HFP bazlı optimum PİİM ile 24. saatin sonunda elde edilen Cr(VI) taşınım değerleri; plastikleştirici oranı % (w/w): 11,35, ekstraktant oranı % (w/w): 21,86, film kalınlığı ort: 92,38  $\mu\text{m}$ , plastikleştirici türü: 2-NPOE

Parametre	İM1	İM2	İM3	İM4
<b>P (m/s)</b>	2,06E-07	4,21E-07	1,17E-06	<b>1,45E-06</b>
<b>J<sub>0</sub> (mol/m<sup>2</sup>s)</b>	2,83E-07	5,79E-07	1,61E-06	<b>2,00E-06</b>
<b>24. saat</b>	39,536	50,866	80,021	<b>85,156</b>
<b>% RF</b>				
<b>8. saat</b>	27,294	37,302	72,553	<b>79,275</b>



Şekil 4.41. Optimum taşınım şartlarında PVDF-HFP bazlı optimum PİİM ile 24 saatteki etkin Cr(VI) taşınımının akı değerine etkisi; plastikleştirici oranı % (w/w): 11,35, ekstraktant oranı % (w/w): 21,86, film kalınlığı ort: 92,38  $\mu\text{m}$ , plastikleştirici türü: 2-NPOE; besleme fazı: 75 mg/L Cr(VI), 0,5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; sıyırma fazı: 2,0 mol/L NaOH



Şekil 4.42. Optimum taşınım şartlarında PVDF-HFP bazlı optimum PİİM ile 24 saatteki etkin Cr(VI) taşınımının geçirgenlik katsayısına etkisi; plastikleştirici oranı % (w/w): 11,35, ekstraktant oranı % (w/w): 21,86, film kalınlığı ort: 92,38  $\mu\text{m}$ , plastikleştirici türü: 2-NPOE; besleme fazı: 75 mg/L Cr(VI), 0,5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; sıyırma fazı: 2,0 mol/L NaOH

#### 4.8.2. Membran kararlılık testleri (ardışık taşınım)

Bu çalışmada ekstraktant olarak İM4 içeren PVC ve PVDF-HFP bazlı optimum PİİM varlığında düzenekteki besleme ve sıyırma çözeltileri 8 saatte bir değiştirilerek 75 mg/L Cr(VI) içeren asidik sulu çözeltilerden Cr(VI) taşınımının membran kararlılığı incelenmiştir. Her 8. saatin sonunda beslemeden alınan örnekler için Eşitlik 4.1 kullanılarak yüzde ekstraksiyon (%E) değerleri belirlenmiştir. Elde edilen %E değerleri PVC ve PVDF-HFP için sırasıyla Tablo 4.26 ve Tablo 4.27’de verilmiştir. Bu veriler ışığında elde edilen grafikler Şekil 4.43 ve Şekil 4.44’te gösterilmiştir. Grafiklerden de görüldüğü gibi 2. ölçümlerde % E değeri sert bir düşüşe geçerken sonraki ölçümlerde bu seyir kademeli bir şekilde azalmakta ve stabilize olmaya yönelmektedir. Sonuç olarak altıncı değişimden sonra %E ölçüm değerlerinin PVC ve PVDF-HFP için sırasıyla yaklaşık olarak %75 ve %40 oranında azaldığı belirlenmiştir. Bunun sebebinin ekstraktant olarak kullanılan İM4 kodlu simetrik imidazolyum bromür tuzunun membrana temas eden besleme ve sıyırma

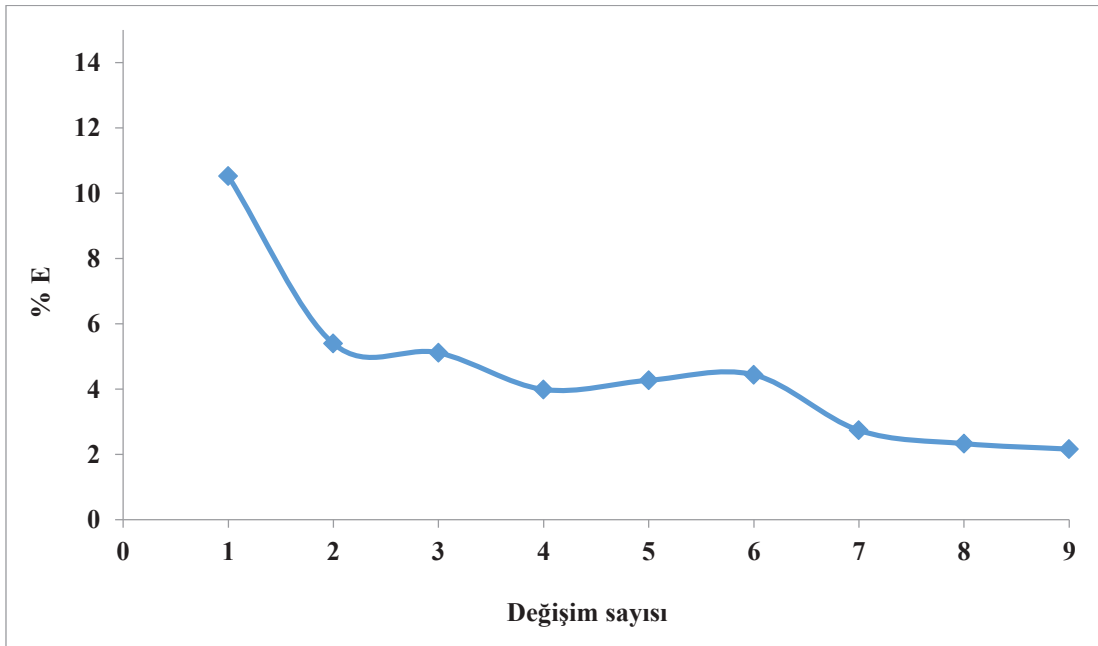
fazındaki çözünürlüğüne bağlı olarak membranları terk ederek ayrılması olduğu düşünülmektedir.

$$\%E = \frac{C_i - C}{C_i} \times 100 \quad (4.1)$$

Eşitlikte C belirli bir zaman sonunda beslemede kalan Cr(VI) konsantrasyonu,  $C_i$  ise beslemedeki Cr(VI) başlangıç konsantrasyonudur.

Tablo 4.26. İM4 içeren PVC bazlı optimum PİİM ile besleme ve sıyırma çözelti değişim sayısına karşılık elde edilen %E değerleri; Polimer ort Mw: 43000, ekstraktant oranı % (w/w): 27,00, film kalınlığı ort: 52,90  $\mu$ m, plastikleştirici oranı % (w/w) : 24,97, plastikleştirici türü: 2-NPOE

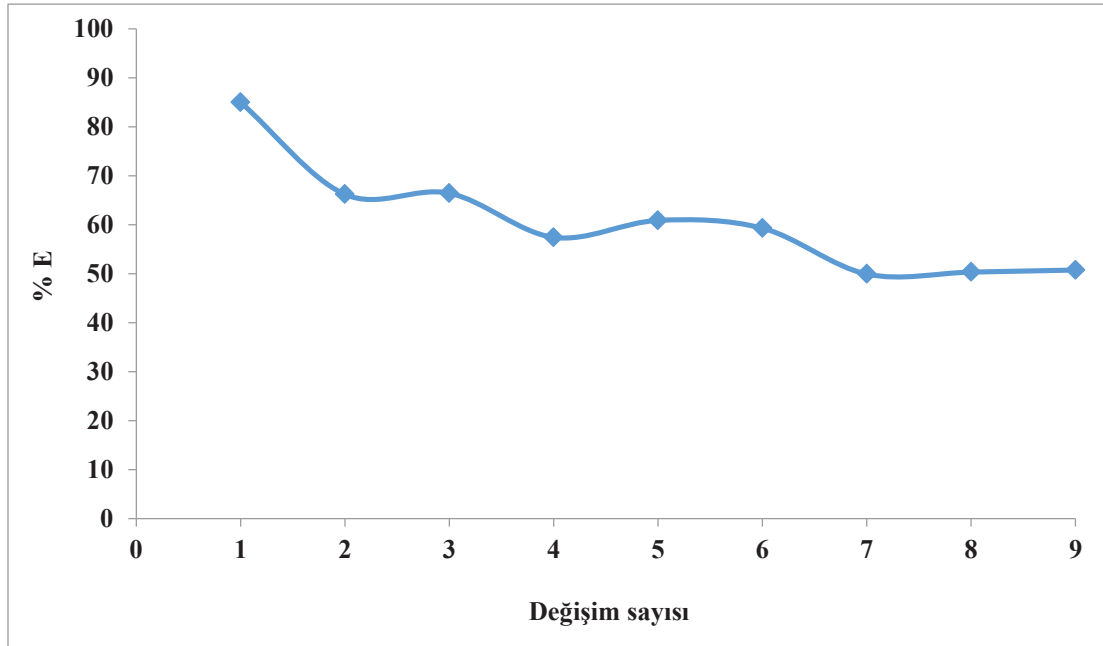
Değişim sayısı	1	2	3	4	5	6	7	8	9
% E	10,52	5,39	5,11	3,99	4,27	4,44	2,74	2,33	2,16



Şekil 4.43. Sulu çözeltilerin yenilenme sayısının optimum PVC bazlı PİİM ekstraksiyonu yüzdesine etkisi; Polimer ort Mw: 43000, ekstraktant oranı % (w/w): 27,00, film kalınlığı ort: 52,90  $\mu$ m, plastikleştirici oranı % (w/w) : 24,97, plastikleştirici türü: 2-NPOE; besleme fazı: 75 mg/L Cr(VI), 0,5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; sıyırma fazı: 2,0 mol/L NaOH

Tablo 4.27. İM4 içeren PVDF-HFP bazlı optimum PİİM ile besleme ve sıyırma çözelti değişim sayısına karşılık elde edilen %E değerleri; plastikleştirici oranı % (w/w): 11,35, ekstraktant oranı % (w/w): 21,86, film kalınlığı ort: 92,38 µm, plastikleştirici türü: 2-NPOE

Değişim sayısı	1	2	3	4	5	6	7	8	9
% E	85,02	66,24	66,45	57,44	60,91	59,32	49,95	50,35	50,77



Şekil 4.44. Sulu çözeltilerin yenilenme sayısının optimum PVDF-HFP bazlı PİİM ekstraksiyonu yüzdesine etkisi; plastikleştirici oranı % (w/w): 11,35, ekstraktant oranı % (w/w): 21,86, film kalınlığı ort: 92,38 µm, plastikleştirici türü: 2-NPOE; besleme fazı: 75 mg/L Cr(VI), 0,5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; sıyırma fazı: 2,0 mol/L NaOH.

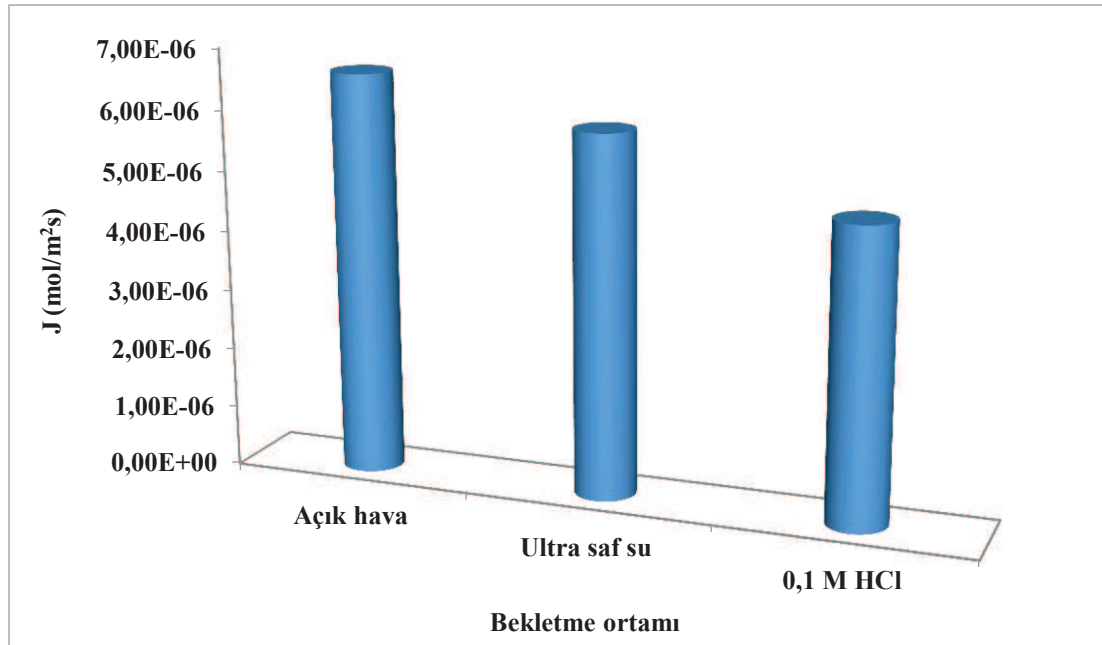
#### 4.9. Bekletme Ortamlarının Membran Verimliliğine Etkisi

Bu çalışmada İM4 içeren PVDF-HFP bazlı PİİM'ler hazırlanarak açık hava, ultra saf su ve 0,1 M HCl ortamında bir gece bekletilmiştir. Farklı ortamlarda bekletilen bu optimum membranlar ile Cr(VI) taşınımı için verimlilik çalışması yapılmıştır. Bu kapsamda 50 mg/L Cr(VI) içeren besleme fazı için optimum membran bileşiminin içerdiği ekstraktant miktarının bir miktar (50 µL) fazlasını içeren membranlar hazırlanarak taşınım çalışmaları yapılmıştır. Yapılan optimizasyon çalışmaları sonunda optimum membran bileşimi olarak belirlenen bu membran bileşimi ekstraktantın plastikleştirici etkisinden dolayı ortam şartlarından da etkilenecek uzun süreli bir dayanım sağlayamadığı için sadece bu çalışma için

kullanılmıştır. Taşınım çalışmalarında 8. saatin sonunda özellikle PVDF-HFP içeren bu membranların daha yüksek bir verimliliğe sahip olduğu belirlenmiştir. Fakat bu membranlar uzun süreli bir dayanıklılığa sahip olmadığı için deforme olmuş ve yırtılmışlardır. Bu yüzden bu membranların optimum membran bileşimine sahip olmadığına karar verilmiştir. Bu membranlar ile deneysel çalışmalardan elde edilen  $P$ ,  $J_0$  ve %RF değerleri Tablo 4.28’de verilmiş olup  $J_0$  ve  $P$  değerleri Şekil 4.45 ve Şekil 4.46’da grafiksel olarak gösterilmiştir. Membranların verimlilik sırası açık hava>ultra saf su>0,1 M HCl olarak belirlenmiştir. Bu çalışma taşınım deneyleri gerçekleştirildikten sonra literatür açısından farklılıkların gözetilmesi için gerçekleştirilmiştir.

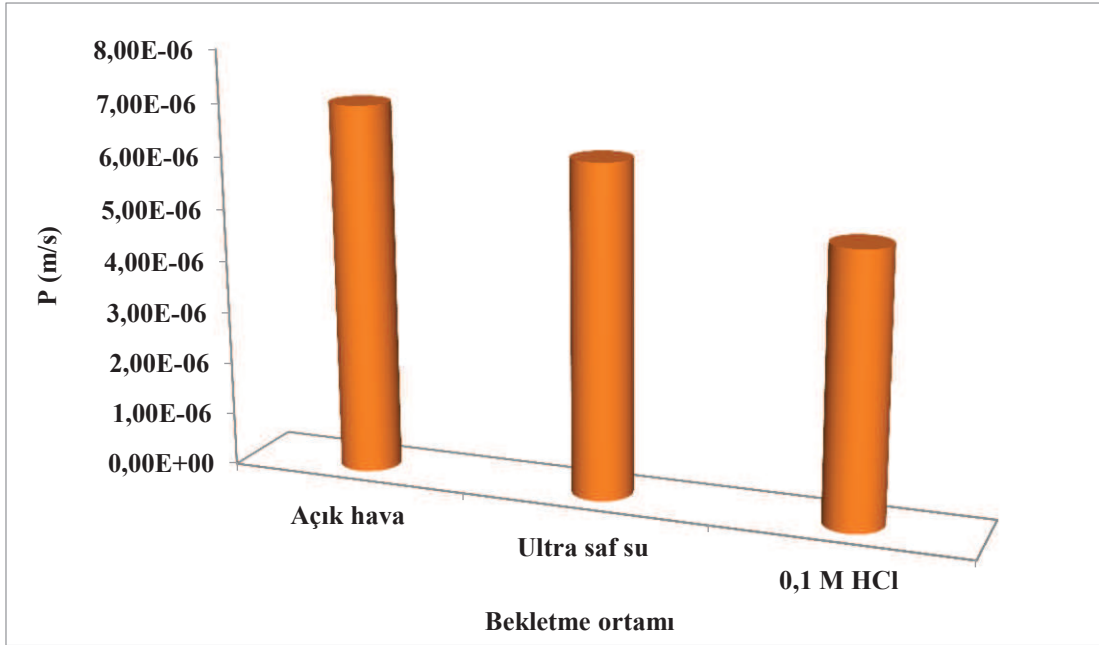
Tablo 4.28. PVDF-HFP bazlı optimum PİM’in farklı bekletme ortamlarına karşı elde edilen Cr(VI) taşınım değerleri; plastikleştirici oranı % (w/w): 11,35, ekstraktant oranı % (w/w): 21,86, film kalınlığı ort: 92,38  $\mu\text{m}$ , plastikleştirici türü: 2-NPOE

Parametre	Açık hava	Ultra saf su	0,1 M HCl
$P$ (m/s)	7,04E-06	6,31E-06	5,14E-06
$J_0$ (mol/m <sup>2</sup> s)	6,64E-06	5,96E-06	4,85E-06
%RF	79,760	78,241	74,916



Şekil 4.45. Optimum taşınım şartlarında membran bekletme ortamının Cr(VI) akı değerine etkisi; plastikleştirici oranı % (w/w): 11,35, ekstraktant oranı % (w/w): 21,86, film kalınlığı ort: 92,38  $\mu\text{m}$ , plastikleştirici türü: 2-NPOE; besleme fazı: 50 mg/L Cr(VI), 0,5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; sıyırma fazı: 2,0 mol/L NaOH





Şekil 4.46. Optimum taşınım şartlarında membran bekletme ortamının Cr(VI) geçirgenlik katsayısına etkisi; plastikleştirici oranı % (w/w): 11,35, ekstraktant oranı % (w/w): 21,86, film kalınlığı ort: 92,38  $\mu\text{m}$ , plastikleştirici türü: 2-NPOE; besleme fazı: 50 mg/L Cr(VI), 0,5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; sıyırma fazı: 2,0 mol/L NaOH

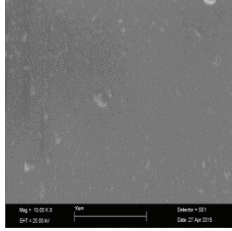
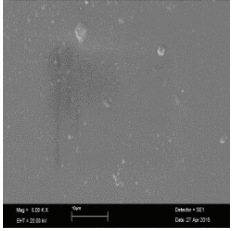
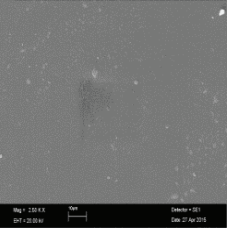
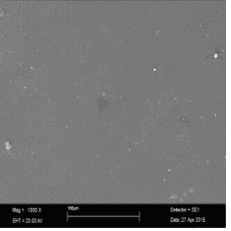
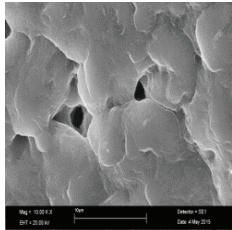
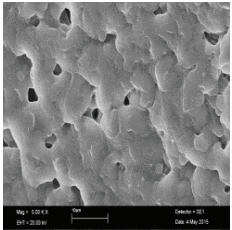
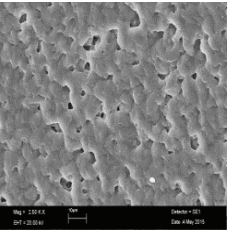
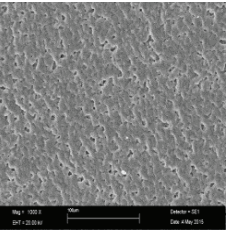
#### 4.10. PVC ve PVDF-HFP Bazlı PİİM'lerin Yüzey Karakterizasyonu

Bu çalışmada Cr(VI) taşınım deneylerinden önce ve sonra PVC ve PVDF-HFP bazlı optimum PİİM'lerin yüzey karakterizasyonu karşılaştırılmalı olarak SEM, AFM ve temas açısı ölçümleri ile değerlendirilmiştir. Bu çalışma ile optimum membranların yüzey özelliklerinin yanı sıra simetrik imidazolyum bromür tuzlarının membran yüzeylerindeki etkinlikleri ve Cr(VI) taşınım verimliliği aydınlatılmıştır.

##### 4.10.1. SEM ile yüzey karakterizasyonu

Optimum membran bileşimi oranları kullanılarak hazırlanan ve yalnızca baz polimer (PVC, PVDF-HFP) ile plastikleştirici (2-NPOE) içeren membranların yüzey özellikleri SEM görüntüleri alınarak değerlendirilmiştir. SEM mikrografları farklı büyütme oranları ile Tablo 4.29'da verilmiştir. SEM görüntülerine göre PVC bazlı membranların oldukça yoğun ve gözeneksiz, PVDF-HFP bazlı membranların ise gözenekli bir yapıda olduğu gözlemlenmiştir. Fakat PVDF-HFP bazlı membranların gözenek dağılımının homojen olmadığı gözlemlenmiştir.

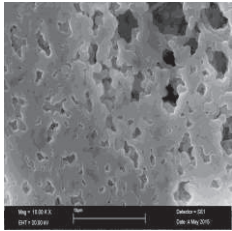
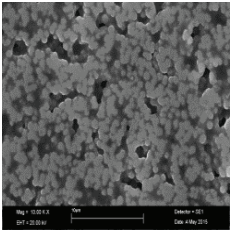
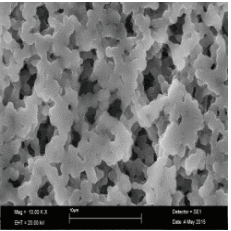
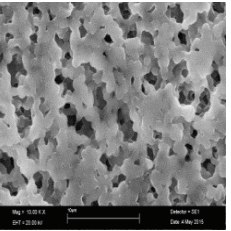
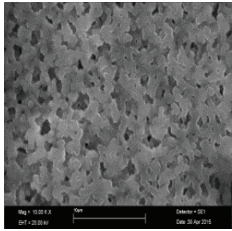
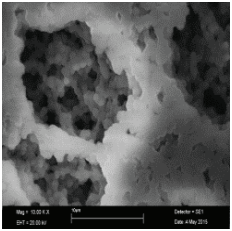
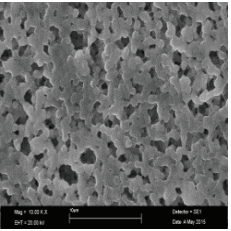
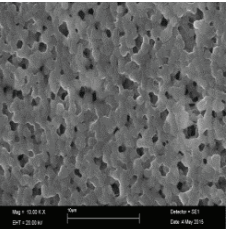
Tablo 4.29. Yalnızca polimer ve plastikleştirici kullanılarak hazırlanan membranlara ait farklı odak oranlarındaki SEM görüntüleri

	10000×	5000×	2500×	1000×
PVC + plastikleştirici				
PVDF-HFP + plastikleştirici				

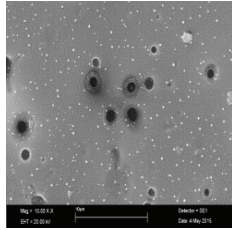
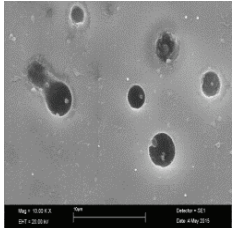
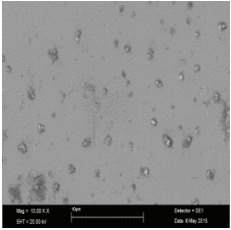
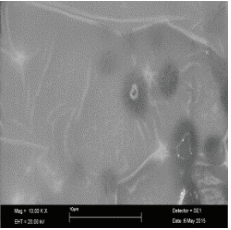
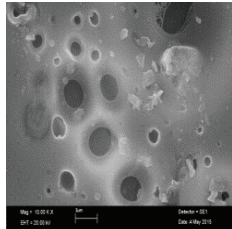
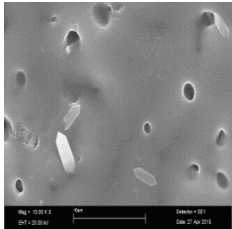
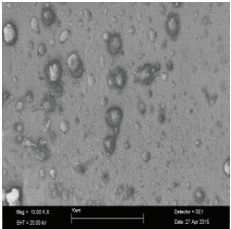
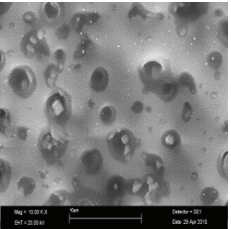
Optimum membran bileşimi oranları kullanılarak hazırlanan ve ekstraktant (İM1, İM2, İM3 ve İM4), baz polimer (PVC, PVDF-HFP) ve plastikleştirici (2-NPOE) içeren optimum membranların yüzey özellikleri SEM görüntüleri alınarak değerlendirilmiştir. Optimum PİİM'lerin temiz ve Cr(VI) taşınımı sonrası hallerinin SEM mikrografları PVDF-HFP bazlı PİİM'ler için Tablo 4.30'da, PVC bazlı PİİM'ler için Tablo 4.31'de verilmiştir. Cr(VI) taşınımında kullanılan optimum PİİM'lerin SEM görüntüleri ekstraksiyonun gerçekleştiği besleme çözeltisi tarafına bakan yüzlerinden alınmıştır. SEM görüntülerine göre simetrik imidazolyum bromür tuzlarının ilavesi ile PVC ve PVDF-HFP bazlı PİİM'lerin yüzeyinde ve gözenekliliklerinde belirgin değişimlerin olduğu ve ilave edilen simetrik imidazolyum bromür tuz tipine göre de bu şekillenmelerin belirgin olarak değiştiği gözlenmiştir. Cr(VI) taşınımından sonra alınan PVC bazlı PİİM'lerin SEM mikrograflarında; Cr(VI)-imidazolyum tuzu komplekslerine ait kristal yapıların olduğu belirlenmiştir. PVDF-HFP bazlı membranların SEM mikrograflarına bakıldığında ise bu membranlar gözenekli bir yapıya sahip olduklarından dolayı taşınımından sonra membran gözeneklerinin Cr(VI)-imidazolyum bromür tuzu kompleksleri ile kapatıldığı belirgin bir şekilde görülebilmektedir. Bu yüzden membranların gözenekliliği azalmıştır. Bütün SEM mikrografları baz alınacak olursa hem PVC hem de PVDF-HFP bazlı PİİM'lerin Cr(VI) taşınımı öncesi ve

sonrasındaki yüzey görüntülerinde yapılan çalışmaları destekleyen anlamlı değişimlerin olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen SEM görüntülerinde en fazla dikkat çeken durum ekstraktant ile plastikleştirici kullanımına bağlı değişimlerin varlığı olmuştur. Yapılan gözlemlere göre ekstraktantın ilavesi ile bir yüzey şekillenmesi gözlenmiştir. Bu sonuç kullanılan iyonik sıvı temelli ekstraktantların plastikleştirici bir özelliğe sahip olduğunu gösterir.

Tablo 4.30. Kullanılmamış optimum bileşime sahip ve Cr(VI) taşınımında kullanılmış optimum bileşime sahip PVDF-HFP membranlara ait SEM görüntüleri

	İM1	İM2	İM3	İM4
Optimum				
Cr(VI) taşınımından sonra				

Tablo 4.31. Kullanılmamış optimum bileşime sahip ve Cr(VI) taşınımında kullanılmış optimum bileşime sahip PVC membranlara ait SEM görüntüleri

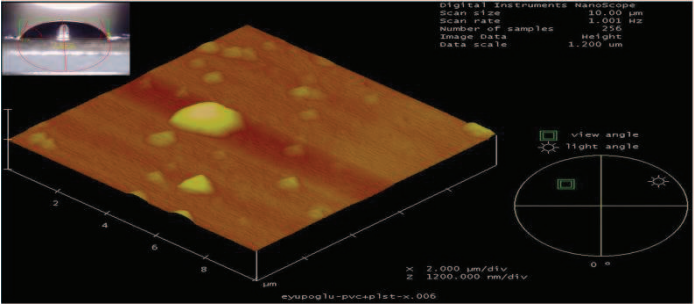
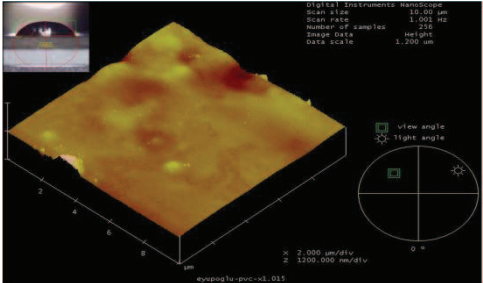
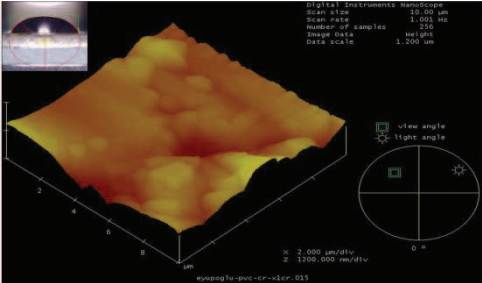
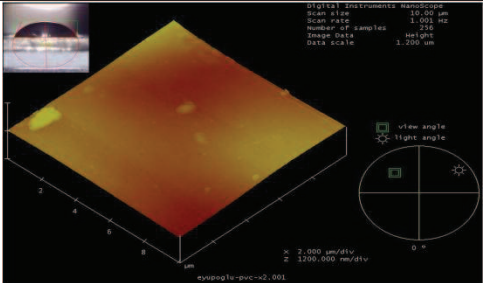
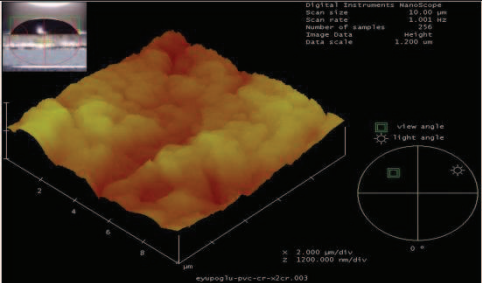
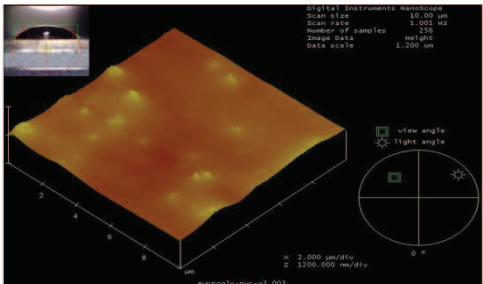
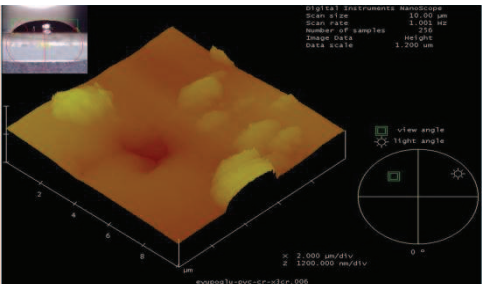
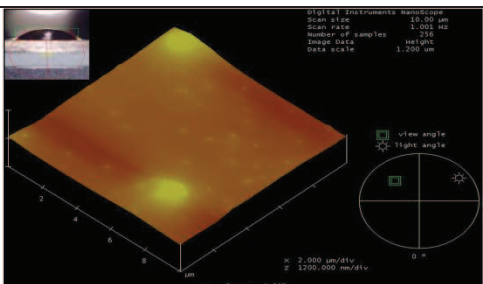
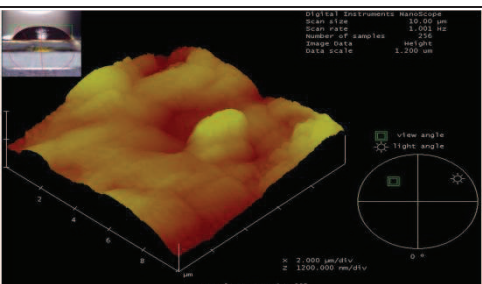
	İM1	İM2	İM3	İM4
Optimum				
Cr(VI) taşınımından sonra				

#### 4.10.2. AFM ile yüzey karakterizasyonu

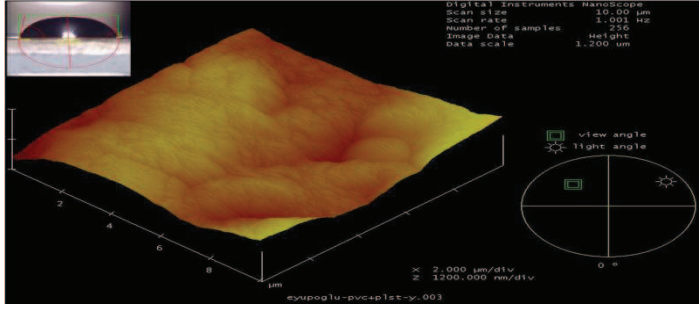
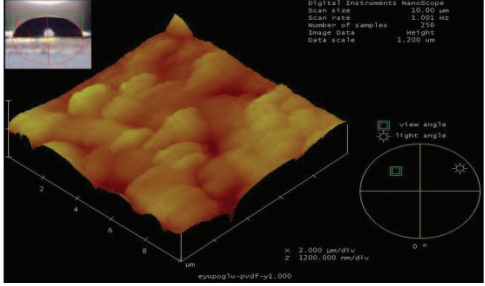
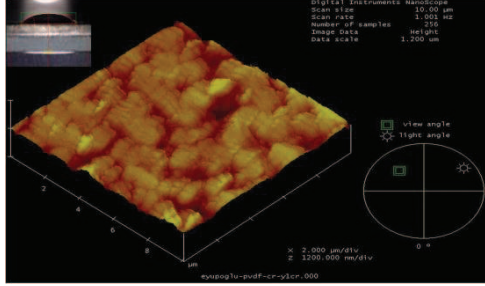
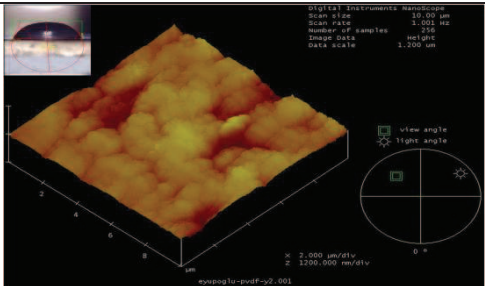
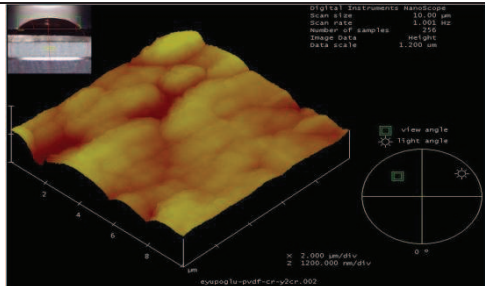
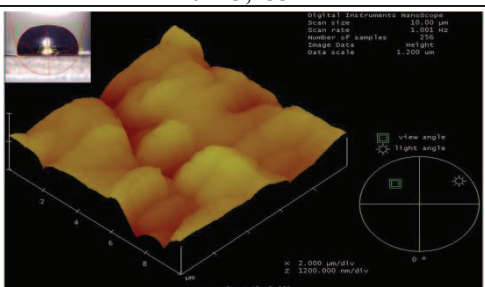
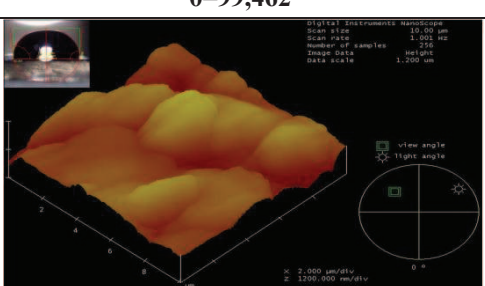
Bu çalışmada PVC ve PVDF-HFP bazlı membranların AFM görüntüleri alınarak membranların yüzey morfolojisindeki farklılıkların karşılaştırmalı bir değerlendirmesi yapılmıştır. Bu membranlara ait karşılaştırmalı AFM görüntüleri sırasıyla Tablo 4.32 ve Tablo 4.33'te verilmiştir. Optimum membran bileşimi oranları kullanılarak hazırlanan ve yalnızca polimer (PVC, PVDF-HFP) ve plastikleştirici (2-NPOE) içeren membranların yüzey özellikleri AFM görüntüleri alınarak değerlendirilmiştir. Simetrik imidazol türevlerinin membran yüzey morfolojisindeki etkinliğini belirlemek için ise optimum membran bileşimi oranlarında ekstraktant (İM1, İM2, İM3 ve İM4), baz polimer ve plastikleştirici içeren optimum membranların AFM görüntüleri alınmıştır. Son olarak Cr(VI) taşınımında kullanılan PVC ve PVDF-HFP bazlı optimum PİİM'lerin AFM görüntüleri alınarak membranların yüzeyindeki değişimler değerlendirilmiştir. Taşınımında kullanılan optimum PİİM'lerin AFM görüntüleri ekstraksiyonun gerçekleştiği besleme çözeltisi tarafına bakan yüzlerinden alınmıştır.

AFM görüntülerine bakıldığında PVC bazlı membranların yüzey morfolojileri oldukça pürüzsüzdür. Fakat PVDF-HFP bazlı membranların yüzeyinde ise büyük kıvrımlar bulunmaktadır. Bu kıvrımlar üzerinde veya içerisinde pürüzlülüğün çok az olduğu gözlenmiştir. Simetrik imidazolyum bromür tuzlarının ilavesi ile PVC ve PVDF-HFP bazlı PİİM'lerin yüzey morfolojilerinde belirgin değişimler olmuştur. Simetrik imidazolyum bromür tuz tipine bağlı olarak bu şekillenmeler belirgin olarak değişmiştir. Cr(VI) taşınımından sonra membran üzerinde Cr(VI)-imidazolyum bromür tuzu komplekslerinin sebep olduğu yığılmalara işaret eden yapılara ait morfolojik değişimler gözlenmiştir. PVDF-HFP bazlı membranların AFM görüntülerine bakıldığında simetrik imidazolyum bromür tuzlarının ilavesi ile gözenekli bir yapı oluşmuştur. Cr(VI) taşınımından sonra membran gözeneklerinin Cr(VI)-imidazolyum bromür tuzu kompleksleri ile kapatılması AFM görüntülerindeki pürüzlülüğün azalması ile karakterize edilmiştir. Cr(VI) taşınımı öncesi ve sonrasında yüzey görüntülerinde yapılan çalışmaları destekleyen anlamlı değişimlerin olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 4.32. PVC bazlı membranların karşılaştırmalı AFM ve temas açısı görüntüleri

		Morfolojik Analiz	
Eksraktant Türü	PVDF-HFP + 2-NPOE	 <p>Digital Instruments NanoScope Scan size 10.00 <math>\mu</math>m Scan rate 1.001 Hz Number of samples 256 Image data Height Data scale 1.200 <math>\mu</math>m</p> <p>view angle light angle</p> <p><math>\theta=75,719</math></p> <p>NX 2.000 <math>\mu</math>m/div Z 1200.000 nm/div exmp001u-pvc+1st-x.006</p>	
		Kullanılmamış Optimum Membran	Kullanılmış Optimum Membran
	İM1	 <p>Digital Instruments NanoScope Scan size 10.00 <math>\mu</math>m Scan rate 1.001 Hz Number of samples 256 Image data Height Data scale 1.200 <math>\mu</math>m</p> <p>view angle light angle</p> <p><math>\theta=66,761</math></p> <p>X 2.000 <math>\mu</math>m/div Z 1200.000 nm/div exmp01u-pvc-d.015</p>	 <p>Digital Instruments NanoScope Scan size 10.00 <math>\mu</math>m Scan rate 1.001 Hz Number of samples 256 Image data Height Data scale 1.200 <math>\mu</math>m</p> <p>view angle light angle</p> <p><math>\theta=70,153</math></p> <p>X 2.000 <math>\mu</math>m/div Z 1200.000 nm/div exmp01u-pvc-dr-01r.013</p>
	İM2	 <p>Digital Instruments NanoScope Scan size 10.00 <math>\mu</math>m Scan rate 1.001 Hz Number of samples 256 Image data Height Data scale 1.200 <math>\mu</math>m</p> <p>view angle light angle</p> <p><math>\theta=69,874</math></p> <p>X 2.000 <math>\mu</math>m/div Z 1200.000 nm/div exmp01u-pvc-d.001</p>	 <p>Digital Instruments NanoScope Scan size 10.00 <math>\mu</math>m Scan rate 1.001 Hz Number of samples 256 Image data Height Data scale 1.200 <math>\mu</math>m</p> <p>view angle light angle</p> <p><math>\theta=74,476</math></p> <p>X 2.000 <math>\mu</math>m/div Z 1200.000 nm/div exmp01u-pvc-dr-02r.001</p>
	İM3	 <p>Digital Instruments NanoScope Scan size 10.00 <math>\mu</math>m Scan rate 1.001 Hz Number of samples 256 Image data Height Data scale 1.200 <math>\mu</math>m</p> <p>view angle light angle</p> <p><math>\theta=62,339</math></p> <p>X 2.000 <math>\mu</math>m/div Z 1200.000 nm/div exmp01u-pvc-d.001</p>	 <p>Digital Instruments NanoScope Scan size 10.00 <math>\mu</math>m Scan rate 1.001 Hz Number of samples 256 Image data Height Data scale 1.200 <math>\mu</math>m</p> <p>view angle light angle</p> <p><math>\theta=62,158</math></p> <p>X 2.000 <math>\mu</math>m/div Z 1200.000 nm/div exmp01u-pvc-dr-03r.006</p>
İM4	 <p>Digital Instruments NanoScope Scan size 10.00 <math>\mu</math>m Scan rate 1.001 Hz Number of samples 256 Image data Height Data scale 1.200 <math>\mu</math>m</p> <p>view angle light angle</p> <p><math>\theta=57,065</math></p> <p>X 2.000 <math>\mu</math>m/div Z 1200.000 nm/div exmp01u-pvc-d.002</p>	 <p>Digital Instruments NanoScope Scan size 10.00 <math>\mu</math>m Scan rate 1.001 Hz Number of samples 256 Image data Height Data scale 1.200 <math>\mu</math>m</p> <p>view angle light angle</p> <p><math>\theta=66,801</math></p> <p>X 2.000 <math>\mu</math>m/div Z 1200.000 nm/div exmp01u-pvc-dr-04r.001</p>	

Tablo 4.33. PVDF-HFP bazlı membranların karşılaştırmalı AFM ve temas açısı görüntüleri

		Morfolojik Analiz		
Eksraktant Türü	PVDF-HFP + 2-NPOE	 <p><b><math>\theta=82,608</math></b></p>		
	İM1	Kullanılmamış Optimum Membran	 <p><b><math>\theta=81,947</math></b></p>	 <p><b><math>\theta=41,424</math></b></p>
		İM2	 <p><b><math>\theta=73,253</math></b></p>	 <p><b><math>\theta=53,920</math></b></p>
			İM3	 <p><b><math>\theta=99,462</math></b></p>
		İM4		 <p><b><math>\theta=95,097</math></b></p>

#### 4.10.3. Temas açısı ölçümleri ile yüzey hidrofobitesinin belirlenmesi

Temas açısı değerleri yüzeyin hidrofilik veya hidrofobik karakterde olup olmadığını gösteren bir parametredir. Temas açısı  $\theta > 90$  ise yüzey yapısı hidrofobik karaktere  $\theta < 90$  ise hidrofilik karaktere sahiptir. Bu çalışmada PVC ve PVDF-HFP bazlı membranların üzerine sabit hacimlerde ultra saf su damlatılmış ve oluşturulan deney düzeneği ile görüntüleri alınarak temas açıları belirlenmiştir. Temas açısı ölçümlerinden elde edilen değerler ve görüntüler PVC ve PVDF-HFP bazlı membranlar için sırasıyla Tablo 4.34 ve Tablo 4.35’de verilmiştir. Optimum membran bileşimi oranları kullanılarak hazırlanan ve yalnızca baz polimer (PVC, PVDF-HFP) ve plastikleştirici (2-NPOE) içeren membranların temas açısı ölçülerek hidrofobik karakteri değerlendirilmiştir. Ölçülen temas açıları değerlerine göre PVDF-HFP bazlı membranların PVC bazlı membranlara göre daha hidrofobik bir karaktere sahip olduğu belirlenmiştir.

Simetrik imidazol türevlerinin membranların hidrofobik karakterine olan etkinliğini belirlemek için ise optimum membran bileşimi oranlarında ekstraktant (İM1, İM2, İM3 ve İM4), baz polimer ve plastikleştirici içeren optimum membranların temas açısı ölçümleri yapılmıştır. Son olarak Cr(VI) taşınımında kullanılan PVC ve PVDF-HFP bazlı optimum PİİM’lerin temas açısı ölçümleri gerçekleştirilerek membranların hidrofobik karakterindeki değişimler belirlenmiştir. Cr(VI) taşınımında kullanılan optimum PİİM’lerin temas açısı ölçüm görüntüleri ekstraksiyonun gerçekleştiği besleme çözeltisi tarafına bakan yüzlerinden alınmıştır.

Temas açısı ölçüm görüntülerine göre simetrik imidazolyum bromür tuzlarının ilavesi ile PVC ve PVDF-HFP bazlı PİİM’lerin temas açısı ölçümlerinde simetrik imidazolyum bromür tuzlarının hidrofobitesine ve membranların yüzey morfolojisine bağlı olarak belirgin değişimlerin olduğu gözlenmiştir. PVC bazlı PİİM’lerin Cr(VI) taşınımından sonra yapılan temas açısı ölçümlerine bakıldığında temas açılarının biraz arttığı belirlenmiştir. Deneysel sonuçlar değerlendirildiğinde Cr(VI) taşınımına bağlı olarak membran yüzeyine çok az Cr(VI) iyonu adsorplanmıştır. Bu kapsamda temas açısı değerlerinde bariz bir değişim beklenmesi söz konusu

değildir. Ayrıca Cr(VI) taşınım sonrası yüzey morfolojilerindeki değişimlerin etkisi de beklenen sonuçlardan sapmaya sebebiyet verebilir. Bu yüzden membranlarda hidrofilik bir eğilimin varlığı hakkında bir şey ifade edemeyiz. Fakat PVDF-HFP bazlı PIİM'lere bakıldığında simetrik imidazolyum bromür tuzlarının ilavesi ile gerçekleştirilen temas açısı ölçümlerinde belirgin değişimler gözlenmiştir. Özellikle Cr(VI) taşınımından sonra yapılan temas açısı ölçümlerinden membranların hidrofilik bir eğilime sahip olduğu açık bir şekilde görülebilmektedir. Hidrofobisite değişimlerinin korelatif olmaması gözeneklerin Cr(VI) taşınımı sonrasında kapanması veya membran gözenek geometrilerinin değişmesi ile ilişkilendirilebilir.



## BÖLÜM 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada insanlar, hayvanlar, bitkiler ve mikroorganizmalar için toksik bir özelliğe sahip olan Cr(VI) iyonlarının PİİM tekniği ile seçici ekstraksiyonu araştırılmıştır. Yapılan çalışmanın amacına yönelik olarak ilk kez sentezlenen ve PİM çalışmalarında ilk kez kullanılan simetrik imidazol türevleri (İM1, İM2, İM3, İM4) anyonik Cr(VI) iyonlarının ekstraksiyonunda kullanılmıştır. Sentezlenen bu iyonik sıvıların yapıları <sup>1</sup>H NMR ve <sup>13</sup>C NMR ile aydınlatılmıştır. Ayrıca bu iyonik tuzların iletkenlik, yoğunluk, kırılma indisi ve viskozite ölçümleri yapılarak fizkokimyasal açıdan da aydınlatılması sağlanmıştır.

Sentezlenen simetrik imidazol türevlerinin ekstraktif davranışlarının yanı sıra besleme ve sıyırma çözeltileri özelliklerinin belirlenmesi için solvent ekstraksiyon deneyleri yapılmıştır. Çalışmada Cr(VI) taşınım verimliliğini değerlendirmek için besleme çözeltileri asit türü olarak H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> ve HCl kullanılmıştır. Asit türünün Cr(VI) taşınım verimliliği ve seçiciliği sırası H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> > HCl > HNO<sub>3</sub> olarak bulunmuştur. Bu kapsamda besleme fazının optimum asit konsantrasyonu ve türü 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> olarak belirlenmiştir. Sıyırma çözeltileri türü olarak NH<sub>3</sub>, NaOH, KOH ve Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> kullanılmıştır. Sıyırma çözeltileri türünün Cr(VI) taşınım verimliliği ve seçiciliği sırası NH<sub>3</sub> > NaOH > KOH > Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> olarak bulunmuştur. Sıyırma fazının optimum sıyırma çözeltileri konsantrasyonu ve türü ise 2 M NaOH olarak belirlenmiştir. Bu çalışmada dikkat çeken en önemli husus sıyırma çözeltileri türünün NH<sub>3</sub> olarak seçilmesi fakat tercih edilmemesi olmuştur. Çünkü NH<sub>3</sub>'ün membranlardaki fiziksel geçişleri taşınımına imkân tanımamıştır. Bu yüzden yüksek sıyırma verimine ve seçiciliğe sahip olan NaOH sıyırma çözeltileri türü olarak belirlenmiştir.

Sulu çözeltileri özellikleri belirlendikten sonra Cr(VI) taşınımında kullanılacak membran bileşimlerinin optimizasyonu yapılmıştır. Sentezlenen simetrik imidazol

türevleri membran bileşiminde ekstraktant olarak kullanılmıştır. Bu kapsamda Cr(VI) iyonlarının taşınımında kullanılacak PVC ve PVDF-HFP bazlı optimum PİİM bileşimleri belirlenmiştir. Optimum PİİM bileşimlerini belirlemek için Cr(VI) taşınımına etki eden parametreler (PİİM kalınlığı, plastikleştirici türü ve miktarı, ekstraktant miktarı ve polimer ortalama molekül ağırlığı ( $\sim M_w$ )) farklı PİİM bileşimlerinde değerlendirilmiştir. Bu parametrelerden herhangi birisinin Cr(VI) taşınımına etkisini belirlemek için diğer parametreler sabit tutularak seçilen parametrenin taşınım üzerine etkisi incelenmiştir. Bütün deneysel çalışmalar oda sıcaklığında ve 1200 rpm karıştırma hızında üç kere tekrarlanarak gerçekleştirilmiştir.

Optimum PİİM bileşimlerini belirlemek için ilk olarak membran kalınlığının asidik sulu çözelti ortamından Cr(VI) iyonlarının taşınımı üzerine etkisi simetrik imidazol türevlerinin ekstraktant olarak kullanıldığı PİİM'ler ile incelenmiştir. Bu çalışmada elde edilen  $J_0$  ( $\text{mol/m}^2\text{s}$ ),  $P$  (m/s) ve %RF değerleri PVC ve PVDF-HFP bazlı membranlar için sırasıyla Tablo 4.11 ve Tablo 4.16'da verilmiştir. Elde edilen sonuçlardan görülmüştür ki kullanılan bütün PVC ve PVDF-HFP bazlı PİİM'lerde membran kalınlığı arttıkça  $P$  ve  $J_0$  değerleri aksine azalmaktadır. Çalışmada Cr(VI) taşınımı için optimum ortalama membran kalınlığı deneysel olarak PVC bazlı PİİM'ler için 52,9  $\mu\text{m}$  ve PVDF-HFP bazlı PİİM'ler için 92,38  $\mu\text{m}$  olarak belirlenmiştir. Bu membran kalınlıklarının altındaki değerler için Cr(VI) taşınımının daha iyi olması beklenirken daha düşük taşınım değerleri elde edilmiştir. Membran kalınlığının azalması ile gözenek çapı ve gözeneklilik arttığı için zamanla sıyırma fazındaki NaOH'in besleme fazına difüzlenerak besleme fazının pH'ını daha bazik bölgeye kaydırmasına yol açmaktadır. Sulu faz özelliklerinin değişimi besleme fazındaki anyonik Cr(VI) türleşmesinin azalmasına ve metal taşınım mekanizmasının yavaşlamasına etki etmektedir. Ayrıca membran kalınlığı azaldıkça membran yapısı zayıflamakta olup ortam parametrelerine dayanamamakta ve bir zaman sonra deforme olduğu için fiziksel geçişlere izin vererek sağlıklı bir ölçüme imkan tanımamaktadır.

Optimum PİİM bileşimlerini belirlemek için ikinci bir çalışma olarak PİİM'lerde kullanılan dört farklı plastikleştirici türünün (2-NPOE, 2-NPPE, T2EHP ve B2EHA) asidik sulu çözelti ortamından Cr(VI) iyonlarının taşınımı üzerine etkisi simetrik imidazol türevlerinin ekstraktant olarak kullanıldığı PİİM'ler ile araştırılmıştır. Bu çalışma kapsamında elde edilen  $J_0$  (mol/m<sup>2</sup>s), P (m/s) ve %RF değerleri PVC ve PVDF-HFP bazlı membranlar için sırasıyla Tablo 4.12 ve Tablo 4.17'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre Cr(VI) iyonlarının taşınımına ait P,  $J_0$  ve %RF değerlerinin en yüksek olduğu PVC ve PVDF-HFP bazlı PİİM'lerde kullanılan optimum plastikleştirici türü 2-NPOE olarak belirlenmiştir. Plastikleştirici türünün membranın ağ yapısı üzerinde büyük bir etkinliği olduğu söylenebilir. Plastikleştiriciler polimer zincirlerinin arasına girerek birbirlerine olan uzaklığını artırır. Bu durum membran gözenek morfolojisini etkilediği gibi membran yapısında daha elastik olmasını sağlar. Membran gözenek morfolojisinin değişmesi genellikle difüzyon hızına dolayısıyla metal taşınımına etki eder. Taşınım mekanizması açısından plastikleştiricinin rolü değerlendirilecek olursa ekstrakte olan metal türlerinin membran fazdaki çözünürlüğünün ve hareket kabiliyetinin artması açısından etkin olduğu ifade edilebilir [70]. Ancak bütün plastikleştirici türlerinin PİİM'lerde aynı etkinliğe sahip olduğu söylenemez. Plastikleştirici türlerinin bazıları sahip oldukları fiziksel özelliklerden dolayı PİİM'lerin kalınlıklarını artırır. Bu durum hedef türün taşınımını yavaşlatacaktır [113]. Bu çalışmada optimum membranlarda etkin plastikleştirici türü olarak kullanılan 2-NPOE'nin diğer plastikleştiricilere nazaran fiziksel özelliklerinin (dielektrik sabiti ve viskozite) membranlara daha uyumlu ve Cr(VI) taşınımında daha etkin olduğu anlaşılmıştır.

Optimum PİİM bileşimlerini belirlemek için üçüncü bir çalışma olarak 2-NPOE miktarının asidik sulu çözelti ortamından Cr(VI) iyonlarının taşınımı üzerine etkisi simetrik imidazol türevlerinin ekstraktant olarak kullanıldığı PİİM'ler ile araştırılmıştır. Bu çalışma kapsamında elde edilen  $J_0$  (mol/m<sup>2</sup>s), P (m/s) ve %RF değerleri PVC ve PVDF-HFP bazlı membranlar için sırasıyla Tablo 4.13 ve Tablo 4.18'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre 2-NPOE miktarı arttıkça taşınım değerlerinin belli bir değere kadar arttığı daha sonra da azaldığı görülmüştür. Bu yüzden PVC ve PVDF-HFP bazlı PİİM'lerde kullanılan 2-NPOE'nin optimum

miktarı sırasıyla kütlece yüzde (% w/w) 24,97 ve 11,35 olarak belirlenmiştir. PİİM'lerdeki plastikleştirici miktarı arttıkça membran yapısı daha elastik bir yapıya bürünür. Bu elastik yapı taşıyıcının veya taşınacak maddenin hareket kabiliyetini arttırmaktadır. Bu yüzden taşınım değerleri de artmaktadır [132]. Fakat plastikleştirici oranı artışı bir zaman sonra membran yüzeyinde bir film tabakası oluşturarak hedef metal türün taşınımına engel teşkil eder [70, 106]. Ayrıca aşırı miktarda plastikleştirici kullanımı membran yapısını çok fazla elastik bir hale getirerek mukavemetini düşürür ve deforme olmasına sebep olur [103].

Optimum PİİM bileşimlerini belirlemek için dördüncü bir çalışma olarak ekstraktant miktarının asidik sulu çözelti ortamından Cr(VI) iyonlarının taşınımı üzerine etkisi ilk kez sentezlenen İM1, İM2, İM3 ve İM4 kodlu simetrik imidazol türevlerini içeren PİİM'ler ile araştırılmıştır. Bu çalışma kapsamında elde edilen  $J_0$  (mol/m<sup>2</sup>s), P (m/s) ve %RF değerleri PVC ve PVDF-HFP bazlı membranlar için sırasıyla Tablo 4.10 ve Tablo 4.15'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre ekstraktant miktarı arttıkça taşınım değerlerinin de arttığı belirlenmiştir. PVC ve PVDF-HFP bazlı PİİM'lerde kullanılan optimum ekstraktant miktarı sırasıyla kütlece yüzde (% w/w) 27 ve 21,86 olarak belirlenmiştir. Bu değerlerin altında ekstraktant içeren PİİM'lerde taşınım değerleri düşük olarak elde edilmiştir. PİİM ile taşınması istenen hedef tür başına düşen ekstraktant miktarının azalması bu durumu aydınlatmaktadır. Kısacası taşınacak hedef türün miktarı sabitken artan ekstraktant miktarı ile daha çok madde taşınacağından dolayı akı değerleri artacaktır. Buna paralel olarak düşük başlangıç konsantrasyon değerlerine sahip çözeltilerdeki taşınım hızı daha fazla olacağı için geçirgenlik değerleri de daha büyük olacaktır. Yüzde geri kazanım değerleri dahi ekstraksiyon ve sıyırma kinetiğine bağlı olarak değişecektir [63]. Ekstraktant miktarının fazlası ise membran doygunluğa ulaştıktan sonra membranın viskozitesini arttırır [67]. Bu yüzden membran boyunca madde taşınımı yavaşlar ve azalır.

Optimum PİİM bileşimlerini belirlemek için son bir çalışma olarak 5 farklı ortalama molekül ağırlığına sahip PVC ve 2 farklı ortalama molekül ağırlığına sahip PVDF-HFP ile polimer türünün asidik sulu çözelti ortamından Cr(VI) iyonlarının taşınımı üzerine etkisi simetrik imidazol türevlerinin ekstraktant olarak kullanıldığı

PİİM'ler ile araştırılmıştır. Bu çalışma kapsamında elde edilen  $J_0$  (mol/m<sup>2</sup>s), P (m/s) ve %RF değerleri PVC bazlı membranlar için Tablo 4.14'te verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre  $M_w \sim 43000$  ortalama molekül ağırlığına sahip PVC ve  $M_w \sim 400000$  ortalama molekül ağırlığına sahip PVDF-HFP optimum polimer türü olarak belirlenmiştir.  $M_w \sim 455000$  ortalama molekül ağırlığına sahip PVDF-HFP baz polimeri ile hazırlanan membranlar çok sert ve kırılğan bir yapıya sahip olduğu ve çalışma şartlarına uygun olmadığı için kullanılamamıştır.

Optimizasyon çalışmaları sonucunda elde edilen optimum membran bileşenleri; PVC bazlı membranlar için membran kalınlığı; 52,90  $\mu\text{m}$ , plastikleştirici türü; 2-NPOE, plastikleştirici miktarı; %24,97 (w/w) ve ekstraktant miktarı %27,00 (w/w) olarak; PVDF-HFP bazlı membranlar için membran kalınlığı; 92,38  $\mu\text{m}$ , plastikleştirici türü; 2-NPOE, plastikleştirici miktarı; %11,35 (w/w) ve ekstraktant miktarı %21,86 (w/w) olarak belirlenmiştir. Elde edilen bu optimum PİİM bileşenleri ile PVC ve PVDF-HFP bazlı optimum membranlar hazırlanarak farklı konsantrasyonlarda (1, 25 ve 75 mg/L) Cr(VI) içeren besleme fazları ile Cr(VI) konsantrasyon miktarının taşınım üzerine etkisi incelenmiştir. Elde edilen taşınım değerleri PVC ve PVDF-HFP bazlı membranlar için sırasıyla Tablo 4.20 ve Tablo 4.21'de verilmiştir. Elde edilen verilere bakıldığında genel olarak %RF değerinin en yüksek olduğu konsantrasyon değeri PVC bazlı membranlar için 1 mg/L, PVDF-HFP bazlı membranlar için 25 mg/L olarak görülmektedir. En etkili ekstraktif özelliğe sahip İM4 kodlu simetrik imidazol türevinin yüzde geri kazanımı PVC bazlı PİİM'ler için yaklaşık %16,23 olarak bulunmuştur. Fakat PVDF-HFP bazlı membranların yüzde geri kazanım değeri ise yaklaşık %77,64 olarak bulunmuştur. Bu değer literatürdeki PİM çalışmalarına nazaran iyi bir konumdadır.

Optimum PİİM'ler ile yapılan Cr(VI) taşınım çalışmaları değerlendirildiğinde; PVDF-HFP bazlı PİİM'lerin PVC bazlı PİİM'lere göre daha yüksek  $J_0$ , P ve %RF değerlerine sahip olduğu görülmüştür. PİİM taşınım proseslerinde göze çarpan diğer bir konuda simetrik imidazolyum bromür tuzlarının düz alkil zincir uzunlukları arttıkça taşınım değerlerinin artması olmuştur. Bu durum 75 mg/L başlangıç Cr(VI) konsantrasyonlarına karşı optimum PVC ve PVDF-HFP bazlı PİİM'ler kullanılarak

elde edilen sonuçları içeren Tablo 5.1’de açıkça görülebilmektedir. Sonuç olarak PVDF-HFP bazlı PİİM’lerin asidik sulu çözeltideki anyonik Cr(VI) türlerine karşı daha etkin bir taşınımına sahip olduğu belirlenmiştir.

Tablo 5.1. Optimum şartlarda PİİM’ler ile Cr(VI) taşınımlarının karşılaştırılması

Metal başlangıç konsantrasyonu (mg/L) ve PİİM türü	İM1 (Cr)			İM2 (Cr)		
	P (m/s)	J <sub>0</sub> (mol/m <sup>2</sup> s)	% RF	P (m/s)	J <sub>0</sub> (mol/m <sup>2</sup> s)	% RF
75 mg/L Cr(VI)/PVC	3,96E-08	5,30E-08	1,932	5,31E-08	7,10E-08	2,166
75 mg/L Cr(VI)/PVDF-HFP	4,98E-07	6,85E-07	27,294	7,29E-07	1,00E-06	37,302
Metal başlangıç konsantrasyonu (mg/L) ve PİİM türü	İM3 (Cr)			İM4 (Cr)		
	P (m/s)	J <sub>0</sub> (mol/m <sup>2</sup> s)	% RF	P (m/s)	J <sub>0</sub> (mol/m <sup>2</sup> s)	% RF
75 mg/L Cr(VI)/PVC	7,89E-08	1,06E-07	2,368	2,67E-07	3,57E-07	2,725
75 mg/L Cr(VI)/PVDF-HFP	2,82E-06	3,88E-06	72,553	3,41E-06	4,74E-06	79,275

Çalışmamızda ayrıca PVC ve PVDF-HFP bazlı optimum PİİM’ler kullanılarak 25 mg/L Cr(VI), Cu(II), Co(II), Cd(II), Zn(II), Fe(III) ve Ni(II) içeren besleme fazından Cr(VI)’nın seçici taşınımı gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda çoklu metal iyonları içeren asidik sulu çözelti ortamındaki yabancı iyon etkisine bağlı olarak optimum membranların seçiciliği belirlenmiştir. Elde edilen taşınım değerleri PVC ve PVDF-HFP bazlı optimum membranlar için sırasıyla Tablo 4.22 ve Tablo 4.23’te verilmiştir. Bu çalışmada kütle akılarının simetrik imidazol türevlerinin düz alkil zincir uzunluklarının artması ile arttığı belirlenmiştir. Fakat besleme fazındaki diğer metallerin varlığı ile Cr(VI)’nın yüzde geri kazanım oranının azaldığı ve bazı metal iyonlarının kısmen taşındığı gözlenmiştir. Asidik besleme çözeltisinden metallerin membran boyunca taşınım öncelikleri sahip oldukları %RF değerlerine göre sırasıyla Cr(VI) > Zn(II) > Fe(III) > Cu(II) > Cd(II) > Co(II) > Ni(II) olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak en yüksek taşınım değerlerine sahip İM4 içeren PVDF-HFP bazlı optimum PİİM’ler ile çoklu metal iyonları içeren asidik sulu çözeltilerdeki Cr(VI) iyonunun seçici taşınımı 25 mg/L Cr(VI) besleme konsantrasyonu için %71,92

oranında geri kazanım ile sağlanmıştır. Bu açıdan simetrik imidazol türevlerinin Cr(VI) iyonlarına karşı daha seçici olduğu ifade edilebilir.

Seçici Cr(VI) taşınım çalışmalarından sonra membran kararlılığı ile ilgili çalışmalar gerçekleştirilmiştir. PVC ve PVDF-HFP bazlı optimum PİİM'lerin membran kararlılığı ile ilgili yapılan çalışmalar kapsamında membranların 72 saat boyunca ortam şartlarına karşı kararlı olduğu belirlenmiş ve daha sonra kararlılığını kaybettiği gözlemlenmiştir.

Literatürün dışında bir çalışma olarak PVC ve PVDF-HFP bazlı optimum PİİM'ler farklı bekletme ortamlarında bekletilmiş ve membranların Cr(VI) taşınım verimliliği araştırılmıştır. Bu çalışma taşınım deneylerinden sonra yapılmış olup farklılıkların gözetilmesi açısından özgün bir çalışma olmuştur. Bu çalışma kapsamında membran verimlilik sırası açık hava > ultra saf su > 0,1 M HCl olarak belirlenmiştir.

Membranların yüzey karakterizasyonu için yapılan çalışmalarda İM1, İM2, İM3 ve İM4 kodlu simetrik imidazol türevlerini içeren PİİM'lerin yüzey morfolojilerinde, gözenek yapısında ve hidrofobisitelerindeki değişimlerin bu tuzların ve taşınan Cr(VI)'nın özelliklerine karşı nasıl şekillendiği de incelenmiştir. Bu kapsamda taşınım deneylerinden önce ve sonra membranların SEM, AFM ve temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sonuçlarından Cr(VI) iyonlarının simetrik imidazol türevlerinin alkil zincir uzunluna bağlı taşınım performansı belirgin bir şekilde görülmektedir. Göze çarpan en etkileyici sonuç ise İM1, İM2, İM3 ve İM4 kodlu simetrik imidazol türevlerinin hem ekstraktant hem de plastikleştirici olarak davranmaları olmuştur. Bu PİİM'ler içerisinde kullanımı ile Cr(VI) taşınımına ait  $J_0$  ve  $P$  değerlerine doğrudan etki eden plastikleştiricinin spesifik görevini ekstraktantın üstlendiği anlamına gelmektedir. Kısacası ekstraktant olarak görev yapan İM1, İM2, İM3 ve İM4 tuzları aynı zamanda potansiyel bir plastikleştirici etkisine sahiptir. Bu durum plastikleştirici kullanılmadan sadece İM1, İM2, İM3 ve İM4 kodlu simetrik imidazol türevleri kullanılarak PİİM hazırlamayı olanaklı kılar. Bu olgu ise PİİM içerisinde kullanılan ve biyobozunurluğu düşük ve uçucu olan

plastikleştiricilerin kullanımını azaltarak ya da tamamen kaldırarak çevreye daha duyarlı çevre dostu membran proseslerinin kurulmasına olanak sağlayacaktır.

Sonuç olarak yapılan çalışmalarda ilk kez sentezlenen ve ekstraktant olarak kullanılan simetrik imidazol türevlerini içeren PVC ve PVDF-HFP bazlı optimum PİİM'lerin kullanımı ile asidik sulu çözeltilerden Cr(VI)'nın seçici taşınımı başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma sentezlenen simetrik imidazol türevlerinin yüksek taşınım verimliliği ile Cr(VI) iyonlarına karşı seçici bir özelliğe sahip olduğunu göstermiştir. Bu yüzden bu çalışmanın farklı imidazol kökenli ekstraktantların sentezlenmesine öncülük edeceğini ve bu kapsamda farklı membran bileşimleri ve ortam parametreleri çalışılarak daha verimli etkin prosesler oluşturulabileceğini düşünmekteyiz. Bu öngörünün ise membran ayırma sistemlerine ve bilimsel literatüre önemli bir katkı sağlayarak yeni çalışmalara ufuk olacağı kanısındayız.



## KAYNAKLAR

- [1] Liu, J., Liu, Q., Yang, H., Assessing water scarcity by simultaneously considering environmental flow requirements, water quantity and water quality. *Ecological Indicators*, 60:434-441, 2016.
- [2] Erdlenbruch, K., Tidball, M., Zaccour, G., Quantity–quality management of a groundwater resource by a water agency. *Environmental Science & Policy*, 44:201-214, 2014.
- [3] Muluk, Ç. B., Kurt, B., Turak, A., Türker, A., Çalışkan, M. A., Balkız, Ö., Gümrükçü, S., Sarıgül, G., Zeydanlı, U., Türkiye’de Suyun Durumu ve Su Yönetiminde Yeni Yaklaşımlar: Çevresel Perspektif. İş Dünyası ve Sürdürülebilir Kalkınma Derneği - Doğa Koruma Merkezi, 2013.
- [4] Ranade, V. V., Bhandari, V. M., *Industrial Wastewater Treatment, Recycling and Reuse*. Elsevier:1-80, 2014.
- [5] Konukçu, F., İstanbulluoğlu, A., Kocaman, İ., Küresel Su Krizi, Geleceği ve Alınacak Önlemler: Yenilenemeyen Su Kaynaklarının Opsiyonu. 1. Türkiye İklim Değişikliği Kongresi, İstanbul:436-446, 2007.
- [6] Evsahibioğlu, A. N., Aküzüm, T., Çakmak, B., Su Yönetimi, Su Kullanım Stratejileri ve Sınırtaşan Sular Türkiye Ziraat Mühendisliği VII. Teknik Kongresi, Ankara:119-134, 2010.
- [7] Corcoran, E., Nellemann, C., Baker, E., Bos, R., Osborn, D., Savelli, H., *Sick Water? The Central Role of Wastewater Management in Sustainable Development. A Rapid Response Assessment*. Nairobi, UNEP/UN-HABITAT, 2010.
- [8] <http://www.csb.gov.tr>, Erişim Tarihi : 15.02.2016.
- [9] Fu, F., Wang, Q., Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *J Environ Manage*, 92(3):407-418, 2011.
- [10] Chong, A. M. Y., Wong, Y. S., Tam, N. F. Y., Performance of different microalgal species in removing nickel and zinc from industrial wastewater. *Chemosphere*, 41(1-2):251-257, 2000.
- [11] Dean, J. G., Bosqui, F. L., Lanouette, K. H., Removing heavy metals from waste water. *Environmental Science & Technology*, 6:518-522, 1972.

- [12] Galan, B., Castaneda, D., Ortiz, I., Integration of ion exchange and non-dispersive solvent extraction processes for the separation and concentration of Cr(VI) from ground waters. *J Hazard Mater*, 152(2):795-804, 2008.
- [13] Yalcin, S., Apak, R., Hizal, J., Afsar, H., Recovery of copper (II) and chromium (III,VI) from electroplating-industry wastewater by ion exchange. *Separation Science and Technology*, 36(10):2181-2196, 2001.
- [14] Deng, Y., Long, T., Zhao, H., Zhu, L., Chen, J., Application of Porous N-Methylimidazolium Strongly Basic Anion Exchange Resins on Cr(VI) Adsorption from Electroplating Wastewater. *Separation Science and Technology*, 47(2):256-263, 2012.
- [15] Suksabye, P., Nakajima, A., Thiravetyan, P., Baba, Y., Nakbanpote, W., Mechanism of Cr(VI) adsorption by coir pith studied by ESR and adsorption kinetic. *J Hazard Mater*, 161(2-3):1103-1108, 2009.
- [16] Mungray, A. A., Kulkarni, S. V., Mungray, A. K., Removal of heavy metals from wastewater using micellar enhanced ultrafiltration technique: a review. *Central European Journal of Chemistry*, 10(1):27-46, 2011.
- [17] Korus, I., Loska, K., Removal of Cr(III) and Cr(VI) ions from aqueous solutions by means of polyelectrolyte-enhanced ultrafiltration. *Desalination*, 247(1-3):390-395, 2009.
- [18] Chakraborty, S., Dasgupta, J., Farooq, U., Sikder, J., Drioli, E., Curcio, S., Experimental analysis, modeling and optimization of chromium (VI) removal from aqueous solutions by polymer-enhanced ultrafiltration. *Journal of Membrane Science*, 456:139-154, 2014.
- [19] Wellens, S., Thijs, B., Moller, C., Binnemans, K., Separation of cobalt and nickel by solvent extraction with two mutually immiscible ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(24):9663-9669, 2013.
- [20] Nogueira, C. A., Oliveira, P. C., Pedrosa, F. M., Separation of Cadmium, Cobalt, and Nickel by Solvent Extraction using the Nickel Salts of the Extractants. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 27(2):295-311, 2009.
- [21] Mauchauffée, S., Meux, E., Schneider, M., Selective precipitation of cadmium from nickel cadmium sulphate solutions using sodium decanoate. *Separation and Purification Technology*, 62(2):394-400, 2008.
- [22] Komjarova, I., Blust, R., Comparison of liquid-liquid extraction, solid-phase extraction and co-precipitation preconcentration methods for the determination of cadmium, copper, nickel, lead and zinc in seawater. *Analytica Chimica Acta*, 576(2):221-228, 2006.
- [23] Sgarlata, C., Arena, G., Longo, E., Zhang, D., Yang, Y., Bartsch, R. A., Heavy metal separation with polymer inclusion membranes. *Journal of Membrane Science*, 323(2):444-451, 2008.

- [24] Tor, A., Arslan, G., Muslu, H., Celiktas, A., Cengeloglu, Y., Ersoz, M., Facilitated transport of Cr(III) through polymer inclusion membrane with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid (DEHPA). *Journal of Membrane Science*, 329(1-2):169-174, 2009.
- [25] Cezary A. Kozlowski, W. W., Removal of chromium(VI) from aqueous solutions by polymer inclusion membranes. *Water Research*, 36:4870–4876, 2002.
- [26] Liu, Y., Mou, H., Chen, L., Mirza, Z. A., Liu, L., Cr(VI)-contaminated groundwater remediation with simulated permeable reactive barrier (PRB) filled with natural pyrite as reactive material: Environmental factors and effectiveness. *J Hazard Mater*, 298:83-90, 2015.
- [27] Zouboulis, A. I., Peleka, E. N., Samaras, P., Removal of Toxic Materials from Aqueous Streams. Elsevier : 443-473, 2015.
- [28] Muthuraman, G., Teng, T. T., Leh, C. P., Norli, I., Use of bulk liquid membrane for the removal of chromium (VI) from aqueous acidic solution with tri-n-butyl phosphate as a carrier. *Desalination*, 249(2):884-890, 2009.
- [29] Alpaydin, S., Saf, A. Ö., Bozkurt, S., Sirit, A., Kinetic study on removal of toxic metal Cr(VI) through a bulk liquid membrane containing p-tert-butylcalix[4]arene derivative. *Desalination*, 275(1-3):166-171, 2011.
- [30] Rajasimman, M., Sangeetha, R., Optimization of process parameters for the extraction of chromium (VI) by emulsion liquid membrane using response surface methodology. *J Hazard Mater*, 168(1):291-297, 2009.
- [31] Kumbasar, R. A., Selective extraction of chromium (VI) from multicomponent acidic solutions by emulsion liquid membranes using tributylphosphate as carrier. *J Hazard Mater*, 178(1-3):875-882, 2010.
- [32] Alguacil, F. J., Coedo, A. G., Dorado, M. T., Transport of chromium VI through a Cyanex 923–xylene flat-sheet supported liquid membrane. *Hydrometallurgy*, 57:51–56, 2000.
- [33] Rodriguez de San Miguel, E., Vital, X., de Gyves, J., Cr(VI) transport via a supported ionic liquid membrane containing CYPHOS IL101 as carrier: system analysis and optimization through experimental design strategies. *J Hazard Mater*, 273:253-262, 2014.
- [34] Solangi, I. B., Özcan, F., Arslan, G., Ersöz, M., Transportation of Cr(VI) through calix[4]arene based supported liquid membrane. *Separation and Purification Technology*, 118:470-478, 2013.
- [35] Yilmaz, A., Arslan, G., Tor, A., Akin, I., Selectively facilitated transport of Zn(II) through a novel polymer inclusion membrane containing Cyanex 272 as a carrier reagent. *Desalination*, 277(1-3):301-307, 2011.

- [36] Abdul-Halim, N.-S., Whitten, P. G., Nghiem, L. D., Characterising poly (vinyl chloride)/Aliquat 336 polymer inclusion membranes: Evidence of phase separation and its role in metal extraction. *Separation and Purification Technology*, 119:14-18, 2013.
- [37] St John, A. M., Cattrall, R. W., Kolev, S. D., Determination of the initial flux of polymer inclusion membranes. *Separation and Purification Technology*, 116:41-45, 2013.
- [38] Kozłowski, C. A., Walkowiak, W., Pellowski, W., Koziol, J., Competitive transport of toxic metal ions by polymer inclusion membranes. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 253:389–394, 2002.
- [39] Gardner, J., Peterson, Q., Walker, J., Jensen, B., Adhikary, B., Harrison, R., Lamb, J., Anion transport through polymer inclusion membranes facilitated by transition metal containing carriers. *Journal of Membrane Science*, 277(1-2):165-176, 2006.
- [40] Guo, L., Liu, Y., Zhang, C., Chen, J., Preparation of PVDF-based polymer inclusion membrane using ionic liquid plasticizer and Cyphos IL 104 carrier for Cr(VI) transport. *Journal of Membrane Science*, 372(1-2):314-321, 2011.
- [41] Kaya, A., Onac, C., Korkmaz Alpoguz, H., Yilmaz, A., Atar, N., Removal of Cr(VI) through calixarene based polymer inclusion membrane from chrome plating bath water. *Chemical Engineering Journal*, 283:141–149, 2016.
- [42] Bey, S., Criscuoli, A., Figoli, A., Leopold, A., Simone, S., Benamor, M., Drioli, E., Removal of As(V) by PVDF hollow fibers membrane contactors using Aliquat-336 as extractant. *Desalination*, 264(3):193-200, 2010.
- [43] Irwin, R. J., Mouwerik, M. V., Stevens, L., Seese, M. D., Basham, W., Environmental contaminants encyclopedia chromium VI (hexavalent chromium) entry. National Park Service, Colorado State University, 1997.
- [44] Langard, S., Costa, M., Chromium. *Handbook on the Toxicology of Metals* 3E:487-510, 2007.
- [45] Sadik, O. A., Okello, V., Osonga, F., Omole, M. A., K' Owino, I., Green Remediation of Hexavalent Chromium Using Naturally Derived Flavonoids and Engineered Nanoparticles. *Nanotechnology Applications for Clean Water*, Elsevier:457-471, 2014.
- [46] Sadyrbaeva, T. Z., Removal of chromium(VI) from aqueous solutions using a novel hybrid liquid membrane—electrodialysis process. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 99:183–191, 2016.
- [47] Yaşar, Ü., *Cercis Siliquastrum* L. Subsp. *Siliquastrum* (Fabaceae)'un Ağır Metal Kirliliğinde Biomonitor Olarak Kullanımı. Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Bölümü, Doktora tezi, 2009.

- [48] Wilbur, S., Abadin, H., Fay, M., Yu, D., Tencza, B., Ingerman, L., Klotzbach, J., James, S., Toxicological profile for chromium. Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2012.
- [49] Hultman, P., Michael Pollard, K., Immunotoxicology of Metals. Elsevier:379-398, 2015.
- [50] Nordberg, G. F., Gerhardsson, L., Mumtaz, M. M., Ruiz, P., Fowler, B. A., Interactions and Mixtures in Metal Toxicology. Elsevier:213-238, 2015.
- [51] Langård, S., Costa, M., Chromium. Elsevier:717-742, 2015.
- [52] Laulicht, F., Brocato, J., Ke, Q., Costa, M., Carcinogenicity of Metal Compounds. Elsevier:351-378, 2015.
- [53] Zhang, Z., Liba, D., Alvarado, L., Chen, A., Separation and recovery of Cr(III) and Cr(VI) using electrodeionization as an efficient approach. Separation and Purification Technology, 137:86-93, 2014.
- [54] Saf, A. Ö., Alpaydin, S., Coskun, A., Ersoz, M., Selective transport and removal of Cr(VI) through polymer inclusion membrane containing 5-(4-phenoxyphenyl)-6H-1,3,4-thiadiazin-2-amine as a carrier. Journal of Membrane Science, 377(1-2):241-248, 2011.
- [55] Salt, Y., Dinçer, S., Özel Ayırma İşlemlerinde Bir Seçenek : Membran Prosesleri. Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi, Yıldız Teknik Üniversitesi, 2006.
- [56] Saf, A. Ö., Kromat iyonlarının transportunun tiyadiazin türevi içeren polimer içerikli membran ile incelenmesi. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Doktora tezi, 2010.
- [57] Baker, R. W., Membrane Technology and Applications. WILEY, Membrane Technology and Research, Inc. Newark, California, 2012.
- [58] Baker, R. W., Membrane Separation Membrane Technology & Research Inc. (MTR), Menlo Park, CA, USA:189-210, 2000.
- [59] Kagaya, S., Ryokan, Y., Cattrall, R. W., Kolev, S. D., Stability studies of poly(vinyl chloride)-based polymer inclusion membranes containing Aliquat 336 as a carrier. Separation and Purification Technology, 101:69-75, 2012.
- [60] Acar, F. N., Malkoç, E., Sıvı Membranların Mekanizması ve Uygulama Alanları. Mühendislik Bilimleri Dergisi, Pamukkale Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, 2:255-263, 2002.
- [61] Kobyay, M., Sıvı membranlar ile sulu ortamdan tiyosiyanat iyonlarının taşınım kinetiği. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü, Doktora tezi, 1996.

- [62] Dzygiel, P., Wiczonek, P. P., Supported Liquid Membranes and Their Modifications. Elsevier:73-140, 2010.
- [63] Mahanty, B. N., Raut, D. R., Mohapatra, P. K., Das, D. K., Behere, P. G., Afzal, M., Comparative evaluation of actinide ion uptake by polymer inclusion membranes containing TODGA as the carrier extractant. *J Hazard Mater*, 275:146-153, 2014.
- [64] Pratiwi, A. I., Matsumoto, M., Separation of Organic Acids Through Liquid Membranes Containing Ionic Liquids. Elsevier:189-206, 2014.
- [65] Sastre, A. M., Kumar, A., Shukla, J. P., Singh, R. K., Improved Techniques in Liquid Membrane Separations: An Overview. *Separation & Purification Reviews*, 27(2):213-298, 1998.
- [66] Zawierucha, I., Kozłowski, C., Malina, G., Removal of toxic metal ions from landfill leachate by complementary sorption and transport across polymer inclusion membranes. *Waste Manag*, 33(10):2129-2136, 2013.
- [67] Kavitha, N., Palanivelu, K., Recovery of copper(II) through polymer inclusion membrane with di (2-ethylhexyl) phosphoric acid as carrier from e-waste. *Journal of Membrane Science*, 415-416:663-669, 2012.
- [68] Nagul, E. A., Fontas, C., McKelvie, I. D., Cattrall, R. W., Kolev, S. D., The use of a polymer inclusion membrane for separation and preconcentration of orthophosphate in flow analysis. *Analytica Chimica Acta*, 803:82-90, 2013.
- [69] Wieszczycka, K., Regel-Rosocka, M., Staszak, K., Wojciechowska, A., Reis, M. T. A., Ismael, M. R. C., Gameiro, M. L. F., Carvalho, J. M. R., Recovery of zinc(II) from chloride solutions using pseudo-emulsion based hollow fiber strip dispersion (PEHFSD) with 1-(3-pyridyl)undecan-1-one oxime or tributylphosphate. *Separation and Purification Technology*, 154:204-210, 2015.
- [70] Nghiem, L., Mornane, P., Potter, I., Perera, J., Cattrall, R., Kolev, S., Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs). *Journal of Membrane Science*, 281(1-2):7-41, 2006.
- [71] Meng, X., Gao, C. g., Wang, L., Wang, X., Tang, W., Chen, H. n., Transport of phenol through polymer inclusion membrane with N,N-di(1-methylheptyl) acetamide as carriers from aqueous solution. *Journal of Membrane Science*, 493:615-621, 2015.
- [72] Vázquez, M. I., Romero, V., Fontàs, C., Anticó, E., Benavente, J., Polymer inclusion membranes (PIMs) with the ionic liquid (IL) Aliquat 336 as extractant: Effect of base polymer and IL concentration on their physical-chemical and elastic characteristics. *Journal of Membrane Science*, 455:312-319, 2014.

- [73] Almeida, M. I. G. S., Cattrall, R. W., Kolev, S. D., Polymer Inclusion Membranes: Concept and Applications. *Procedia Engineering*, 44:681-682, 2012.
- [74] St John, A. M., Cattrall, R. W., Kolev, S. D., Transport and separation of uranium(VI) by a polymer inclusion membrane based on di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid. *Journal of Membrane Science*, 409-410:242-250, 2012.
- [75] <http://www.webofknowledge.com>, Erişim Tarihi : 10.12.2015.
- [76] Almeida, M. I. G. S., Cattrall, R. W., Kolev, S. D., Recent trends in extraction and transport of metal ions using polymer inclusion membranes (PIMs). *Journal of Membrane Science*, 415-416:9-23, 2012.
- [77] Shi, L., Wang, R., Cao, Y., Feng, C., Liang, D. T., Tay, J. H., Fabrication of poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP) asymmetric microporous hollow fiber membranes. *Journal of Membrane Science*, 305(1-2):215-225, 2007.
- [78] Ghoshal, A. K., Saha, P., *Liquid – Membrane Filters*. Elsevier:155-205, 2015.
- [79] Kozłowski, C. A., Walkowiak, W., Transport of Cr(VI), Zn(II), and Cd(II) Ions Across Polymer Inclusion Membranes with Tridecyl(pyridine) Oxide and Tri-n-Octylamine. *Separation Science and Technology*, 39(13):3127-3141, 2004.
- [80] Kozłowski, C., Walkowiak, W., Applicability of liquid membranes in chromium(VI) transport with amines as ion carriers. *Journal of Membrane Science*, 266(1-2):143-150, 2005.
- [81] Fontàs, C., Tayeb, R., Dhahbi, M., Gaudichet, E., ThomINETTE, F., Roy, P., Steenkeste, K., Fontaine-Aupart, M.-P., Tingry, S., Tronel-Peyroz, E., Polymer inclusion membranes: The concept of fixed sites membrane revised. *Journal of Membrane Science*, 290(1-2):62-72, 2007.
- [82] Pont, N., Salvadó, V., Fontàs, C., Selective transport and removal of Cd from chloride solutions by polymer inclusion membranes. *Journal of Membrane Science*, 318(1-2):340-345, 2008.
- [83] Lertlapwasin, R., Bhawawet, N., Imyim, A., Fuangswasdi, S., Ionic liquid extraction of heavy metal ions by 2-aminothiophenol in 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate and their association constants. *Separation and Purification Technology*, 72(1):70-76, 2010.
- [84] Kogelnig, D., Stojanovic, A., Jirsa, F., Korner, W., Krachler, R., Keppler, B. K., Transport and separation of iron(III) from nickel(II) with the ionic liquid trihexyl(tetradecyl)phosphonium chloride. *Separation and Purification Technology*, 72(1):56-60, 2010.

- [85] da Trindade, L. G., Zanchet, L., Padilha, J. C., Celso, F., Mikhailenko, S. D., Becker, M. R., de Souza, M. O., de Souza, R. F., Influence of ionic liquids on the properties of sulfonated polymer membranes. *Materials Chemistry and Physics*, 148(3):648-654, 2014.
- [86] Regel-Rosocka, M., Materna, K., *Ionic Liquids for Separation of Metal Ions and Organic Compounds from Aqueous Solutions*. Elsevier:153-188, 2014.
- [87] Wasserscheid, P., Welton, T., *Ionic Liquids in Synthesis*. WILEY-VCH, Weinheim, 2008.
- [88] Werner, S., Haumann, M., Wasserscheid, P., *Ionic liquids in chemical engineering*. *Annu Rev Chem Biomol Eng*, 1:203-230, 2010.
- [89] Martinis, E. M., Berton, P., Monasterio, R. P., Wuilloud, R. G., Emerging ionic liquid-based techniques for total-metal and metal-speciation analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 29(10):1184-1201, 2010.
- [90] Hu, Q., Zhao, J., Wang, F., Huo, F., Liu, H., Selective extraction of vanadium from chromium by pure [C8mim][PF6]: An anion exchange process. *Separation and Purification Technology*, 131:94-101, 2014.
- [91] Luo, H., Huang, J.-F., Dai, S., Solvent Extraction of Sr<sup>2+</sup> and Cs<sup>+</sup> using Protic Amide-Based Ionic Liquids. *Separation Science and Technology*, 45(12-13):1679-1688, 2010.
- [92] Kohno, Y., Ohno, H., Ionic liquid/water mixtures: from hostility to conciliation. *Chem Commun (Camb)*, 48(57):7119-7130, 2012.
- [93] Atkins, P., Paula, J. d., *Atkins' physical chemistry*. W. H. Freeman and Company, 2006.
- [94] Kislik, V. S., *Liquid Membranes : Principles and Applications in Chemical, Separations and Wastewater Treatment*. Elsevier, 2010.
- [95] El-Hefny, N. E., Comparison of liquid-liquid extraction of Cr(VI) from acidic and alkaline solutions by two different amine extractants. *Separation and Purification Technology*, 67(1):44-49, 2009.
- [96] Arslan, G., Tor, A., Muslu, H., Ozmen, M., Akin, I., Cengeloglu, Y., Ersoz, M., Facilitated transport of Cr(VI) through a novel activated composite membrane containing Cyanex 923 as a carrier. *Journal of Membrane Science*, 337(1-2):224-231, 2009.
- [97] Kumbasar, R. A., Extraction of chromium (VI) from multicomponent acidic solutions by emulsion liquid membranes using TOPO as extractant. *J Hazard Mater*, 167(1-3):1141-1147, 2009.



- [98] Harrington, P. J., Stevens, G. W., Study of Cr(VI) / Tertiary Amine Reaction Kinetics Using A Modified Rotating Diffusion Cell Solvent Extraction and Ion Exchange, 18(5):907-932, 2000.
- [99] Venkateswaran, P., Palanivelu, K., Studies on recovery of hexavalent chromium from plating wastewater by supported liquid membrane using tri-n-butyl phosphate as carrier. Hydrometallurgy, 78(1-2):107-115, 2005.
- [100] Kumbasar, R. A., Selective separation of chromium (VI) from acidic solutions containing various metal ions through emulsion liquid membrane using trioctylamine as extractant. Separation and Purification Technology, 64(1):56-62, 2008.
- [101] Kumbasar, R. A., Studies on extraction of chromium (VI) from acidic solutions containing various metal ions by emulsion liquid membrane using Alamine 336 as extractant. Journal of Membrane Science, 325(1):460-466, 2008.
- [102] Pospiech, B., Walkowiak, W., Separation of copper(II), cobalt(II) and nickel(II) from chloride solutions by polymer inclusion membranes. Separation and Purification Technology, 57(3):461-465, 2007.
- [103] Rodríguez de San Miguel, E., Monroy-Barreto, M., Aguilar, J. C., Ocampo, A. L., de Gyves, J., Structural effects on metal ion migration across polymer inclusion membranes: Dependence of membrane properties and transport profiles on the weight and volume fractions of the components. Journal of Membrane Science, 379(1-2):416-425, 2011.
- [104] Almeida, M. I. G. S., Silva, A. M. L., Cattrall, R. W., Kolev, S. D., A study of the ammonium ion extraction properties of polymer inclusion membranes containing commercial dinonylnaphthalene sulfonic acid. Journal of Membrane Science, 478:155-162, 2015.
- [105] Kogelnig, D., Regelsberger, A., Stojanovic, A., Jirsa, F., Krachler, R., Keppler, B. K., A polymer inclusion membrane based on the ionic liquid trihexyl(tetradecyl)phosphonium chloride and PVC for solid-liquid extraction of Zn(II) from hydrochloric acid solution. Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly, 142(8):769-772, 2011.
- [106] Güell, R., Anticó, E., Kolev, S. D., Benavente, J., Salvadó, V., Fontàs, C., Development and characterization of polymer inclusion membranes for the separation and speciation of inorganic As species. Journal of Membrane Science, 383(1-2):88-95, 2011.
- [107] Gherasim, C.-V., Cristea, M., Grigoras, C.-V., Bourceanu, G., New polymer inclusion membrane. preparation and characterization Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 6:1499-1508, 2011.

- [108] Gherasim, C. V., Bourceanu, G., Olariu, R. I., Arsene, C., A novel polymer inclusion membrane applied in chromium (VI) separation from aqueous solutions. *J Hazard Mater*, 197:244-253, 2011.
- [109] Bhattacharyya, A., Mohapatra, P. K., Hassan, P. A., Manchanda, V. K., Studies on the selective Am<sup>3+</sup> transport, irradiation stability and surface morphology of polymer inclusion membranes containing Cyanex-301 as carrier extractant. *J Hazard Mater*, 192(1):116-123, 2011.
- [110] Oberta, A., Wasilewski, J., Wódzki, R., Structure and transport properties of polymer inclusion membranes for Pb(II) separation. *Desalination*, 271(1-3):132-138, 2011.
- [111] St John, A. M., Cattrall, R. W., Kolev, S. D., Extraction of uranium(VI) from sulfate solutions using a polymer inclusion membrane containing di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid. *Journal of Membrane Science*, 364(1-2):354-361, 2010.
- [112] Konczyk, J., Kozłowski, C., Walkowiak, W., Removal of chromium(III) from acidic aqueous solution by polymer inclusion membranes with D2EHPA and Aliquat 336. *Desalination*, 263(1-3):211-216, 2010.
- [113] Kebiche-Senhadji, O., Tingry, S., Seta, P., Benamor, M., Selective extraction of Cr(VI) over metallic species by polymer inclusion membrane (PIM) using anion (Aliquat 336) as carrier. *Desalination*, 258(1-3):59-65, 2010.
- [114] Ulewicz, M., Szczygelska-Tao, J., Biernat, J. F., Selectivity of Pb(II) transport across polymer inclusion membranes doped with imidazole azothiacrown ethers. *Journal of Membrane Science*, 344(1-2):32-38, 2009.
- [115] Pereira, N., St John, A., Cattrall, R. W., Perera, J. M., Kolev, S. D., Influence of the composition of polymer inclusion membranes on their homogeneity and flexibility. *Desalination*, 236(1-3):327-333, 2009.
- [116] Ocampo, A. L., Aguilar, J. C., Rodríguez de San Miguel, E., Monroy, M., Roquero, P., de Gyves, J., Novel proton-conducting polymer inclusion membranes. *Journal of Membrane Science*, 326(2):382-387, 2009.
- [117] Kozłowski, C. A., Kozłowska, J., 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(1):215-221, 2009.
- [118] Kolev, S. D., Baba, Y., Cattrall, R. W., Tasaki, T., Pereira, N., Perera, J. M., Stevens, G. W., 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(3):795-799, 2009.

- [119] Benosmane, N., Hamdi, S. M., Hamdi, M., Boutemour, B., Selective transport of metal ions across polymer inclusion membranes (PIMs) containing calix[4]resorcinarenes. *Separation and Purification Technology*, 65(2):211-219, 2009.
- [120] Rodríguez de San Miguel, E., Aguilar, J. C., de Gyves, J., Structural effects on metal ion migration across polymer inclusion membranes: Dependence of transport profiles on nature of active plasticizer. *Journal of Membrane Science*, 307(1):105-116, 2008.
- [121] Kebiche-Senhadji, O., Mansouri, L., Tingry, S., Seta, P., Benamor, M., Facilitated Cd(II) transport across CTA polymer inclusion membrane using anion (Aliquat 336) and cation (D2EHPA) metal carriers. *Journal of Membrane Science*, 310(1-2):438-445, 2008.
- [122] Ulewicz, M., Sadowska, K., Biernat, J. F., Facilitated transport of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) across polymer inclusion membranes doped with imidazole azocrown ethers. *Desalination*, 214(1-3):352-364, 2007.
- [123] Ulewicz, M., Lesinska, U., Bochenska, M., Walkowiak, W., Facilitated transport of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) ions through polymer inclusion membranes with calix[4]-crown-6 derivatives. *Separation and Purification Technology*, 54(3):299-305, 2007.
- [124] Kozłowski, C. A., Walkowiak, W., Competitive transport of cobalt-60, strontium-90, and cesium-137 radioisotopes across polymer inclusion membranes with DNNS. *Journal of Membrane Science*, 297(1-2):181-189, 2007.
- [125] Rodríguez de San Miguel, E., Hernández-Andaluz, A. M., Bañuelos, J. G., Saniger, J. M., Aguilar, J. C., de Gyves, J., LIX®-loaded polymer inclusion membrane for copper(II) transport. *Materials Science and Engineering: A*, 434(1-2):30-38, 2006.
- [126] Núñez, M. E., Miguel, E. R. d. S., Mercader-Trejo, F., Aguilar, J. C., de Gyves, J., Selective  $\omega$ -thiocaprolactam-based recovery of Au(III) from chloride media in solvent extraction and polymer inclusion membrane systems. *Separation and Purification Technology*, 51(1):57-63, 2006.
- [127] Kusumocahyo, S. P., Sumaru, K., Iwatsubo, T., Shinbo, T., Kanamori, T., Matsuyama, H., Teramoto, M., Quantitative analysis of transport process of cerium(III) ion through polymer inclusion membrane containing N,N,N',N'-tetraoctyl-3-oxapentanediamide (TODGA) as carrier. *Journal of Membrane Science*, 280(1-2):73-81, 2006.
- [128] Kozłowski, C. A., Facilitated transport of metal ions through composite and polymer inclusion membranes. *Desalination*, 198(1-3):132-140, 2006.

- [129] de Gyves, J., Hernández-Andaluz, A. M., Miguel, E. R. d. S., LIX®-loaded polymer inclusion membrane for copper(II) transport. *Journal of Membrane Science*, 268(2):142-149, 2006.
- [130] Kusumocahyo, S., Kanamori, T., Sumaru, K., Aomatsu, S., Matsuyama, H., Teramoto, M., Shinbo, T., Development of polymer inclusion membranes based on cellulose triacetate: carrier-mediated transport of cerium(III). *Journal of Membrane Science*, 244(1-2):251-257, 2004.
- [131] Gardner, J. S., Walker, J. O., Lamb, J. D., Permeability and durability effects of cellulose polymer variation in polymer inclusion membranes. *Journal of Membrane Science*, 229(1-2):87-93, 2004.
- [132] Garcia-Rodríguez, A., Matamoros, V., Kolev, S. D., Fontàs, C., Development of a polymer inclusion membrane (PIM) for the preconcentration of antibiotics in environmental water samples. *Journal of Membrane Science*, 492:32-39, 2015.

## ÖZGEÇMİŞ

Halil İbrahim TURGUT, 07.07.1985'de Trabzon'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Bursa'da tamamladı. 2002 yılında Nilüfer Fatih Lisesi'nden mezun oldu. 2003 yılında başladığı Selçuk Üniversitesi Kimya Bölümü'nü 2007 yılında bitirdi. Üniversite son sınıfta sınıf temsilcisi ve bölüm temsilcisi olarak görev yaptı. 2007 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı'nda yüksek lisansa başladı ve 2009 yılında mezun oldu. Bu süre içerisinde yüksek lisans tez çalışması Sakarya Üniversitesi tarafından tez projesi olarak desteklenmiştir. 2010 yılında askerlik görevine başladı ve bu aşamada subay olarak görev yaptı. Bu görevine paralel olarak 4 ay boyunca gıda müfrezede Laboratuvar Amiri olarak görev yaptı. 2011 yılında askerlik görevini tamamladı ve terhis oldu. 2011 yılında Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümü'nde doktora öğrenimine başladı. Aynı zamanda Adaçal Endüstriyel Mineraller Sanayi ve Ticaret A.Ş. firmasında kimyager olarak iş hayatına başladı. Bu firmada 2011-2014 yılları arasında Laboratuvar Sorumluluğu, Kalite Kontrol Sorumluluğu, Arge Elemanı ve Kalite Yönetim Temsilcisi olarak birçok görevde yer aldı. Bu aşamada Türkiye'de ilk kez üretilen Çöktürülmüş Kalsiyum Karbonat(PCC) hammaddesinin uygulama alanlarına adaptasyonu için kurum içi araştırma projelerinde ve ürün geliştirilmesi üzerine yapılan çalışmalarda aktif olarak rol aldı. İş ve eğitim hayatı boyunca ISO 9001:2008 KYS ve iç tetkik sertifikasyon eğitimi, İSG sertifikasyonu eğitimi ve cihaz sertifikasyon eğitimleri (SEM-MASTERSİZER 2000-XRD-ICP-UV Vis-FTIR-TG/DTA/DSC) gibi birçok eğitim ve sertifikasyon programlarına katıldı. 2013-2015 yılları arasında bir TÜBİTAK projesinde bursiyer olarak görev aldı.