

**T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİMER İÇERİKLİ MEMBRANLAR İLE KOBALT  
VE NİKELİN AYRILMASI**

**DOKTORA TEZİ**

**Yasemin YILDIZ**

**Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA**  
**Enstitü Bilim Dalı : FİZİKOKİMYA**  
**Tez Danışmanı : Prof.Dr. Osman TUTKUN**  
**Ortak Danışman : Yrd. Doç.Dr. Aynur MANZAK**

**Şubat 2014**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMER İÇERİKLİ MEMBRANLAR İLE KOBALT  
VE NİKELİN AYRILMASI

DOKTORA TEZİ

Yasemin YILDIZ

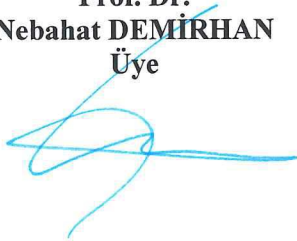
Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Bu tez 14/ 02 /2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr.  
Cuma BİNDAL  
Jüri Başkanı



Prof. Dr.  
Nebahat DEMİRHAN  
Üye



Yrd. Doç. Dr.  
Aynur MANZAK  
Üye



Prof. Dr.  
Murat TEKER  
Üye



Prof. Dr.  
Mustafa CENGİZ  
Üye



## **TEŞEKKÜR**

Bu çalışma Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Anabilim Dalı Öğretim üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Aynur MANZAK ve Prof. Dr. Osman TUTKUN yönetiminde gerçekleştirilmiştir. Çalışmam boyunca her konuda, bilgi ve tavsiyeleri ile beni yönlendiren, yardımlarını benden esirgemeyen, değerli danışman hocamlarım Prof. Dr. Osman TUTKUN'a ve Yrd. Doç. Dr. Aynur MANZAK'a saygı ve şükranlarımı sunarım. Deneyleerin yürütülmesinde büyük yardımlarını gördüğüm Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Anabilim Dalı Öğretim Üyelerinden Prof. Dr. Mustafa ARSLAN'a saygı ve teşekkürlerimi sunarım. Hayatım boyunca bana sonsuz destek veren çok değerli anneme ve babama sevgi ve şükranlarımı sunarım.

Bu çalışma SAÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir. (Proje no: 2010-02-04-025).

# İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ .....	ii
İÇİNDEKİLER .....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	vii
TABLolar LİSTESİ.....	xi
ÖZET .....	xiv
SUMMARY .....	xv
BÖLÜM.1.	
GİRİŞ .....	1
BÖLÜM.2	
AYIRMA PROSESLERİ .....	5
2.1. Proses Sınıflandırma .....	6
2.1.1. Membran yapıları .....	7
2.1.2. Membran materyalleri .....	7
2.1.3. Membran kirlenmesi.....	8
2.2. Membran Hazırlanmasında Kullanılan Materyaller ve Bazı Metotlar .....	9
2.2.1. Taşıyıcılar .....	10
2.2.1.1. Bazik taşıyıcılar.....	12
2.2.2.2. Asidik ve şelatlayıcı taşıyıcılar .....	21
2.2.2.3. Nötr ve solvasyon taşıyıcılar .....	28
2.2.2.4. Makro halkalı ve makromoleküler taşıyıcılar .....	32
2.2.2 Plastikleştiriciler .....	41

### BÖLÜM.3.

PİM İLE EKSTRAKSİYON VE TAŞINIM .....	48
3.1. Taşınım Mekanizmaları.....	49
3.1.1. Arayüzey taşınım mekanizmaları.....	49
3.1.2. Bulk tipi taşınım mekanizmaları .....	52
3.2. Aliquat 336 Ekstraktantı ile Kobaltın Transfer Mekanizması .....	53
3.3. Matematiksel Modelleme.....	54
3.4. PİM Araştırmalarının Geleceği .....	56

### BÖLÜM.4.

MEMBRAN KARAKTERİZASYONU .....	59
4.1. Membran Morfolojisi.....	59
4.2. Geçirgenlik.....	60
4.3. Seçicilik.....	63

### BÖLÜM.5.

MATERYAL VE METOT .....	66
5.1. Kimyasal Maddeler .....	66
5.2. Polimer İçerikli Membranın Hazırlanması .....	67
5.3. Kullanılan Cihazlar .....	67
5.3.1. AAS (Atomik absorpsiyon spektroskopisi) .....	67
5.3.2. SEM (Taramalı elektron mikroskobu).....	68
5.3.3. FTIR (ATR) (Fourier Dönüştürümlü Kızılötesi Spektroskopisi) ....	68
5.3.4. AFM (Atomik Kuvvet Mikroskobu).....	69
5.4. Yapılan Çalışmalar .....	69

### BÖLÜM.6

SONUÇLAR .....	71
----------------	----

### BÖLÜM.7

TARTIŞMALAR VE ÖNERİLER.....	139
7.1. TBP Konsantrasyonu .....	139
7.2. Plastikleştirici Miktarı.....	139

7.3. Ekstraktant Konsantrasyonu .....	140
7.4. Sıyırma Çözeltisi Cinsi ve Konsantrasyonu .....	140
7.5. Besleme Çözeltisi pH' sı.....	141
7.6. Besleme Çözeltisindeki NH <sub>4</sub> SCN Konsantrasyonu.....	142
7.7. Membran Kalınlığı.....	142
7.8. Ekstraktant Cinsi.....	143
7.9. Polimer Cinsi .....	143
7.10. Besleme Karıştırma Hızı.....	144
7.11. Sıyırma Karıştırma Hızı .....	144
7.12. Membran Karakterizasyonu .....	144
7.13. Optimum Şartlar (Eşit Molar Konsantrasyonda) .....	147
7.14. Optimum Şartlar (Eşit Molar Olmayan Konsantrasyonda).....	148
7.15. Seçicilik.....	148
7.16. Optimum Şartlar.....	148
7.17. Öneriler .....	149
KAYNAKLAR.....	150
ÖZGEÇMİŞ .....	166

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

A	: Membran kesit alanı
D	: Difüzyon katsayısı
dc/dx	: Konsantrasyon gradyanı
J	: Akı
J <sub>0</sub>	: Başlangıç kütle akısı
P	: Permeasyon (geçirgenlik)
RF	: Besleme fazından sıyırma fazına geçen %Co miktarı
V	: Besleme faz hacmi
CTA	: Selüloz triasetat
CA	: Selüloz asetat
NPPE	: 2-nitro fenil pentil eter
NPOE	: 2-nitro fenil oktil eter
PIM	: Polimer içerikli membran
PVC	: Polivinil klorür
SLM	: Destekli sıvı membran
TBP	: Tri butil fosfat
TIOA	: Triizooktilamin
TOA	: Trioktilamin
AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
FT-IR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
ISE	: İyon seçici elektrot
Da	: Dalton
ppb	: Milyarda bir
ppm	: Milyonda bir

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Gözenekli membran proseslerinin temel ilkesi.....	5
Şekil 2.2. Farklı ayırma proseslerinin boyutlarına göre uygulanabilme aralığı.....	6
Şekil 2.3. Bazı ekstraktant yapıları .....	11
Şekil 2.4. Bazı bazik taşıyıcıların kimyasal yapısı.....	13
Şekil 2.5. Bazı asidik taşıyıcıların kimyasal yapıları .....	23
Şekil 2.6. Lasalocid A'nın kimyasal yapısı.....	25
Şekil 2.7. Çeşitli nötr taşıyıcıların kimyasal özellikleri .....	28
Şekil 2.8. PIM'lerde kullanılan bazı plastikleştiricilerin kimyasal yapıları.....	43
Şekil 3.1. PIM veya SLM deneylerinin tipik gösterimi .....	48
Şekil 3.2. PIM ile pozitif veya negatif yüklü türlerin çiftli taşınım şeması .....	50
Şekil 3.3. PIM'lerin ve sıvı membranların tarihsel gelişimi ve geleceği.....	57
Şekil 5.1. Polimer içerikli membranın hazırlanmasına ait şema.....	67
Şekil 5.2. Deney başlangıcında test hücresinin fotoğrafı.....	70
Şekil 5.3. Deney sonunda test hücresinin fotoğrafı.....	70
Şekil 6.1. TBP konsantrasyonunun Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme) .....	76
Şekil 6.2. TBP konsantrasyonunun Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma)	76
Şekil 6.3. TBP konsantrasyonunun başlangıç kütle akısına etkisi ( $J_0$ ) .....	77
Şekil 6.4. TBP konsantrasyonunun permeasyon katsayısına etkisi (P) .....	77
Şekil 6.5. Plastikleştirici konsantrasyonunun Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme).....	80
Şekil 6.6. Plastikleştirici konsantrasyonunun Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma).....	80
Şekil 6.7. Plastikleştirici konsantrasyonunun başlangıç kütle akısına etkisi ( $J_0$ ) .....	81
Şekil 6.8. Plastikleştirici konsantrasyonunun permeasyon katsayısına etkisi (P) .....	81
Şekil 6.9. Ekstraktant konsantrasyonunun Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme).....	84



Şekil 6.10. Ekstraktant konsantrasyonunun Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma).....	84
Şekil 6.11. Ekstraktant konsantrasyonunun başlangıç kütle akısına etkisi ( $J_o$ ).....	85
Şekil 6.12. Ekstraktant konsantrasyonunun permeasyon katsayısına etkisi (P).....	85
Şekil 6.13. Sıyırma cinsinin Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme) ....	88
Şekil 6.14. Sıyırma çözeltisi konsantrasyonunun Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma) .....	88
Şekil 6.15. Sıyırma cinsinin başlangıç kütle akısına etkisi ( $J_o$ ).....	89
Şekil 6.16. Sıyırma cinsinin permeasyon katsayısına etkisi (P).....	89
Şekil 6.17. Sıyırma çözeltisi konsantrasyonunun Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme).....	92
Şekil 6.18. Sıyırma çözeltisi konsantrasyonunun Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma).....	92
Şekil 6.19. Sıyırma çözeltisi konsantrasyonunun başlangıç kütle akısına etkisi ( $J_o$ )	93
Şekil 6.20. Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu permeasyon katsayısına etkisi (P) .....	93
Şekil 6.21. Besleme çözeltisi pH'sının Co(II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme) .....	96
Şekil 6.22. Besleme Çözeltisi pH'sının Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma).....	96
Şekil 6.23. Besleme çözeltisi pH'sının başlangıç kütle akısına etkisi ( $J_o$ ).....	97
Şekil 6.24. Besleme çözeltisi pH'sının permeasyon katsayısına etkisi (P).....	97
Şekil 6.25. Besleme çözeltisindeki $NH_4SCN$ konsantrasyon Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme).....	100
Şekil 6.26. Besleme çözeltisindeki $NH_4SCN$ konsantrasyon Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma) .....	100
Şekil 6.27. Besleme çözeltisindeki $NH_4SCN$ konsantrasyonunun başlangıç kütle akısına etkisi ( $J_o$ ) .....	101
Şekil 6.28. Besleme çözeltisindeki $NH_4SCN$ konsantrasyonunun permeasyon katsayısına etkisi (P).....	101
Şekil 6.29. Membran kalınlığının Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme) .....	104
Şekil 6.30. Membran kalınlığının Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma).....	104

Şekil 6.31. Membran kalınlığının başlangıç kütle akısına etkisi ( $J_o$ ).....	105
Şekil 6.32. Membran kalınlığının permeasyon katsayısına etkisi (P).....	105
Şekil 6.33. Ekstraktant cinsinin Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme) .....	107
Şekil 6.34. Ekstraktant cinsinin Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma).....	107
Şekil 6.35. Ekstraktant cinsinin başlangıç kütle akısına etkisi ( $J_o$ ) .....	108
Şekil 6.36. Ekstraktant cinsinin permeasyon katsayısına etkisi (P) .....	108
Şekil 6.37. Polimer cinsinin Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme) ...	110
Şekil 6.38. Polimer cinsinin Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma) ....	110
Şekil 6.39. Polimer cinsinin başlangıç kütle akısına etkisi ( $J_o$ ).....	111
Şekil 6.40. Polimer cinsinin permeasyon katsayısına etkisi (P).....	111
Şekil 6.41. Besleme karıştırma hızının Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme) .....	114
Şekil 6.42. Besleme karıştırma hızının Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma).....	114
Şekil 6.43. Besleme karıştırma hızının başlangıç kütle akısına etkisi ( $J_o$ ).....	115
Şekil 6.44. Besleme karıştırma hızının permeasyon katsayısına etkisi (P).....	115
Şekil 6.45. Sıyırma karıştırma hızının Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme) .....	118
Şekil 6.46. Sıyırma karıştırma hızının Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma).....	118
Şekil 6.47. Sıyırma karıştırma hızının başlangıç kütle akısına etkisi ( $J_o$ ).....	119
Şekil 6.48. Sıyırma karıştırma hızının permeasyon katsayısına etkisi (P).....	119
Şekil 6.49. CTA-diklorometan'a ait AFM görüntüsü 3 boyutlu.....	120
Şekil 6.50. CTA-diklorometan'a ait AFM görüntüsü 2 boyutlu.....	120
Şekil 6.51. CTA-diklorometan'a ait SEM görüntüsü.....	120
Şekil 6.52. CTA-diklorometan'a ait FT-IR görüntüsü .....	121
Şekil 6.53. CTA ve Aliquat 336'a ait AFM görüntüsü 3 boyutlu.....	121
Şekil 6.54. CTA Aliquat 336'a ait AFM görüntüsü 2 boyutlu.....	121
Şekil 6.55. CTA ve Aliquat 336'a ait SEM görüntüsü .....	122
Şekil 6.56. CTA ve Aliquat 336'a ait FTIR görüntüsü.....	122
Şekil 6.57. CTA ve TBP'a ait AFM görüntüsü 3 boyutlu .....	123

Şekil 6.58. CTA ve TBP'a ait AFM görüntüsü 2 boyutlu .....	123
Şekil 6.59. CTA ve TBP'a ait SEM görüntüsü .....	123
Şekil 6.60. CTA ve TBP'a ait FT-IR görüntüsü .....	124
Şekil 6.61. CTA - NPPE'ye ait AFM görüntüsü 3 boyutlu .....	124
Şekil 6.62. CTA - NPPE'ye ait AFM görüntüsü 2 boyutlu .....	125
Şekil 6.63. CTA - NPPE'ye ait SEM görüntüsü .....	125
Şekil 6. 64. CTA - NPPE'ye ait FT-IR görüntüsü .....	126
Şekil 6.65. CTA –TBP-Aliquat 336 ve NPPE'ye ait AFM görüntüsü 3 boyutlu ....	126
Şekil 6. 66. CTA –TBP-Aliquat 336 ve NPPE'ye ait AFM görüntüsü 2 boyutlu ...	127
Şekil 6.67. CTA –TBP-Aliquat 336 ve NPPE'ye ait SEM görüntüsü .....	127
Şekil 6.68. CTA –TBP-Aliquat 336 ve NPPE 'ye ait FT-IR görüntüsü .....	128
Şekil 6.69. Deney öncesindeki membran cam yüzeyi ile deney sonundaki membran cam yüzeyine ait FT-IR görüntüsü.....	128
Şekil 6.70. Deney öncesindeki membran hava yüzeyi ile deney sonundaki membran hava yüzeyine ait FT-IR görüntüsü .....	129
Şekil 6.71. Optimum şartlar (eşit molar konsantrasyonda) Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (besleme) .....	132
Şekil 6.72. Optimum şartlar (eşit molar konsantrasyonda) Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (sıyırma) .....	132
Şekil 6.73. Optimum şartlar (eşit molar konsantrasyonda) başlangıç kütle akısına etkisi ( $J_o$ ).....	133
Şekil 6.74. Optimum şartlar (eşit molar konsantrasyonda) permeasyon katsayısına etkisi (P) .....	133
Şekil 6.75. Optimum şartlar (eşit molar olmayan konsantrasyonda) Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (besleme) .....	136
Şekil 6.76. Optimum şartlar (eşit molar konsantrasyonda) Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (sıyırma) .....	136
Şekil 6.77. Optimum şartlar (eşit molar olmayan konsantrasyonda) başlangıç kütle akısına etkisi ( $J_o$ ) .....	137
Şekil 6.78. Optimum şartlar (eşit molar olmayan konsantrasyonda) permeasyon katsayısına etkisi (P).....	137

## TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Polimer membran yapımında kullanılan çeşitli maddeler .....	9
Tablo 2.2. Literatürde PIM taşıyıcıları ve hedef çözünenlerine ait örnekler .....	13
Tablo 2.3. PIM çalışmalarında kullanılan makromoleküler ve makrosiklik taşıyıcılar. ....	35
Tablo 2.4. Literatürde PIM taşıyıcıları ve hedef çözünenlerine ait örnekler .....	44
Tablo 6.1. TBP konsantrasyonunun Co(II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme) .....	74
Tablo 6.2. TBP konsantrasyonunun Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma).....	75
Tablo 6.3. Plastikleştirici konsantrasyonunun Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme) .....	78
Tablo 6.4. Plastikleştirici konsantrasyonunun Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma).....	79
Tablo 6.5. Ekstraktant konsantrasyonunun Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme) .....	82
Tablo 6.6. Ekstraktant konsantrasyonunun Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma).....	83
Tablo 6.7. Sıyırma çözeltisi cinsinin Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme) .....	86
Tablo 6. 8. Sıyırma çözeltisi konsantrasyonunun Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma).....	87
Tablo 6.9. Sıyırma çözeltisi konsantrasyonunun Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme).....	90
Tablo 6.10. Sıyırma çözeltisi konsantrasyonunun Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma).....	91
Tablo 6.11. Besleme Çözeltisi pH'sının Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme) .....	94

Tablo 6.12. Besleme çözeltisi pH'sının Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma).....	95
Tablo 6.13. Besleme çözeltisindeki NH <sub>4</sub> SCN konsantrasyon Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme) .....	98
Tablo 6.14. Besleme çözeltisindeki NH <sub>4</sub> SCN konsantrasyon Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma) .....	99
Tablo 6.15. Membran kalınlığının Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme) .....	102
Tablo 6.16. Membran kalınlığının Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma).....	103
Tablo 6.17. Ekstraktant cinsinin Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme) .....	106
Tablo 6.18. Ekstraktant cinsinin Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma).....	106
Tablo 6.19. Polimer cinsinin Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme)..	109
Tablo 6.20. Polimer cinsinin Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma) ...	109
Tablo 6.21. Besleme karıştırma hızının Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme) .....	112
Tablo 6.22. Besleme karıştırma hızının Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma).....	113
Tablo 6.23. Sıyırma karıştırma hızının Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme) .....	116
Tablo 6.24. Sıyırma karıştırma hızının Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma) .....	117
Tablo 6.25. Optimum şartlar (eşit molar konsantrasyonda) Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (besleme) .....	130
Tablo 6.26. Optimum şartlar (eşit molar konsantrasyonda) Co(II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (sıyırma) .....	131
Tablo 6.27. Optimum şartlar (eşit molar olmayan konsantrasyonda) Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (besleme) .....	134
Tablo 6.28. Optimum şartlar (eşit molar konsantrasyonda) Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (sıyırma) .....	135

Tablo 6.29. Optimum şartlarda (eşit molar konsantrasyonda) Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi .....	138
Tablo 6.30. Optimum şartlarda (eşit molar olmayan konsantrasyonda) Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi .....	138

## ÖZET

Anahtar kelimeler: Selüloz Triasetat, Kobalt, Nikel, Polimer İçerikli Membran

Bu çalışmada, kobalt ve nikel karışımlarını içeren asidik ortamdan, kobaltın seçici ayrılması polimer içerikli membranlarla, taşıyıcı olarak Aliquat 336 kullanılarak incelenmiştir.

Modifiyer (TBP) konsantrasyonu, plastikleştiricinin miktarı, ekstraktant (Aliquat 336) konsantrasyonu, sıyırma çözeltisi tipi ve konsantrasyonu, besleme çözeltisi pH'sı, kompleksleştirme ayırıcı ( $\text{NH}_4\text{SCN}$ ) konsantrasyonu, membran kalınlığı, ekstraktant tipi, polimer tipi, besleme ve sıyırma çözeltilerinin karıştırma hızı deneysel olarak çalışılmış ve optimum şartlar belirlenmiştir.

Aynı zamanda AFM, FT-IR ve SEM ölçümleriyle, elde edilen membran karakterize edilmiştir. Kobaltın başlangıç kütle akıları ( $J_0$ ), permeasyon katsayıları (P) ve deneysel ölçümlerden kobaltın nikel üzerine ayırma faktörü hesaplanmıştır.

# **RECOVERY OF COBALT AND NICKEL BY POLYMER INCLUSION MEMBRANES**

## **SUMMARY**

Key Words: Cellulose triacetate, Cobalt, Nickel, Polymer Inclusion Membrane

In this work the selective separation of cobalt from acidic media, containing mixtures of cobalt and nickel by polymer inclusion membrane (PIMs) was investigated using Aliquat 336 as carrier.

Such parameters as modifier (TBP) concentration, the amount of plasticizer, extractant (Aliquat 336) concentration, the stripping solution of type and concentration, stripping solution of type and concentration, feed solution of the pH, the complexing reagent ( $\text{NH}_4\text{SCN}$ ) concentration, membrane thickness, extractant type, polymer type, stirring speeds of feed and strip solutions were experimentally studied and the optimum conditions were determined.

Also AFM, FT-IR, and SEM was characterized by obtained membrane. The permeation coefficients (P), initial fluxes ( $J_0$ ) of cobalt and separation factors of cobalt over nickel was calculated from the experimental measurements.



## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Son yıllarda membran prosesleri bir çok endüstri için değerli bir teknoloji olarak büyük önem arz etmektedir. Membran ayırma prosesleri konvansiyonel ayırma prosesleri ile karşılaştırıldıklarında, daha az enerjiye ihtiyaç duyulur ve daha düşük yatırım ve işletme maliyetine sahiptir. Membran sistemleri daima az yer kaplar ve modüler bir yapıda çalıştırılabilir.

Geleneksel ayırma işlemlerinin aksine teknolojinin geniş ölçekte kabulü, membranların geliştirilmesindeki önemli ilerlemeler, çevre bilincinin giderek artması ve daha sıkı çevre yönetmelik ve kanunlarının yürürlüğe girmesi, bu konuda önemli bir itici güç olmuştur. Bununla beraber membran filtrasyonu ve elektrodializ dahil, diğer membran branşlarındaki pazarın son zamanlardaki artışına rağmen sıvı membranların pratik uygulamaları büyük oranda sınırlı kalmıştır. Buna bulk sıvı membranlar (BLM), emülsiyon tipi sıvı membranlar (ELM) ve destekli sıvı membranlar da dahildir (SLM). Bulk sıvı membranlar düşük ara yüzey alanlarına ve kütle transfer hızlarına sahiptir, buna karşılık emülsiyon tipi sıvı membranlar için ana problem ayırma sırasında emülsiyonların parçalanmasıdır. Destekli sıvı membranlar ilgili en büyük problem ise membran stabilitesidir. Bütün bu faktörler sıvı membranların bir çok endüstriyel uygulamalardaki kullanımını sınırlı kılmaktadır [1, 2].

Bununla beraber, son 20 yılda hidrometalurji, biyoteknoloji ve atık su arıtımında sayısız küçük organik bileşiklerin ekstraksiyonuna olduğu kadar esas önem metal ekstraksiyonuna verilmiş olup, sıvı membranların stabilitesinin artırılmasına ve anlaşılmasına yönelik önemli bir gayret sarfedilmiştir. Bu çalışmalar “polimer içerikli membranlar” (polymer inclusion membranes, PIMs) olarak adlandırılan yeni bir tip sıvı membranlarla sonuçlanmıştır. Bunun yanında polimer sıvı, jel sıvı, polimer plastikleştirilmiş ve çözücü polimerik membranlar gibi bazı isimler de

kullanılmaktadır. Polimer içerikli membranlar ince, esnek ve kararlı bir film elde etmek için selüloz triasetat (CTA) veya poli vinil klorür (PVC) gibi bir polimer, plastikleştirici ve ekstraktant içeren bir çözeltiyi dökmekle elde edilir. Meydana gelen membran, destekli sıvı membranlarınkine benzer şekilde ilgili maddeleri seçici olarak ayırmada kullanılabilir.

Birkaç çalışmada [3] sıvı polimerik membranlar [4,5] veya sabitlenmiş taşıyıcı [6-8], polimerik plastikleştirici [9-11], jelleşmiş sıvı [12], polimerik sıvı membran [13,14] gibi isimler kullanılmış olmasına rağmen; sıvı membranların orijinal tipi polimerik membranlar diye adlandırılır [3].

PIM'lerin formu selüloz triasetat (CTA) veya poli vinil klorür (PVC) gibi bir destek polimer ve plastikleştirici, ekstraktant içeren bir çözeltinin ince, esnek ve kararlı bir film formunda dökümü ile oluşur. PIM'lerin hem ayırma ve hem de istenilen seçiciliği elde etmek için membran bileşimi, minimum zararlı kimyasallar, esnek yapı ve uygulama kolaylığı gibi birçok avantajı birden sunmaktadır [1].

Hedef türlerin ekstraksiyonu ve taşınımında, farklı bileşenlerin etkisini araştırmak son derece önemlidir. Bu nedenle ayırmada verimi artırmak için membranın farklı bileşenleri incelenir. Taşıyıcı, plastikleştirici / modifiye içeren jel benzer ağ formu oluşturmak için en sık kullanılan polimerler CTA, PVC'dir [11,15-17].

Kobalt ve nikelin genellikle cevherlerinde bir arada bulunması, bu metallerin benzer kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip olması ve uygulamalarında yüksek saflık derecesine ihtiyaç duyulması, kobalt ve nikel ayrılması ile ilgili yoğun araştırmalara yol açmıştır [18, 19]. Kobalt ve nikelin sülfat ve klorürlü ortamlardan ayrılması araştırmacılar için pratik bir ilgiye sahip olmuştur. Bu gibi çözeltileri elde etmenin ana kaynakları oksit ve sülfürlü cevherler, çamur, metal atığı, tükenmiş katalizörler gibi belirli ham maddelerdir [20, 21].

Destekli sıvı membranlarda, hidrofobik ve mikrogözenekli membran uygun organik çözücüyle emdirilir. Destek tabakası olarak, hazırlanan membran, besleme ve

sıyırma çözeltilerini ayırır. Organik çözücü bir sıvı taşıyıcıyı içerir. Ayrılacak metal veya türler bulunduğu çözeltilerden sıyırma çözeltilisine alınır.

Çalışmamızda polimer membran kullanılması amaçlanmış olmakla beraber destekli sıvı membranlara da değinmekte yarar olduğunu düşünmekteyiz. Destekli sıvı membranlarda emülsiyon hazırlanması ve parçalanması olayları olmadığından, destekli sıvı membranlar emülziyon tipi sıvı membranlara göre üstünlük sağlar. Destekli sıvı membranların avantajları; düşük işletme maliyeti, tek adımda gerçekleşmesi, sistemin seçiciliği ve esnekliği sayılabilir [22]. Buna karşılık birim hacimdeki membran yüzey alanının daha az olmasıyla birlikte, gözenekler içerisindeki taşıyıcı ile çözücünün belirli zaman içerisinde boşalarak membranın etkinliğini kaybetmesi bir dezavantaj oluşturur [23]. Dezavantajları arasında çözücü (solvent) kaybı meydana gelebilmesi, basınç farkıyla desteğin boşluk yapısının bozulması, yine basınçtan dolayı taşıyıcının boşluklu yapıdan geçebilmesi, taşıyıcının kaybı olarak sayılabilir [23,24]. Son yıllarda tüm dezavantajların giderilebilmesi ve tekniğin geliştirilmesi amacıyla yapılan çalışmalar hızla artmaktadır [25, 26].

Destekli sıvı membranların kararsızlığı [27]:

Arzu edilen metal iyonu ya da organik türlerin yüksek seçicilik ve etkin bir şekilde ayrılmasında SLM'nin kullanım sayısına rağmen, endüstriyel ölçekteki işlemlerde karşılaşılan ölçeklendirme sorunu dezavantajdır. Endüstriyel ölçekte SLM'nin nadir uygulamalarındaki en büyük endişe uzun süren uygulamalar [28] açısından membran kararsızlığıdır. Bu da membran seçiciliğinin [29] ve çözünen akısının azalmasına yol açar. SLM'deki çözücünün bitişik fazların içine dağılması ya da buharlaşmasıyla destekli sıvı membrandan çözücü kaybı gerçekleşir [30]. Diğer bir yandan, katı desteklerde kullanılan organik çözücülerin genellikle bazı toksit etkileri ve doğada uçuculuğu vardır. Çözücünün uçuculuğu arttığında, ortamdaki kaybına neden olur ki bu da SLM'yi daha kararsız hale getirir. Bu uçucu çözücülerin neden olduğu toksisite belirtileri istenmeyen bir durumdur. Bu nedenle kullanım ömrü biten membranlar vardır. Bundan dolayı geleneksel solvent ekstraksiyon işlemi ile membran prosesleri karşılaştırılırken membranların maliyetine dikkat edilmesi gerekir. Membran, membranın kendisine bağlı olan kütle transferine bir direnç uygular. Bununla

birlikte, bu direnç her zaman önemli değildir ve bazı adımlar direnci en aza indirmek için alınabilir. Membran teknolojisi yeni bir teknolojidir ve diğer hidrometalurjik süreçlerle karşılaştırıldığında üzerinde yapılan araştırma şimdiye kadar azdır. SLM birkaç avantaj ve az sayıda dezavantajına bakılarak, hem sanayideki hem de akademideki uygulamalarının çeşitliliği, ilgilenen pek çok çalışanın dikkatini çekmiştir. Son zamanlarda polimer içerikli membranlar üzerinde çeşitli çalışmalar mevcuttur (PIMs) [1]. Etkili taşıyıcı immobilizasyonu, kolay hazırlanması, çok yönlülük, stabilitesi, destekli sıvı membranlardan (SLM) daha iyi kimyasal direnç ve daha iyi mekanik özelliklere sahiptir [31]. PIM ile ince, esnek ve stabil bir film oluşturmak hedeflenir. Bu film, tri-asetat (CTA) ya da poli (vinil klorür) (PVC) gibi polimer, bir plastikleştirici ve bir taşıyıcıdan oluşan çözeltinin dökülmesiyle elde edilir [32].

Membranı oluşturan farklı bileşenlerin seçimi, ayırma etkinliği bakımından önemlidir, hedef türlerin taşınımı ve ekstraksiyonu farklı bileşenlerin etkisini araştırmak için önemlidir [11, 17, 15, 33]. PVC ve Aliquat 336 içeren membranlardan hem metalik (e.g. Cd (II) and Cu (II) [13] ) ve hem de metalik olmayan (e.g. thiocyanate [34] ) iyonik türlerin taşınımı başarıyla gerçekleştirilmiştir.

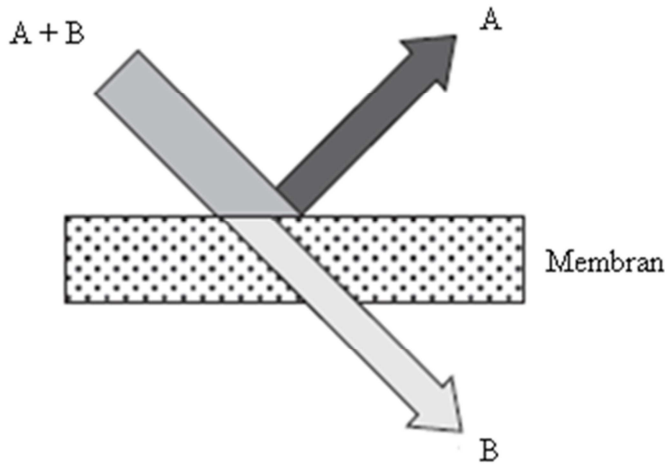
Daha önceki çalışmamızda, Alamine 308 taşıyıcı, TBP modifiyer ve kloroformun çözücü olduğu bir membran kullanılarak Co (II) ve Ni (II)' in destekli sıvı membranlardan geçişi araştırıldı [35]. Tezimizde, Aliquat 336 ve tri-butil fosfat içeren polimer içerikli membran (PIMs) hazırlanarak kobalt ve nikel içeren asidik ortamdan Co (II)' nin seçici ayrılması amaçlanmıştır.

Bu çalışmada, Aliquat 336' nın kullanıldığı polimer içerikli membran (PIM) ile kobalt ve nikel içeren seyreltik sulu çözeltilerden ekstraksiyonu ve ayrılması araştırılmıştır. Polimer içerikli membran ile gerçekleştirilen deneylerde kobaltın; kobalt ve nikel içeren seyreltik sulu çözeltilerden polimer içerikli membranlarla ekstraksiyonu ve ayrılmasına etki eden besleme çözeltisi karıştırma hızı, ekstraktant cinsi, sıyırma çözeltisi cinsi gibi parametreler incelenerek ekstraksiyon için en uygun şartlar araştırılmıştır. Optimum membran bileşiminde hazırlanan PIM ile membranın yapısı AFM, ATR tekniği ile FT-IR ve SEM ölçümleri ile aydınlatılmıştır.

## BÖLÜM 2. AYIRMA PROSESLERİ

Ayırma teknolojisinde dikkat çekici alanlardan ve en hızlı büyüyenlerinden biri membran prosesleridir. Membran prosesleri nispeten ayırma teknolojisinin yeni tip ayırma proseslerindedir. Çeşitli membran prosesleri özellikle de ters osmoz (TO), nanofiltrasyon (NF), ultrafiltrasyon (UF) ve mikrofiltrasyon (MF), gıda ve biyoürünler işleme gibi endüstriyel ölçekte uygulanabilir. Membran prosesleri kavramı nispeten basittir, fakat yine de bilinmemektedir. Membranlar (bir kahve filtresi gibi) geleneksel filtreler gibi tarif edilebilir fakat çok daha ince olan çok daha küçük bir ağ gözenegi veya parçacıklar, hatta moleküllerin ayrılmasını sağlamak için daha küçük gözenekler diye de tarif edilebilir. Genel olarak, gözenekli ve gözeneksiz olarak 2 gruba ayrılabilir.

Karışımların ayrılması membrandan en az birinin reddi ve membrandan diğer bileşenlerin geçmesiyle elde edilir (Şekil 2.1).

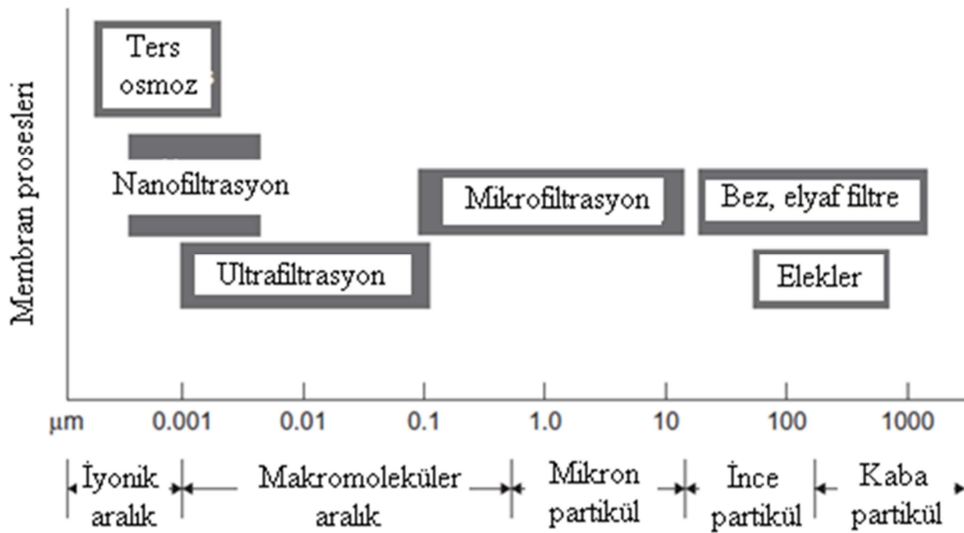


Şekil 2.1. Gözenekli membran proseslerinin temel ilkesi [36]

Membranlar bir boyut ayırma mekanizması değildir, ancak bu geçiş gözenekli olmayan membranlarda önemlidir. Membran ayırma işlemi geniş bir uygulama yelpazesi için kullanılabilir ve çoğu zaman fiziksel ayırma mekanizmasına dayanan damıtma ve absorpsiyon gibi geleneksel ayırmaya göre önemli avantajlar sunabilir. Geleneksel işlemlerle karşılaştırıldığında çoğu membran prosesi, kimyasal içermeyen bileşenin termal veya biyolojik değişikliği ile ilişkilidir. Membran ayırma için özellikle gıda, içecek ve sıcaklık (damıtma vs) ve çözücülere (ekstraksiyon vs.) karşı duyarlı olabilen işlenmiş ürünlerdeki biyoürünlerde dikkat çekicidir [36].

## 2.1. Proses Sınıflandırma

Membran prosesleri membranların gözenek boyutlarına ve membran geçişi için gerekli basınca: MF (0.1-5  $\mu\text{m}$ , 1-10 bar), UF (500-100,000 Da, 1-100 nm, 1-10 bar), NF (100-500 Da, 0.5-10 nm, 10-30 bar) ve TO (0.5 nm, 35-100 bar) göre dört ana gruba ayrılır. Şeki 2.2 parçacık veya molekül boyutlarına göre farklı ayırma proseslerinin uygulanabilirliği üzerine bir sınıflandırmayı gösterir. Genellikle tuzdan arındırma ve saf su üretimi için TO işlemi kullanılır, ancak gıda ve canlı proseslerde yaygın olarak UF ve MF kullanılır [36].



Şeki 2.2. Farklı ayırma proseslerinin boyutlarına göre uygulanabilme aralığı [36]

### 2.1.1. Membran yapıları

Gözenekli membranlar, yapılarına göre mikro-gözenekli ve asimetric membranlar olarak iki gruba ayrılabilirler. Mikrogözenekli membranlar, membran gövdesi boyunca membran gözenekleri ile karakterize edilir. Eşit olmayan (anisotropic) veya eşit boyutlu (isotropic) gözenekler vardır. Mikro gözenekli membranlar, hedef türleri reddetmek için tasarlanmıştır. Ancak, gözenek boyutları gibi benzer olan türler tarafından bloke olma eğilimindedir. Asimetric membran, membran gövdesinin üzerinde seçici bir dış yüzeye sahiptir. Membran gövdesi sadece seçici tabakaya mekanik destek verir. Mikrogözenekli membranlarla karşılaştırıldığında, asimetric membranlar nadiren bloke olur. Genellikle polimerik MF membranlar mikrogözenekli yapıya sahipken, UF, NF ve TO membranlar asimetric yapıdadır [36].

### 2.1.2. Membran materyalleri

Malzeme açısından membranlar polimerik ya da organik membranlar ve seramik ya da inorganik membranlar diye sınıflandırılabilir. Organik membranlar genellikle çeşitli polimerlerden oluşur. Bunlar arasında selüloz asetat (CA), poliamid (PA), polisulfon (PS), polietersulfon (PES), poliviniliden florür (PVDF), polipropilen (PP) vb. tipik olanlardır.

Polimerik membranlar nispeten ucuzdur ve üretimi kolaydır. Aynı zamanda geniş yelpazede gözenek boyutuna sahiptir ve yaygın olarak çeşitli sektörlerde kullanılmaktadır. Bununla birlikte, çoğu polimerik membranların geniş uygulamalarda engel olan, bir ya da daha fazla işletim koşullarında sınırlamaları (pH, sıcaklık, basınç, klor toleransı, vb.) vardır. Örneğin, CA genellikle membran üretiminde kullanılan klasik bir malzemedir. Ancak düşük sıcaklık limiti (30-40°C), dar bir pH aralığı (2-8, tercihen 2-6) ve düşük klor toleransı (serbest klor 1 mg/L' nin altında) gibi birçok dezavantajı vardır.

İnorganik membranlar 1980' lerin başından beri ticari olarak kullanılır. Geleneksel polimerik membranlar, sahip oldukları yüksek mekanik mukavemet, termal ve

kimyasal kararlılık gibi avantajları nedeniyle birçok yeni alanda genişletilmiş uygulamalara sahiptir.

İnorganik membranlar ( $\gamma$ -alumina/ $\alpha$ -alumina, borosilikat cam, pirolize karbon, zirkon/paslanmaz çelik, veya zirkon/karbon gibi), aşırı çalışma koşulları için güçlü toleransa sahiptir. Bu membranlarda sıcaklık, pH ve basıncın limiti geniş ve ömrü uzundur. Bununla birlikte, inorganik membranlar çok kırılmandır. Bu nedenle membranlar aşırı titreşim veya düşmeden kolaylıkla zarar görebilirler. Buna ek olarak UF ve MF membranların bugün kullanılabilirliği sınırlıdır. Ayrıca inorganik membranlarda maliyet de büyük dezavantajdır. Polimerik membranlardan çok daha pahalıdır [36].

### 2.1.3. Membran kirlenmesi

Kirlenme, membranın dış yüzeyi üzerine süspansiyon haline getirilmiş veya çözülmüş maddelerin birikimi nedeniyle genellikle membranın performans kaybı ile sonuçlanan bir süreç olarak tanımlanmaktadır. Kirlenme sadece filtrasyon süreci durdurarak kaldırılamaz. Gıda ve biyoteknoloji endüstrilerinde başarılı membran uygulamalarında ana sınırlama genellikle kirlenmedir. Kirlenme, membranın aktif alanında bir azalma olarak görülebilir ve bu nedenle membranın teorik kapasitenin altında bir akı azalmasına neden olur.

Kirlenme oranını etkileyen çeşitli parametreler:

- a. çözünen ve çözücülerin konsantrasyonu ve doğası
- b. membran tipi
- c. gözenek boyutu dağılımı
- d. yüzey özellikleri ve membran malzemesi
- e. membran modülünün hidrodinamiği

Kirlenme, adsorpsiyon, kimyasal etkileşimler, kek formu ve partiküllerin gözenekleri bloke etmesi gibi farklı modlarla ilgilidir. Bu modlar membranın aktif bölgesinin kısmi tıkanmasına veya membran yüzeyi üzerine bir tabakanın çökmesine yol açabilir [36].



## 2.2. Membran Hazırlanmasında Kullanılan Materyaller ve Bazı Metotlar

Doğal polimer selülozun bir türevi olan selüloz asetat (CA), membran malzemesi olarak kullanılmaktadır. 1950'lerin sonunda Loeb ve Sourirajan, CA membranların hazırlanması için faz dönüşümü metodunu geliştirmişlerdir. Bu metotta, esterin bir çözücünde çözünmesiyle elde edilen viskoz çözelti, ince bir tabaka halinde cam üzerine dökülmekte ve ester, filmin üst yüzeyinin soğuk suyla teması sonucu katılaşmaktadır. Daha sonra sentezlenen yapıyı sağlamlaştırmak üzere çeşitli gözenek oluşturu maddeler ve şartlandırıcı ajanlar ilave edilmiş ve böylece farklı büyüklükteki gözenekler elde etmek mümkün olmuştur. CA membranların hazırlanması diğerlerine göre daha kolaydır. Bununla birlikte kimyasal stabilitesi de düşüktür yani diğerlerine göre daha dar bir pH aralığına toleranslıdır, biyo bozunurluğu yüksektir. Üstelik CA membranlar 30°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kullanılamazlar ve membran performansı polimer kaymasından dolayı zamanla azalır. Bu nedenlerle yeni membran malzemeleri ortaya çıkmıştır. 1960'ların başında Michaels asimetrik bir poliyonik membran sentezlemiştir. Şimdi membran yapımında çok farklı yapıda ve özellikte polimerler kullanılmaktadır. Tablo 2.1' de polimer membran yapımında kullanılan çeşitli maddeler verilmiştir.

Tablo 2.1. Polimer membran yapımında kullanılan çeşitli maddeler

Silikon	Polipropilen	Polifuran
Polialkilsülfon	Selüloz asetat	Hidrofilik poliolefinler
Polikarbonat	Selüloz nitrat	Polialkilsülfon
Sülfolanmış polistiren	Polivinilidendiflorid	Polieterimid
Poliakrilonitril	Akrilikler	Polimetilmetakrilat
Naylon 6	Karbon	Polivinilklorür
Naylon 6,6	Sülfolanmış polisülfon	Polieteramid
Aromatik poliamid	Polistiren	Polieterüre
Sülfolanmış polifenilenoksit	Zirkonya	Paslanmaz çelik

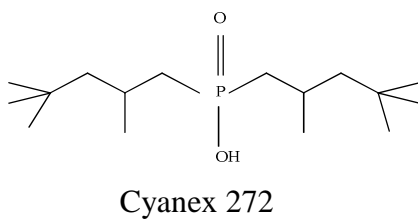
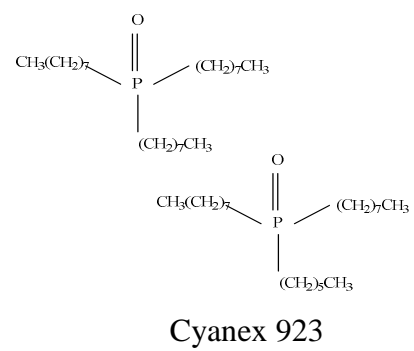
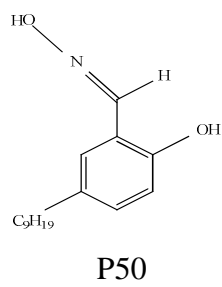
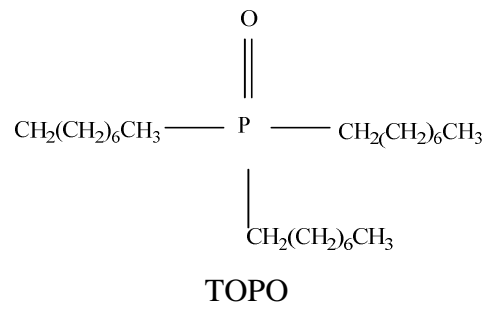
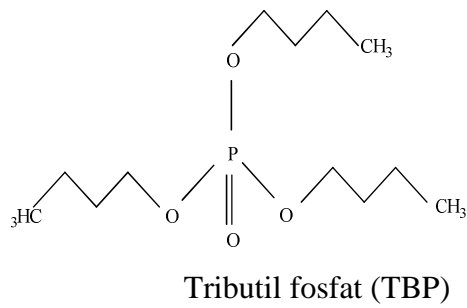
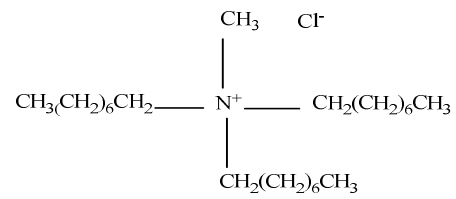
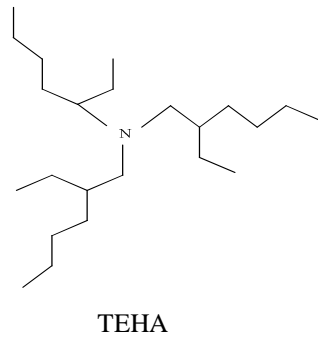
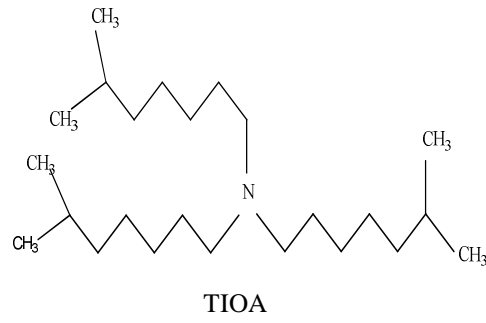
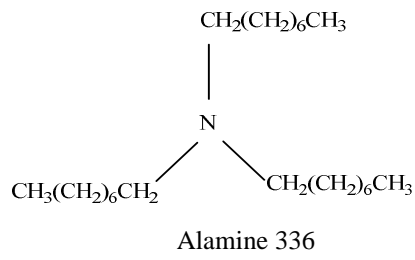
Membran hazırlamanın diğer bir metodu ise bir polimer tabakasının çift taraflı gerilmesidir. Birinci gerdirme işleminde gözenekler oluşurken ikinciyile dik açılarla gerilme sonucu gözeneklerin açılması sağlanır.

### 2.2.1. Taşıyıcılar

Taşıyıcılar polimerik membranda geçişi sağlayan iyon değiştiriciler veya kompleksleştirici ajanlardır. Membranda metal iyonlarının geçişini kolaylaştırır; metal iyonu ile taşıyıcı arasında iyon çifti formunda veya kompleks halinde membran içerisinde çözüner. Solvent ekstraksiyonunun en iyi bilinen sınıfları asidik, bazik çözücüler, kompleksleştiriciler, makromoleküler taşıyıcılar polimerik membran içerisinde kullanılır. Literatürde rapor edilen taşıyıcı tipleri Tablo 2.2' de görölmektedir. Aynı zamanda Şekil 2.3'de bazı ekstraktant yapıları görölmektedir.

Polimerik membran kullanımında besleme ve sıyırma çözeltilisinin ekstraksiyonla tutulmasındaki kimyasal reaksiyonlar, solvent ekstraksiyon sistemleriyle olan ilişkiye benzer. Bununla beraber iki sistem arasında asıl fark membrandan besleme çözeltilisine geçişle ilişkilidir ve bu görüş polimerik membranlardaki araştırmalarının çoğunun amacını oluşturur. Polimerik membran araştırmalarının ana amacı solvent ekstraksiyon sisteminde meydana gelen seçicilik ve ekstraksiyon ve membran akısında maksimumu elde edebilmektir.

Polimerik membranlar ve SLM' lerdeki asıl olay geçiştir. Bu geçişle oluşan komplekse, taşıyıcının ve hedef çözeltilinin fizikokimyasal özelliklerinin etkisi güçlüdür. Besleme ve sıyırma çözeltilerinin olduğu kadar membran fazında kimyasal bileşiminin etkisi oldukça azdır [37, 38].



Şekil 2.3. Bazı ekstraktant yapıları [37, 38].

### 2.2.1.1. Bazik taşıyıcılar

Bazik taşıyıcılar yüksek molekül kütleli aminleri içerir. (Örneğin, tri-n-butil amin). Ek olarak, 4-(1'-n-tridesil)piridin N-oksit (TDPNO) gibi piridin N oksitlerinin alkil türevleri gibi bazı zayıf bazik bileşikler de bu gruba aittir. Bazı araştırmacılar [39–41], azot atomunda elektron çiftine sahip olmamalarına rağmen, kuaterner amonyum bileşiklerini (Örneğin Aliquat 336) bazik taşıyıcılar olarak sınıflandırmışlardır. Bu sınıflandırmanın sebebi, aminler ve kuaterner amonyum bileşenleri içeren ekstraksiyon mekanizmasındaki benzerliğe dayalıdır. Temel taşıyıcıların kimyasal özellikleri Şekil 2.4' de verilmiştir.

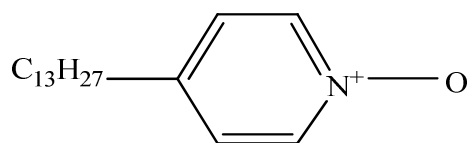
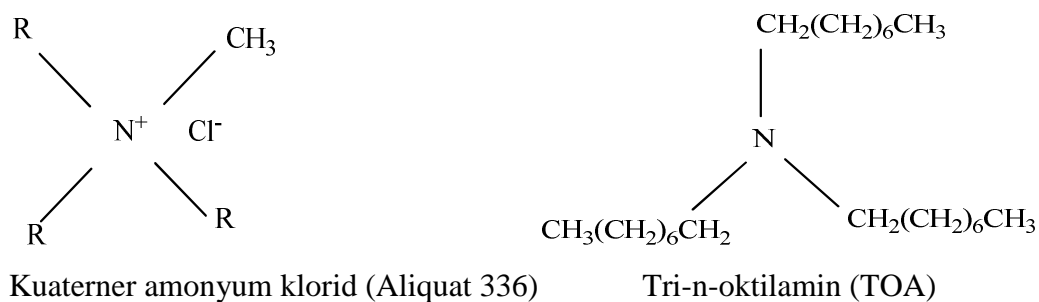
PIM' deki taşıyıcı Kuaterner amonyum bileşenleri olduğunda, sulu fazdan metal, anyon kompleksiyle iyon çifti oluşturarak anyon değiştirici olarak reaksiyon gösterir. Yukarıda bahsedilen aminler ve zayıf bazlarda, taşıyıcı öncelikle metal anyon kompleksiyle reaksiyona girecek şekilde proton almalıdır ya da proton almış bir metal anyon kompleksiyle reaksiyona girmelidir [42]. Ek olarak, aminler benzer mineral ve organik asitlerin yanı sıra küçük sakkaritlerin ayrılması için kullanılabilir [43–45]. Hidroksil grupları vasıtasıyla taşıyıcıyla hidrojen bağları oluşturabilecek sakkaritler hariç, aminlerle diğer çözünenlerin ekstraksiyonu, taşıyıcının pKb değerinin altında bir besleme çözeltisi pH'ında gerçekleşir [1].

Bazik taşıyıcılar, değerli ve ağır metallerin ekstraksiyonu ve taşınmasında PIM çalışmalarında oldukça yaygın bir biçimde kullanılmıştır (Tablo 2.2). Bu çalışmaların çoğu bu metallerin klorit iyonla anyonik kompleksler oluşturmasından faydalanmaktadır. Uranyum ve plütonyum gibi aktinitlerin ayrılması için bugüne kadar bazik taşıyıcılar içeren PIM' ler ortaya konmuşsa da, bu taşıyıcı ayıraçlarının bu metallerin ayrılması için solvent ekstraksiyonunda oldukça yaygın bir biçimde kullanılması dikkat çekicidir [46].

Tablo 2.2. Literatürde PIM taşıyıcıları ve hedef çözünenlerine ait örnekleri [1].

Taşıyıcı tipi		Örnekler	Hedef çözümler
Bazık	Kuaterner Aminler	Aliquat 336	Au(III), Cd(II), Cr(VI), Cu(II),
	Tersiyer Aminler	TOA, other tri-alkil aminler	Cr(VI), Zn(II), Cd(II), Pb(II)
	Piridin ve Türevleri	TDPNO	Ag(I), Cr(VI), Zn(II), Cd(II)
Asidik ve şelatlayıcı	Hidroksi Oksimler	LIX® 84-I	Cu(II)
	Hidroksikinolin	Kelex 100	Cd(II), Pb(II)
	β-Diketonlar	Benzoilaseton, dibenzoilaseton, benzoiltrifloraseton	Sc(III), Y(III), La(III), Pr(III), Sm(III), Tb(III), Er(III), Lu(III)
	Alkil Fosforik Asit	D2EHPA, D2EHDTPA	D2EHPA, D2EHDTPA Pb(II), Ag(I), Hg(II), Cd(II), Zn(II), Ni(II), Fe(III), Cu(II)
	Karboksilik Asit	Laurik asit, Lasalocid A	Pb(II), Cu(II), Cd(II)
Nötral or şelatlayıcı	Fosforik asit esterleri	TBP	U(VI)
	Fosforik asit esterleri	DBBP	As(V)
	Diğerleri	CMPO, TODGA, TOPO, polietilen glikol	Pb(II), Ce(III), Cs+, Sr(II)
Makrosiklik ve makromoleküller	Taç eterler ve kaliks arenler	DC18C6, BuDC18C6	Na+, K+, Li+, Cs+, Ba(II), Sr(II), Pb(II), Sr(II), Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Ag(I), Au(III), Cd(II), Zn(II), pikrat
	Diğerleri	Bathofenantralin, bathocuproine	Lantanitler

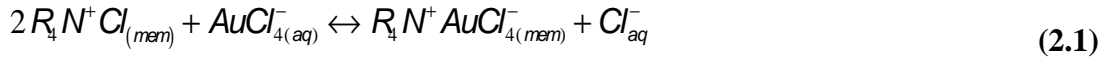
Argiropoulos ve ark. [47] Aliquat 336 içeren PVC membran kullanarak hidroklorik asit çözümlerinden Au (III) ekstraksiyonunu incelemiştir. %50 (w/w) Aliquat 336 içeren bir membran için, mem ve aq'nin sırasıyla membran ve sıvı fazları anlamına geldiği 100 µg/L içeren 2,5 M HCl çözeltisinden altın tamamen ayrılmıştır.



4-(1'-n-tridesil) piridin N-oksit (TDPN)

Şekil 2.4. Bazı bazık taşıyıcıların kimyasal yapısı [1]

Aşağıdaki reaksiyon mekanizması ortaya konmuştur:

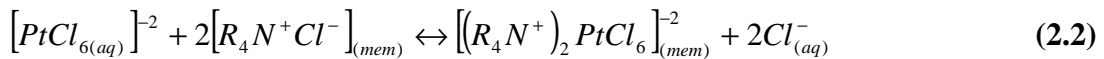


Taşınım çalışmaları sıyırma faz olarak tiyoüre çözeltilisiyle iki bölmeli bir hücre kullanılarak bu sistem üzerinde gerçekleştirilmiştir. Ancak, altının % 50' sinin taşınmasından sonra, tiyoürenin besleme faza taşındığını ve altın taşınımının durduğu bulunmuştur. Bu membran kullanılarak tiyoüre taşınması, başka bir çalışmaya da konu olmuştur [48].

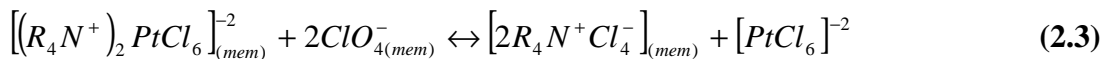
Bu sistem altının elektronik hurdadan geri dönüşümünü sağlamayı hedeflemiştir ve % 96 (w/w) bakır, % 0,13 (w/w) altın ve düşük demir konsantrasyonu içeren bir numune üzerinde test edilmiştir. Kral suyu (HNO<sub>3</sub>+HCl) içerisinde çözündürülmüştür ve elde edilen çözelti 2,5 M HCl konsantrasyonu elde etmek için seyreltik hale getirilmiştir. Altının tamamının, bakıra karşı 5x10<sup>5</sup>' lik seçicilik faktörü elde edilmiştir.

Aliquat 336 ve plastikleştirici olarak 2-NPOE içeren CTA membran kullanarak Fontas ve ark. [9] platin (IV) taşınımını incelemiştir. Besleme fazı pH 2'de 0,5 M NaCl içerisinde Pt (IV)' den oluşmuştur ve sıyırma fazı pH 2'de 0,5 M NaClO<sub>4</sub>'den oluşmuştur. Bu durumda aşağıdaki taşınım mekanizmasını ortaya konmuştur:

Besleme faz:



Sıyırma faz:



Pt (IV)' nin taşınımı için itici gücün yüksek konsantrasyon farkı tarafından sağlandığı ileri sürülmüştür. Ancak, perklorat iyonu için besleme çözeltilisinin analiz

edilmesiyle bu bulgu doğrulanmamıştır. Ayrıca yazarlar PIM ve eşdeğer SLM arasında kıyaslama yapmışlardır. PIM sistemi için Pt (IV) akısının taşıyıcının belli bir eşik değerinin (250 mM) PIM’de sağlandığı zaman SLM’yi aştığını bulmuştur [9]. Dahası, SLM durumunda, PIM Pt (IV) için daha yüksek seçicilik gösterirken, Pt (IV) ve Pd (II) arasında seçicilik açısından bir fark bulunamamıştır. Bu durum Pt kompleksinin PIM’de taşınımı Pd’ye nazaran, Pt açısından daha hızlı hale getiren Pt kompleksinin Pd kompleksine kıyasla daha yüksek hidrofobisitesi temelinde açıklanmıştır.

Pd (II)’nin hidroklorik asit çözeltilerinden ekstraksiyonu % 50’ye kadar (w/w) Aliquat 336 içeren PVC membranları kullanılarak Kolev ve ark. [49] tarafından incelenmiştir. % 40 ve % 50 (w/w) Aliquat 336 membran için ekstraksiyon denge sabiti (Kex), eşdeğer solvent ekstraksiyon sistemleri açısından aynı büyüklüktedir. Pd (II), Au (II)’ dan daha hızlı bir biçimde ayrılmıştır ve tercihen Au (III), Cd (II) ve Cu (II) yerine ayrılmıştır. Yüksek Pd (II) yüklemelerinde, membran yüzeyinde kahverengi bir çökelti meydana gelmiştir. Wang ve ark. [13], %30, 40 ve 50 (w/w) Aliquat 336 içeren PVC bazlı membranlar kullanılarak 2 M hidroklorik asit çözeltilerinden Cd (II) ve Cu (II)’ nun ekstraksiyonunu incelemiştir. Cd (II)’ nin ekstraksiyonu Cu (II)’ dan çok daha yüksek bulunmuştur ve yazarlar bunun  $CuCl_3^-$  türlerinden daha yüksek konsantrasyonda içerisinde mevcut  $CuCl_3^-$  türlerinden kaynaklandığını ileri sürmüşlerdir. 2 M HCl çözeltisinde, Cu (II) esas olarak  $CuCl_4^{2-}$  şeklindedir. Bu sistemle ilgili olarak yazarlar tarafından % 30 ve 40 (w/w) Aliquat 336 membranları için Kex değerlerinin birbirlerine yakın oldukları, ancak %50 (w/w) membran için Kex değerinin iki kattan daha fazla olduğunu, membranın özelliklerinin Aliquat 336 konsantrasyonu % 40’ı (w/w) aştığında değiştiğini belirtmişlerdir. Bu etki Xu ve ark. [50] tarafından yapılan bir başka araştırmanın da konusunu oluşturmuştur. Wang ve ark. [13] iki bölmeli bir hücre kullanarak HCl çözeltilerinden çok daha az HCl konsantrasyonu içeren sıyırma faza Cd (II) ve Cu (II) taşınımını incelemişler ve Cd (II) için daha yüksek bir ekstraksiyon sabitinin sağlanmasında Cu (II)’ya kıyasla Cd (II) için taşınımının daha hızlı olduğunu bulmuşlardır.

Walkowiak ve ark. [51] ve Kozlowski ve ark. [38,52] TOA ve plastikleştirici 2-NPPE içeren CTA bazlı PIM' ler için klorürlü çözeltilerden Zn (II) yerine tercihen Cd (II) taşındığını gösteren benzer sonuçlar ortaya koyarak, besleme fazdaki HCl konsantrasyonu arttıkça seçicilik katsayılarının azaldığını bulmuşlar. Sıyırma fazda amonyum ya da sodyum asetat kullanılmıştır. Yukarıda bahsedilen makalelerden birinde [38], Cd (II) ve Zn (II) için başlangıç akısı, TOA içeren membran ve taşıyıcı TDPNO içeren başka bir membran için hesaplanmıştır. TOA için seçicilik katsayıları daha yüksek olmasına rağmen, TDPNO için başlangıç akılarının TOA'ya göre daha yüksek olduğu ortaya konmuştur.

Taşıyıcı olarak TOMAC içeren CTA/NPOE-bazlı PIM kullanılarak Cd (II) ve Pb (II) rekabetçi taşınımı Hayashita [53] tarafından tanımlanmıştır. Bu çalışma seçiciliğin membran yüzey alanına bağlı olduğunu ortaya koymuştur. Küçük bir yüzey alanı için (0,8 cm<sup>2</sup>), tercihen Cd (II) taşınmıştır ancak büyük bir yüzey alanı için (15 cm<sup>2</sup>) durum tersidir. Hayashita [53] bu durumu taşıyıcının büyük bir kısmını tüketen ve böylelikle Pb (II) taşınmasını engelleyen küçük yüzey alan membranında Cd (II) birikmesine bağlı olarak açıklamıştır. Çok daha büyük bir miktarda taşıyıcı içeren büyük bir yüzey alan membranı için bu durum meydana gelmemiştir ve tercihen Pb (II) taşınımı olduğu görülmüştür.

Çok ciddi düzeyde zehirli olan Cr (VI) ekstraksiyonu ve taşınımı için PIM' lerin kullanılması ile ilgili kapsamlı çalışmalar yapılmıştır. Bu doğrultuda, Cr (VI)' nın doğal sulardan ve elektroliz kaplama ve madencilikten ortaya çıkan endüstriyel sıvı atıklardan arındırılması oldukça ilgi çekicidir. Sıvı çözelti içerisindeki Cr (VI) pH 2'de  $HCrO_4^-$  ve pH 8'de  $Cr_2O_7^{2-}$  olarak bulunur ve bu konuda yazılan birçok makale aşağıda ele alınan bazik ekstraktantlar kullanılarak  $HCrO_4^-$  türlerinin ekstraksiyon ve taşınmasını içermektedir.

Walkowiak ve ark. [51] 2-NPPE ile plastikleştirilen CTA bazlı membranlar vasıtasıyla taşıyıcı olarak bir dizi tersiyer amin ve Aliquat 336 kullanılarak Cr (VI) taşınımını incelemiştirlerdir. Bu çalışma için besleme faz pH 2'de HCl ve sıyırma fazı 0,1 M NaOH' dan oluşturulmuştur. TOA için elde edilen en yüksek akıyla birlikte



kullanılan aminlerin hidrokarbon zincir uzunluklarında meydana gelen bir artışla akının azaldığı bulunmuştur. Bu bulgu, akının doğrusal bir biçimde azaldığını ortaya koyan Kozłowski ve Walkowiak [54] tarafından pekiştirilmiştir. Benzer PVC-bazlı PIM için akının, CTA bazlı membrana kıyasla daha düşük olduğunu belirtmişler ve bu durumun PVC' nin CTA' ya göre daha hidrofobik olmasıyla ilişkilendirilebileceğini ifade etmişlerdir. Çalışmalarında, Walkowiak ve ark., [51] asidik klorür ve sülfat çözeltileri kullanarak Cr (VI) ve Cr (III) arasındaki rekabetçi taşınımı incelemiştir ve seçicilik katsayısı sülfata göre klorür için çok daha yüksek bulunmuştur.

Kozłowski ve Walkowiak [55] aşağıdaki denkleme göre asidik klorür çözeltilerinden Cr (VI)' nin ayrılması için %41 (w/w) CTA, %23 (w/w) TOA ve %36 (w/w) 2-NPEE PIM bileşiminin kullanılmasına bağlı bir yöntem önermiştir:



\*mem: membran

\*aq: sulu

Başka bir çalışmada Wionczyk ve ark. [56] taşıyıcı olarak TDPNO içeren Walkowiak ve ark. [51] tarafından kullanılan benzer bir PIM kullanarak sülfürik asit çözeltisinden 0,1 M NaOH içerisine Cr (VI) taşınımını tanımlamışlardır. Gerçek membran bileşimi %20 (w/w) CTA, %70 (w/w) 2-NPPE ve %10 (w/w) TDPNO'dan ibarettir (plastikleştirici hacmine bağlı olarak 0,5 M). Başlangıç akınının 0,3 M sülfürik asit için maksimum seviyeye ulaştığı belirlenmiştir. Aşağıda hem  $HCrO_4^-$  hem de  $H^+$  in sıyırma fazına taşındığı taşınım mekanizmasını ortaya koymuşlardır:

Besleme fazı:



Sıyırma fazı:



Kozlowski ve ark. [38] TOA ve TDPNO içeren CTA bazlı PIM' ler için Cr (VI) akılarını 0,5 M HCl içeren ve 0,5 M sodyum asetatlık (pH 8,0) bir sıyırma fazla karşılaştırmıştır ve TOA'ya ( $6,62 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) göre TDPNO ( $16,01 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) için çok daha büyük bir akı bulmuşlardır. Yine de, Cd (II) ve Zn (II) gibi türlere kıyasla Cr (VI) seçicilik katsayıları TOA için daha yüksek olma eğilimindedir. Yazarlar bunun sebebinin TOA' nın yüksek bazlık olmasıyla ilişkilendirmektedir.

Scindia ve ark. [57] tarafından yapılan güncel bir çalışma SLM, gözenek dolu membran (PFM) ve CTA bazlı PIM'ler olmak üzere üç membran türünü incelemiştir. Aliquat 336 taşıyıcı olarak kullanılmıştır ve çeşitli plastikleştiriciler PIM açısından incelenmişlerdir. Bu çalışmada, pH 2 besleme fazında  $\text{HCrO}_4^-$  taşınımı ve sıyırma faz olarak 1 M sodyum nitratlı pH 8'de ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  taşınımı incelenmiştir. Sıyırma faza taşınan Cr (VI) ve besleme faza taşınan nitrat ile çiftlenmiş difüzyon taşınım mekanizması olarak belirtilmiştir. Yazarlar  $\text{HCrO}_4^-$  iyonunun membran fazında  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  'yle dimerizasyon oluşturduğu IR spektral kanıtını sunmuşlardır. PIM'in şebeke suyu ve deniz suyundan Cr (VI)'nin ayrılması konusunda etkili olduğunu belirtmişlerdir.

Organik türlerin de ekstraksiyon ve taşınımında PIM kullanımının etkililiğine dair umut verici sonuçlar elde edilmiştir. Bu çalışmaların büyük bir kısmında temel taşıyıcılar kullanılmıştır. Smith ve ark., [43,44] %20 (w/w) CTA, %40 (w/w) plastikleştirici (2-NPOE ya da TBEP) ve %40 (w/w) taşıyıcı (çeşitli tetraetilamonyum tuzları) içeren glukoz, fruktoz ve sukrozun kolaylaştırılmış rekabetçi olmayan taşınımını incelemiştir. Disakkarit sukrozun akısı monosakkarit glukozunkine göre anlamlı ölçüde düşüktür. Ayrıca PVC/2-NPOE/TOMAC membran da glukoz yerine fruktoz seçiciliği göstermiştir. 100 mM sodyum fosfat ve 300 mM sakkarit içeren besleme çözeltisi kullanılarak pH 7,3' te hem besleme hem de sıyırma çözeltileri tamponlanmıştır ve fruktoz ve glukoz için geçirgen akıların sırasıyla 10 ve  $5,7 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ , olduğu bildirilmiştir. Plastikleştirici olarak TBEP kullanıldığında  $1,8 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  lik daha iyi bir fruktoz akısı elde edilmiştir. Çeşitli anyonik TOMAC tuzları ve diğer tetraetilamonyum tuzları da alternatif membranlarda muhtemel taşıyıcılar olarak incelenmişlerdir [43]. TOMAC

bromür, tetrafenilborat, 4-toluensülfonat, bis(2- etilhekzil) fosfonat, 4-metilbenzoat ve difenil fosfonat tuzlarının hazırlanmasında anyon değişimi kullanılmıştır [44]. Yazarlar bromür tuzunun diğerlerinden daha iyi performans gösterdiğini ancak taşıyıcı boyutunun kütle transfer oranında önemli bir role sahip olduğunu göstererek TOMAC klorür için oranın üçte ikilik bir fruktoz akısının geri döndüğünü belirtmişlerdir. Test edilen diğer tetraalkilamonyum tuzları, tetrahekzilamonyum klorür, tetrabutilamonyum klorür, tridodesilmetilamonyum klorür ya da tetraoktilfosfonyum bromürden daha iyi performans göstermiştir ancak fruktoz akısı TOMAC klorürün üçte biri oranında kalmıştır. Özellikle, test edilen tüm alternatif membranlar fruktoz akısında anlamlı bir düşüş göstermişlerdir. Bazı taşıyıcı ve plastikleştirici kombinasyonları stabil bir plastik membran oluşturmamıştır. Test edilen membranlar, plastikleştirici olarak 2-NPOE yerine TBEP kullanıldığında çok daha iyi bir akı göstermişlerdir ancak bu gözlem için açıklama yapılmamıştır. Nötr karbonhidrat hidroksil gruplarının “sabit” TOMAC klorür iyonlarına tutunduğu, kolaylaştırılmış membran taşınımı için sabit alan atlama mekanizması ortaya konmuştur [44]. Bu mekanizmayı destekleyecek kanıtlar %20’den (w/w) daha düşük bir taşıyıcı konsantrasyonunda, göz ardı edilebilir bir taşınım gösteren deneylerden elde edilmiştir. Taşınım oranları taşıyıcı konsantrasyonu maksimum %50 olarak arttıkça sızıntı eşiği olarak adlandırılan bu değer üzerinde katlanarak artmıştır. Taşıyıcı sızıntı eşikleri test edilen tüm sakkaritler ve taşıyıcılar için istikrarlı bir biçimde gözlemlenmiştir [43]. Taşıyıcı sızıntı eşiğinde fruktoza kıyasla sukrozun taşınmasında %20 TOMAC’dan %17’ye düşüş (w/w) çözünen boyutuyla ilişkilendirilmiştir. Sukroz daha büyük bir molekül olduğu için, çözünen atlama taşınım mekanizmasını başlatmak için taşıyıcı moleküllerle aynı boyutta “sıkı istiflenmeye” ihtiyaç duymamaktadır.

White ve ark. [43] da, taşınım mekanizmasında taşıyıcı yapısının etkisini incelemiştir. Taşıyıcının katyon içeriği tridodesilmetilamonyum klorür (TDMAC) de alkil zinciri uzunluğunun TOMAC içerisinde  $C_8H_{17}$ ’den  $C_{12}H_{25}$ ’e değişimiyle çeşitlendirilmiştir. Anyon içeriği, çeşitli TOMAC fosfat ve karboksilat ile sağlanmıştır. Daha küçük bir taşıyıcıyla, sakkarit difüzyonunun daha hızlı olduğunu ve taşıyıcı difüzyonunun taşınım basamağını belirleyen orana dahil olduğuna işaret etmişlerdir [43].

İncelenen tüm taşıyıcılar benzer ekstraksiyon sabitleri göstermiştir, ancak glukoz ve sukroz için ciddi ölçüde farklı difüzyon katsayıları ortaya çıkmıştır [43]. Örneğin, TOMAC kullanıldığında, glukoz ve sukroz için sırasıyla 0,2 ve 0,5 M<sup>-1</sup> lik ekstraksiyon sabitleri ve  $6 \times 10^{-12}$  ve  $0,7 \times 10^{-12} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$  difüzyon katsayıları bulunmuştur [43].

Sırasıyla %20 ve 40 (w/w) taşıyıcıyla aynı CTA/2-NPOE/TOMAC PIM' leri kullanarak Munro ve Smith [45] l-fenilalanin, l-lösin, l-alanin ve dopamin de dahil olmak üzere çeşitli amino asitlerin kolaylaştırılmış rekabetçi olmayan taşınımını incelemişlerdir. Bu araştırmada, besleme çözeltisi 100 mM hedef çözünen içermiştir ve sıyırma çözeltileri 100 mM sodyum fosfat içeren pH 7,3'te tamponlanmıştır. Taşıyıcının yokluğunda kayda değer olmayan bir taşınım gerçekleşirken, %40 TOMAC'da (w/w) bu amino asitler arasında ciddi ölçüde seçicilik olduğunu gözlemlemişlerdir ve sırasıyla l-fenilalanin, l-lösin, l-alanin ve dopamin için geçirgen akıların 15.9, 5.2, 2.9 ve 0.25  $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  olduğunu bildirmişlerdir. Akı %20'den (w/w) daha düşük bir taşıyıcıda, doğrusal olmayan bir şekilde, bu konsantrasyonun üzerindeki değerlerde minimal olduğundan sabit bir alan atlama taşınım mekanizması ortaya konmuştur. Yazarlar %20 taşıyıcı konsantrasyonunun, bu sisteme yönelik bir sızıntı eşiği sunduğunu öne sürmüşlerdir. Akı sonuçları Celgard 2500TM mikro gözenekli polipropilen desteği ve NPOE içerisinde TOMAC sıvı membran fazı kullanılarak benzer SLM deneyleri için karşılaştırılmıştır [45]. SLM sonuçları %40 (w/w) taşıyıcı konsantrasyonuna kadar düşük ancak doğrusal l-fenilalanin akısı göstermiştir ancak daha sonra akıda doğrusal olmayan büyük artış vardır. %40 (w/w) taşıyıcı konsantrasyonu, SLM sistemi için sızıntı eşiğini temsil etmektedir. Bu değer altında, taşınım polimersiz sıvı membran fazının düşük vizkozitesinden yararlanan taşıyıcı-difüzyon mekanizmasıyla gerçekleşmektedir. Sızıntı değerinin üzerinde, taşınım sabit bir alan atlama mekanizmasından gelen katkılarla ciddi bir biçimde artırılmaktadır. pH 7.3'te incelenen tüm amino asitler iyonlaştırılmaktadır ve amino asit anyonlarının sabit alan atlamaları "sabit" taşıyıcı katyonuna çekimle gerçekleşir. Yazarlar tarafından dile getirilmemiş olsa da, gözlenen düşük dopamin akısı mevcut iyonlaştırılmış dopamin miktarını kısıtlayan ciddi ölçüde daha yüksek pKa 8,9 [58] nedeniyle meydana gelmiş olabilir.

İyonlaştırılmış türlerin taşınımını destekleyecek daha ileri kanıtlar farklı pH'da l-fenilalanin çalışmalarından elde edilmiştir. Akı, pH derecesinin 5,5' ten 10'a çıkmasıyla artmıştır ve pH 7,3' e göre, pH 10'da 5 kat fazladır. Taşıyıcının karşı anyonunun değiştirilmesi akıyı da etkilemiştir. Klorürden fosfata geçilmesi akıyı %30'a kadar azaltmıştır. Lipofilik bis(2- etilhekzil) fosfat anyonu l-fenilalanin taşınımının gerçekleşmemesine neden olmuştur.

Matsumoto ve ark. [59] pH 6'da bir miktar NaCl içeren besleme çözeltisinden laktik asidin 3 M NaCl içeren sıyırma çözeltisine ayrılması için %20 (w/w) CTA, % 40 (w/w) 2-NPOE ve %40 (w/w) TOMAC membranı kullanarak PIM' lerin ticari uygulamalarda kullanım potansiyellerini araştırmıştır. Yazarlar benzer SLM deneyleriyle aynı büyüklükte geçirgenlikler bulmuşlardır. pH 6'da laktik asidin iyonlaştırıldığı ve iyon çiftine trioktilmetilamonyum/laktat olarak taşındığı taşıyıcı-difüzyon taşınım mekanizması sunmuşlardır [59]. Membrandan TOMAC sızıntısı, ayırma yönteminin geliştirilmesinin uygulanabilirliğinin değerlendirilmesi açısından önemli bir kriter olarak değerlendirilmiştir. TOMAC'ın fermantasyonla laktik asit üretiminde kullanılan *Lactobacillus rhamnosus* karşı zehirli etkiye sahip olduğu bilinmektedir. Fermantasyon karışımına serbest TOMAC eklenmesi laktat üretilmemesine neden olmuştur. Laktat üretiminde %70'lik azalma % 6, 12, 40 ve 57 (v/v) TOMAC içeren PIM'ler açısından devamlı olarak gözlemlenmiştir. Bu durum membranların TOMAC sızıntısının membran bileşiğinden bağımsız olarak sabit durumlu bir değere ulaştığına işaret etmiştir. Laktat için ticari bir PIM ekstraksiyon sistemi düşünülmeden önce daha fazla inceleme gerektirdiği vurgulanan alanlar, besleme çözeltisinden laktat difüzyonunun iyileştirilmesine yönelik membran ayırıcısı tasarımı ve birlikte çıkartılan türlerin belirlenmesine yönelik seçicilik deneyleridir.

#### **2.2.2.2. Asidik ve şelatlaştırıcı taşıyıcılar**

Solvent ekstraksiyon kimyasında asidik taşıyıcılar olarak sınıflandırılan bazı bileşik türleri vardır. Bunlara fosforlu ve tiyofosforlu asit esterleri, karboksilik asitler ve sülfonik asitler dahildir. Fosforlu gruba D2EHPA, di(2,4,4- trimetilpentil) fosfinik (Cyanex 272) ve di(2,4,4- trimetilpentil) monotiyofosfinik asit (Cyanex 302) gibi

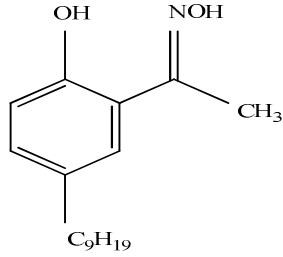
fosforik, fosfonik ve fosfinik asit örnekleri dahildir. Karboksilik asitlere naftenik ve versatik asitler örnek olarak verilebilirken, DNNS (3,7-dinonil-naftalen-1-sülfonik asit) sülfonik asit taşıyıcısı örneğidir. Yukarıda geçen asidik taşıyıcıların yanı sıra, bugüne kadar kullanılmış bazı ticari taşıyıcılar LIX® 84-I, Kelex 100 ve D2EHPA'dır (Tablo 2.2). Bu taşıyıcılarının kullanımının kısıtlı oluşu solvent ekstraksiyonunda geçiş metalleri, nadir toprak metalleri ve aktinit de dahil olmak üzere çok çeşitli metallerin ayrılmasında asidik ayıraçlar için özel öneme sahip oldukları kanıtlandığı için şaşırtıcıdır. Bu taşıyıcıların moleküler yapıları Şekil 2.5'de verilmiştir.

Bir metal katyonun asidik taşıyıcıyla ekstraksiyonu ve taşınması taşıyıcının protonları için metal iyon değişimiyle kontrol edilir. Sonuç olarak protonların karşı taşınımı itici kuvvettir ve besleme ve sıyırma çözeltileri arasında uygun bir pH farkının korunmasıyla sağlanır. Ek olarak, besleme çözeltisinde itinalı bir pH kontrolü ile asidik ayıraçları kullanan solvent ekstraksiyon sistemlerinde olduğu gibi iyi bir seçicilik sağlayabilir [1].

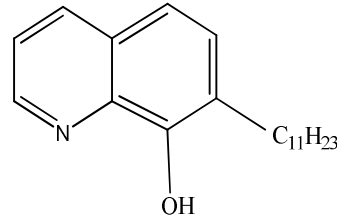
Asidik taşıyıcıları kullanan PIM' lerle gerçekleştirilen birçok çalışma Pb (II), Cd (II), Zn (II), Cu (II), Ag (I) ve Hg (II) (Tablo 2.2) gibi ağır metallerin taşınımını içermiştir ve çalışmalar atık suların temizlenmesi sürecine odaklanmıştır (örneğin elektrolitik kaplama).

Salazar-Alvarez ve ark. [60], 2,85 ve 3,45 arasında bir pH'ta 10 mM NaNO<sub>3</sub> içeren besleme fazla ve 1,5 M nitrik asit içeren sıyırma fazla D2EHPA içeren CTA bazlı membran kullanarak Pb (II) taşınımını incelemiştir. Bu sistem bu yazarlar tarafından benzer SLM sistemleri için belirtilenle aynı büyüklük sırasına sahip yüksek bir 3,5  $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ 'lik Pb (II) akısı üretmiştir. PIM sisteminde taşınan kompleksin sitokiyometrisinin PbR<sub>2</sub>•2HR olduğu belirtilmiştir. Yazarlar besleme fazın pH' ının 3,45'ten büyük olması durumunda geçirgenliğin azaldığını bulmuşlardır Membran stabilitesi bu sistemde bir sorun teşkil etmiştir ve Pb (II) taşınım 3 saatlik 5 çevrimden sonra %30'a oranına kadar düşüş göstermiştir. Yine de, FTIR tarafından membranda etanol bulunmamasına rağmen membran dökme çözeltisine etanol

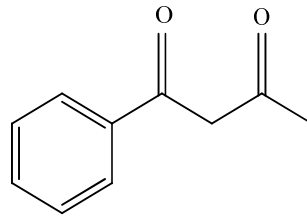
eklenmesinden sonra membran stabilitesi artmıştır. Etanolün CTA membranıyla nasıl etkileşimde bulunduğu net değildir.



LIX 84 (2-hidroksil-5-nonilasetofenon oksim)



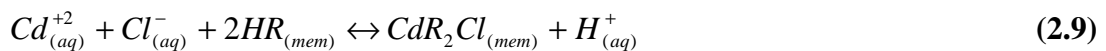
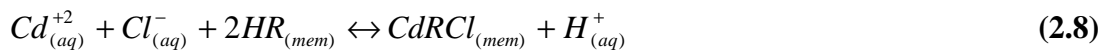
KELEX 100 (7-(4-etil-1-metiloktil)-8 hidroksilkinolin)



Benzoksiaseton

Şekil 2.5. Bazı asidik taşıyıcıların kimyasal yapıları [1]

Aguilar ve ark. [61] Cd (II) varlığında taşıyıcı olarak Kelex 100 kullanarak Pb (II) taşınımı için oldukça yüksek seçicilikte bir PIM (140 ayırma faktörü) olduğunu belirlemişlerdir. Besleme çözeltisi pH kontrolüyle seçicilik sağlanmıştır. Pb (II) için pH 6' da, Cd (II) için pH 8,5' de 0,1 M NaCl içeren bir besleme çözeltisi ve pH 3' de 0,1 M NaCl sıyırma fazı kullanılarak taşınım incelenmiştir. CTA bazlı membran %17 (w/w) CTA, 48 (w/w) 2-NPOE ve 2.25 M Kelex 100 içermiştir. PIM' in benzer SLM ile kıyaslanması sonucunda SLM' nin metal iyon geçirgenliğinin yaklaşık yarısı oranında bir metal iyon geçirgenliği gözlenmiştir. Pb (II) durumunda, taşınım mekanizmasının membranda tek bir kompleks formasyonu içerdiği (Denklem (2.7)) ancak Cd (II) için iki kompleksin var olduğu (Denklem (2.8) ve (2.9)) ileri sürülmüştür:



Lee ve ark. [62] da antibiyotik monensine benzer yapıda bir taşıyıcı olarak sentezlenmiş polieter dikarboksilik asit kullanarak Pb (II) taşınımını incelemişlerdir. Membran bileşimi %6 (w/w) 2-NPOE, %18 (w/w) CTA ve 6% (w/w) taşıyıcıydı. pH 4,5–5,5'te besleme fazı kullanılarak, Pb (II)'nin tamamı az bir miktarda Cu (II) taşınımıyla ve Zn (II), Co (II) ve Ni (II) taşınımı olmadan 0,1 M nitrik asit içeren sıyırma fazına taşınabilmiştir. Membran geçirgenliğinin göz ardı edilebilir seviyede azalışı 10 kez tekrarlanan deneylerde görülmüştür.

Gyves ve ark. [63] CTA membran kullanılarak bakır taşınımını incelemişlerdir. Membranın diğer bileşenleri plastikleştirici olarak LIX® 84-I (50–60% optimum kütle yüzdesi (w/w)) ve TBEP (30% optimum kütle yüzdesi (w/w))'dir. Sıyırma faz olarak 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ya da 1 M HCl ile besleme faz ise asetat tampon içerisinde pH 4–6'da bakır (II) sülfat ya da klorür içermiştir. Cu (II) için maksimum geçirgenlik pH 5'te besleme fazı olarak sülfat ve klorür arasında fark olmadan elde edilmiştir. Ancak, HCl yerine sıyırma fazda H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılmasıyla daha yüksek bir geçirgenlik elde edilmiştir. Bu durum 1 M HCl'ye kıyasla 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerisinde var olan daha yüksek konsantrasyondan kaynaklanmaktadır. Yalnızca birkaç günlük tekrarlarla membran geçirgenliğinde ciddi bir azalma kaydedilmiştir ancak dökme çözeltiliye etanol eklenmesiyle bazı ilerlemeler sağlanmıştır. CuR<sub>2</sub>•2HR gibi kompleks sitokiyometrinin belirlenmesi için membran ekstraksiyon deneyleri kullanılmıştır.

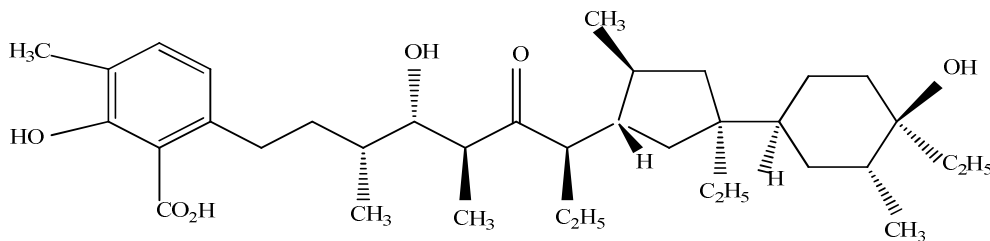
Ayrıca 10 kat fazla Zn (II) ve Fe (III) varlığında Cu (II)'nin başarılı bir biçimde ayrılması gerçekleştirebilmişlerdir. CTA bazlı PIM ve SLM içerisinde taşıyıcı tarafından kolaylaştırılmış Cu (II) taşınımının karşılaştırılması Paugam ve Buffle [64] tarafından yapılmıştır. Kullanılan taşıyıcı PIM için plastikleştirici ve SLM için seyreltici görevi gören TBEP'li laurik asittir. Besleme fazı N-mofolinoetan kullanılarak pH 6,0'ya tamponlandı ve sıyırma faz pH 6,4'te 5x10<sup>-4</sup> M sikloheksanediaminet-triasetik asiti (CDTA). Yazarlar ayrılan CuR<sub>2</sub> kompleksin yönelik olarak sitokiyometrisini ortaya koydular. Membran gözenekliliği ve dolambaçlık düzeltilmesiyle, difüzyon katsayısı SLM'ye kıyasla PIM için 22 kat daha düşüktür.



CTA bazlı membran boyunca taşıyıcı olarak Lasalocid A (Şekil 2.4) kullanarak Cd (II) taşınımı Tayeb ve ark. [11] tarafından ele alınmıştır. Bu taşıyıcının kimyasal yapısı Şekil 2.5’de gösterilmiştir.

Membran ayrıca plastikleştirici olarak 2-NPOE içermiştir ve bu sistemdeki taşınım SLM sistemiyle kıyaslanmıştır. Besleme faz pH 8’e tamponlanmıştır ve sıyırma faz pH 2’de HCl içermiştir. Yazarlar PIM’ in (ya da terimsel adıyla polimerik plastikleştirilmiş membran, PPM) SLM sistemine kıyasla membran içerisinde yüksek bir taşıyıcı konsantrasyonunda Cd (II) taşınımı için daha etkili olduğunu ve uzun vadeli bir stabiliteye sahip olduğunu belirlemişlerdir. Yine, başka yazarlar tarafından da belirlendiği gibi [7,28,43,44], taşıyıcı konsantrasyonu PIM içerisindeki taşınımın SLM için maksimum Cd (II) akıya ulaşılması için gerekli taşıyıcı konsantrasyonuna yakın eşik değere ulaşana kadar (1 cm<sup>2</sup> membran başına 0,031 mg) PIM’ de taşınım gerçekleşmediğini belirlemişlerdir.

Ulewicz ve ark. [65]. Zn (II)’ nin PIM’ ler kullanılarak Co (II), Ni (II), Cu (II) ve Cd (II) gibi geçiş metal iyonlarından seçici uzaklaştırılmasını incelemiştir. Plastikleştirici olarak D2EHPA ve 2-NPOE içeren CTA membranından faydalanılmıştır. Ayrılma sıyırma faz olarak 1,0 M HCl ile besleme fazın pH kontrolüyle sağlanmıştır. Zn (II) açısından en iyi seçicilik bu metal iyonları için D2EHPA’nın solvent ekstraksiyon özellikleriyle uyumlu pH < 2 besleme fazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir [66].



Şekil 2.6. Lasalocid A'nın kimyasal yapısı [1]

Baba ve ark. [67] tarafından gerçekleştirilen başka bir çalışma, pH 3-2’de besleme fazdan (asetat tamponu) 0,1 M HCl sıyırma faza taşıyıcı ve plastikleştirici olarak

D2EHPA ile PVC bazlı PIM boyunca Pd (II)'nin varlığında tercihen Cu (II) taşınımının mümkün olduğunu göstermiştir.

Membran taşınımı ile ilgili bazı çalışmalarda SLM' leri stabilize etmek için jelleştirici olarak PVC kullanılmıştır. Örneğin, Bromberg ve ark. [12] Celgard 2400 destek membranını emdirmek için PVC (%10'a kadar(w/w)), di(2-etilhekzil)ditiyofosforik asit (D2EHDTPA) ve 2-NPOE içeren bir tetrahidrofuran (THF) çözelti kullanmışlardır. THF'nin buharlaşmasında, destek fazın gözenekleri içerisinde membran film oluşmuştur. Bu membran Ag (I), Hg (II), Zn (II), Cd (II), Ni (II) ve Fe (III) taşınımlarının incelenmesi için kullanılmıştır. Ag (I) ve Hg (II) için, sıyırma fazda 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerisinde, tiyoüre kullanılmıştır. Bunu yanı sıra Zn (II), Cd (II) ve Ni (II)'nin ayrılması 10 M HCl gerektirmiştir. Fe (III) yalnızca 1 M oksalik asit kullanılarak ayrılabilmiştir.

Sugiura ve ark. [68] taşıyıcı olarak bir dizi β-diketon ve plastikleştirici olarak 2-NPOE ve TBEP içeren CTA bazlı membranlar aracılığıyla nadir toprak metal iyonların taşınımını incelenmiştir. Besleme fazın pH'ı ile seçicilik kontrol edilmiştir ve Sc (III)'ün hem Y (III) hem de La (III)'den daha düşük bir pH'da taşındığı görülmüştür. Bu durum muhtemel olarak iyonik yarıçaplardaki farklılıklardan kaynaklanmaktadır. 5,1 ve 6,1 pH değerlerinde, yüksek akılar elde edilmiştir ancak Sc (III) hariç nadir metal iyonları arasında taşınımında anlamlı bir farklılık gözlemlenmemiştir. Ayrıca, β-diketonlarının sıvı fazda çözünürlüğü pH artışıyla artmıştır. Genel anlamda, akılar yaklaşık 0,6 μmol.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> civarındadır ve daha önce ele alınan diğer CTA bazlı PIM çalışmaları için ifade edilen değerlerle benzer büyüklük sırasındadır.

Sugiura taşıyıcı olarak hinokitiol (HIPT) ve flavonol kullanarak lantanitlerin PIM taşınımıyla ilgili farklı iki makale yayınlamıştır [43,69]. Membranlar CTA bazlıdır ve plastikleştirici olarak 2-NPOE ve TBEP içermiştir. HIPT halka içerisinde 4-pozisyonunda ve hidroksi grup içerisinde 2-pozisyonunda izopropil grubuyla yedi üyeli halka bileşiği siklohepta-2,4,6-trien-1-one'ın bir türevidir. İlk çalışmada, Sugiura [67] hidrojen iyon çiftlenmiş taşınım üzerinde anyonun ve besleme fazı pH'ının etkisini incelemiştir. Sm (III)'ten Lu (III)'e kadar devam eden bir dizi

lantanit akısı La (III)'ten Nd (III)'e kadar devam eden diziye kıyasla daha yüksektir. Ayrıca, besleme faza perklorat ya da tiyosiyanat iyonlarının eklenmesi de lantanit akısını artırmıştır. İkinci çalışmada, Sugiura [43] membran karışımına farklı alkil zincir uzunluklarında polioksietilen n-alkil eterlerinin (POE'ler) eklenmesinin etkisini incelemiştir. Genel anlamda, POE'ler Sm (III)'ten Lu (III)'e olan dizilerde lantanit akısını arttırmıştır, ancak La (III)'ten Nd (III)'e olan dizilerde çok düşük akılar elde edilmiştir.

Membranda POE'ler kullanılarak HIPT ile ilgili gerçekleştirilen çalışmalara ek olarak, Sugiura [70] HIPT yerine taşıyıcı olarak iki pirazon türevi kullanıldığında lantanitin etkisini araştırmışlardır. İki taşıyıcı 4-benzoil-3-metil-1-fenil-5-pirazolon (BMPP) ve 4-trifluorosetil-3-metil-1-fenil-5-pirazolon (TMPP) ve HIPT ile aynı koşullar altında kullanıldı. Lantanit akılarının TMPP'ye kıyasla, BMPP için daha yüksek olduğu bulunmuştur ancak farklı lantanitler arasında farka rastlanmamıştır. Sugiura [70] POE'leri C<sub>12</sub>'den C<sub>6</sub>'ya alkil zincirli bir dizi kuartner amonyum bromürle değiştirmiştir ve yine TMPP'ye kıyasla BMPP için daha yüksek akılar bulmuşlardır ve akıların daha yüksek MV ile kuartner amonyum bromür açısından çok daha yüksek olduğu görülmüştür.

Rais ve ark. [71] nitrik asit ya da sodyum hidroksit içeren yüksek iyonik kuvvetli çözeltilerden <sup>137</sup>Cs ve <sup>90</sup>Sr'nin ekstraksiyonu için PVC bazlı bir membran içerisinde klorlu organoboron bileşik kobalt dikarbolit (bis(dikarbollil) kobalt) kullanımını incelemişlerdir. Kullanılan plastikleştirici 2-NPOE'dir. Bu PIM'nin kullanılmasını yazarlar PIM reaksiyonu daha az olmasına rağmen, seyreltici olarak nitrobenzen kullanan bu radyoaktif elementler için solvent ekstraksiyon sisteminde gelişme olarak nitelendirmişlerdir. PVC bazlı PIM'de efektif sinerjistik ayıraç olarak polietilen glikol içermiştir.

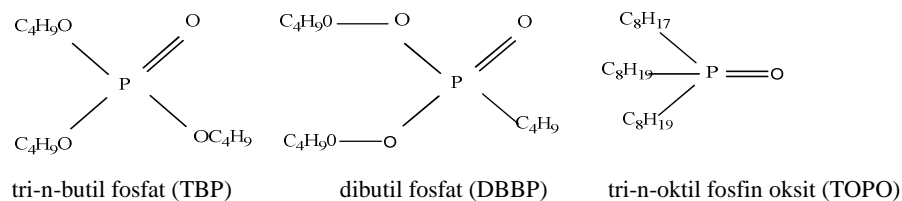
Resina ve ark. [72] PIM sistemlerinde çok yeni ve ilgi çekici bir gelişmeyi ortaya koymuşlardır. Bu yazarlar CTA bazlı membranların oluşturulmasına yönelik prosedürüyle, sol-jel teknolojisini kullanan bir hibrid membran geliştirmişlerdir. Bunu plastikleştirici ve ekstraktantlar içeren polisiloksanlar ile CTA matrisini birleştirmiş ve elde edilen karışımı 20 saat boyunca 80 °C'de kuvvetli bir biçimde

karıştırmışlar ve kür haline getirmişlerdir. Bu çalışmanın amaçlarından bir tanesi PIM'lerin stabilitesinin artırılmasıdır. Bu yöntemle elde edilen membranlar taşıyıcılar olarak D2EHPA ve D2EHDTPA ile Zn(II), Cd (II) ve Cu (II)'nin taşınımını incelemişlerdir. Hibrid membranların taşınım özellikleri normal PIM'lerle ve aktive edilmiş kompozit membranlarla (ACM'ler) kıyaslanmıştır. Besleme faz 5 M NaCl ve sıyırma faz 0.5 M HCl kullanılmış ve akı değerleri sırasıyla 3,4–6,2  $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  tüm membran türleri için elde edilmiştir, ancak hibrid membranlar için az da olsa daha yüksek değerler bulunmuştur Zn (II), Cd (II) ve Cu (II) karışımları kullanılarak, D2EHPA ile Zn (II)'nin taşındığı ancak membranın Cd (II) ve Cu (II)'ye karşı geçirgen olmadığı görülmüştür. D2EHDTPA ile, Cu (II) tercihen ayrılmamıştır çünkü membran içerisinde güçlü kompleks oluşturmaktadır ve membran içerisindeki bu Cu (II) birikimi Zn (II) ve Cd (II)'nin taşınmasına engel oluşturmıştır. Membran içerisinde 5:1'lik D2EHPA ve D2EHDTPA karışımı yüksek miktarda Zn (II) taşınımını ve kısıtlı miktarda Cu(II) taşınımını sağlamış ve Cd (II)'nin taşınmamasına yol açmıştır.

### 2.2.2.3. Nötr ve solvasyon taşıyıcılar

Nötr taşıyıcılar genellikle hem katyonları hem de anyonları birlikte taşırlar. Böylece yüksüz metal komplekslerini veya membran faz içerisindeki elektriksel nötralliği korurlar [73].

Piyasada mevcut nötr ya da solvate edici taşıyıcılar tri-n-butil fosfat (TBP), tri-n-oktil fosfin oksit (TOPO), ve dibutil butil fosfonat (DBBP) gibi fosfor bazlı ekstraksiyon ayıraçlarıdır (Şekil 2.7). Ancak, Lewis asidik merkezleri ya da hidrojen bağları (örneğin amitler) nedeniyle bu grup güçlü bir solvasyon kapasitesiyle diğer nötr organik ayıraçları da bünyesinde barındırabilir [1].



Şekil 2.7 Çeşitli nötr taşıyıcıların kimyasal özellikleri [1]

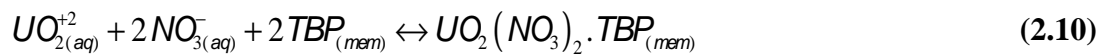
TBP ve TOPO gibi solvat ayıraçları, düşük radyoaktivite seviyesine sahip atık sularda sıklıkla bulunan uranyum, lantanit ve seryum ve diğer metal iyonlarının işlenmesi için geniş bir biçimde kullanılmıştır [46]. PIM'lerin kullanımı Bloch ve arkadaşlarının [74] uranyum geri kazanımı için taşıyıcı olarak TBP içeren PIM'leri kullanmaya yönelik öncü çalışmaları 40 yıl öncesine dayanmaktadır. Ancak nötr taşıyıcıların kullanımı büyük ölçüde radyoaktif metal iyonlarla sınırlı olduğu için, o tarihten bu yana bu taşıyıcı türünü kullanan çok az çalışma yapılmıştır.

Bloch ve ark. [74,75] tarafından kullanılan membranlar, yüksek yaş mukavemete sahip bir kağıt ya da cam levha üzerine % 25 (w/w) PVC ve % 75 (w/w) TBP'den oluşan ince bir filmin kalıplanmasıyla hazırlanmıştır. Sikloheksanon solvent olarak kullanılmıştır ve membranlar 60 saniye boyunca 140°C' de sertleştirilmiştir. Ortaya çıkan ince filmin kalınlığının 40 µm olduğu belirtilmiştir. Besleme çözeltide nitrat konsantrasyonunun çeşitlendirilmesiyle, yazarlar [74,75] geçirgen akının sıvı faz ve TBP/PVC membran arasında uranil nitratın dağılım oranıyla yakından ilişkili olduğunu ortaya koymuşlardır. Bu deneylerde, sıyırma çözelti saf sudur ve besleme çözeltisi 2 ila 8 M arasında değişen bir çeşitlilikte, HNO<sub>3</sub>'lük konsantrasyonla 0,02 M UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> içermiştir. Bloch [75] nitrat gibi membranda geçiciliğe sahip bir anyonun kullanılmasının solvat taşıyıcılar kullanan PIM'ler için dezavantaj olacağını gözlemlemiştir. Uranil iyon besleme çözeltisinden sıyırma çözeltisine taşınırken oldukça şaşırtıcı bir olay meydana gelmiştir ve her iki kompartımanda da eşit bir nitrat ve uranil iyon konsantrasyonu elde edilene kadar, nitrat membran boyunca yayılmaya devam ettikçe beslemeye geri taşınmıştır. Bu durum nitratın yalnızca UO<sub>2</sub><sup>+2</sup> ile bağlantılı olarak değil aynı zamanda NO<sub>3</sub> şeklinde bir protonla bağlantılı olarak geçmesiyle açıklanmıştır. Besleme çözeltisinde nitratın yüksek başlangıç konsantrasyonundan dolayı, uranil iyon sıyırma çözeltisine taşınmıştır. Sıyırma çözeltisinde nitrat konsantrasyonu düşük kaldığı sürece, bu taşınım süreci sıyırma çözeltisinde uranil iyon konsantrasyonu besleme çözeltisindekinden yüksek olduğunda bile devam etmiştir. Daha sonra, sıyırma çözeltisine yeterli miktarda nitrat taşındığında, sistem dengeye ulaşana kadar uranyumun geri difüzyonu gerçekleşmiştir. Bu açıklamanın doğrulanması için, Bloch ve ark. [74] nitratın membran boyu yayılımını nitrik asit yerine sodyum nitrat gibi uygun bir nitrat tuzu şeklinde besleme çözeltisine gönderildiğinde önemsiz olduğunu göstermiştir. Yine de

yazarlar, demir ya da alüminyum tuzları kullanıldığında düşük ancak fark edilebilir bir düzeyde nitrat geçişi olduğunu bildirmişlerdir. Bu durum bu tuzların hidrolizden dolayı besleme çözeltisinde meydana gelen pH düşüşüyle ilişkilendirilmiştir [74]. Bloch [75] bazı durumlarda, kompleks formasyon ve ayrılma oranlarının membran seçiciliğini etkilediğinin altını çizmişlerdir. Örneğin tenoil trifluoroaseton gibi Fe (III) ile yavaş bir biçimde kompleks oluşturduğu bilinen immobilize şelatlama ajanıyla hazırlanmış bir membran kullanarak, Fe (III) ve Cu (II) arasında geçirgenlikte anlamlı bir düşüş olduğunu ortaya koymuştur. Membran seçicilik faktörü de Fe (III)'ye kıyasla, Cu (II) için 200 kat daha fazladır. Bu değer solvent ekstraksiyonunda tamamen bu iki metal arasındaki dağılım oran farklılıklarına bağlı olarak beklenilenden çok daha fazlaydı. Bloch [75] membran geçirgenliklerine dönüştürüldüklerinde ayrılma oranlarındaki farklılıkların olağan dışı derecede yüksek seçicilikler oluşturdukları biyolojik sistemlerde karşılaşılan gözlemlerle bu sonucu karşılaştırmıştır.

Matsuoka ve ark. [76] baz polimer CTA' nın her 0,3 g başına 0,5 mL TBP içeren CTA bazlı membran kullanarak uranil nitrat taşınımını incelemiştir. Yazarlar 3,5 mM  $UO_2^{+2}$  ve 1 M  $HNO_3$  içeren besleme bir çözeltisinden,  $UO_2^{+2}$  (örneğin 3,5 mM) ve 1 M  $Na_2CO_3$ ' luk başlangıç olarak eşit konsantrasyon içeren sıyırma bir çözeltiliye uranil nitratın yukarı yönlü taşınımını incelemiştir [76]. Taşınım mekanizması denklem (2.10) ve (2.11). ile gösterilmiştir.

Besleme fazı:



Sıyırma fazı:



Ancak besleme çözeltisi 3,5 mM  $UO_2^{+2}$  ve 1 M  $Na_2CO_3$  ve sıyırma çözeltisi 1 M  $HNO_3$  içerdiğinde uranil taşınımı gözlemlenmiştir. Bu durum, membran içerisine etkili bir biçimde alınamayan sodyum uranil karbonat kompleksinin oluşumuyla açıklanmıştır.

Yazarların membranlarda ciddi bir TBP sızıntısı gözlemlediklerine ve sulu fazın taşıyıcı kaybının önlenmesi için tüm deneylerinde TBP ile doyurulduğuna dikkat edilmesi gerekmektedir.

Kusumocahyo ve ark. [77] düşük radyoaktivite seviyesine sahip atık sudan  $Ce(NO_3)_3$  ün uzaklaştırılması için destek polimer olarak CTA ve plastikleştirici olarak 2-NPOE' den oluşan sırasıyla CMPO ve TODGA olarak ifade edilen iki yeni çözünen taşıyıcısı olan oktil I (fenil-N,N-diisobutil- barbamoilmetil fosfin oksit ve N,N,N',N'-tetraoktil-3-oksapentanediamitten oluşan PIM' ler geliştirmişlerdir. Deneylerde kullanılan besleme çözeltisi 200 mg/L  $Ce(NO_3)_3$ , 0,05 M  $HNO_3$ , ve 2,95 M  $NaNO_3$  içermiştir ve sıyırma çözeltisi saf sudur. Besleme çözeltisi olarak aynı bileşime sahip sulu faz ile CMPO ya da TODGA içeren membran arasında Ce (III) dağılım oranlarının sırasıyla 550 ve 28 olduğu bildirilmiştir. Membrandaki taşıyıcı konsantrasyonunun fonksiyonu olarak dağılım oranının değişiminin incelenmesiyle, Kusumocahyo ve ark. [77] taşıyıcı/sezyum nitrat kompleksinin stokiometrisinin 2:1 olduğunu belirlemişlerdir. Besleme çözeltisinden sıyırma çözeltisine Ce (III) taşınımı 60 dakika içerisinde gerçekleştirilebilir. Ayrıca yazarlar membran içerisinde sezyum nitrat kompleksinin difüzyonuyla alakalı çeşitli veri setleri sunmuştur. Taşınım oranının plastikleştirici ya da taşıyıcı konsantrasyonu belli seviyelere çıktıkça arttığını bildirilmişlerdir. Ek olarak, bu taşınım oranının membran kalınlığı ve sıcaklığın tersiyle iyi bir korelasyona sahip olduğu bulunmuştur.

Lamb ve Nazarenko [78] TOPO ve 2-NPOE içeren CTA bazlı PIM' ler kullanılarak Pb (II) için taşınım süreçlerinde ters iyon etkisini incelemişlerdir. Dört farklı anyon (Örneğin,  $I^-$ ,  $SCN^-$ ,  $Br^-$  ve  $NO_3^-$ ) incelenmiştir. Pb (II) taşınımı ve ters iyon hidrofobikliği ya da hidrasyon enerjisi arasında bir ilişki olduğunu belirtmişlerdir. Geçirgenlik  $NO_3^- \leq Br^- < SCN^- \leq I^-$  sırasıyla artmıştır. Bu bulgu, bu anyonlar çözelti matrisinde kullanıldıklarında TOPO içeren membranların ekstraksiyonu ile paraleldir [78]. Ancak yazarlar, sodyum ya da ters iyonların taşınımı ile alakalı veriler sunmamışlardır.

Solvat taşıyıcı vasıtasıyla arsenat iyonunun ( $AsO_4^{-3}$ ) taşınımı CTA bazlı bir PIM ve taşıyıcı olarak dibutil butil fosfonat (DBBP) kullanılarak Ballinas ve ark. [79] tarafından incelenmiştir. Besleme çözeltisi 2800 mg/L  $AsO_4^{-3}$  ve sıyırma çözeltisi 2 M LiCl içerdiğinde pasif taşınım yaklaşık 6 saat sonra tamamlanmıştır.  $AsO_4^{-3}$  membran boyunca  $H_3AsO_4$  [DBBP]<sub>2</sub> şeklinde taşınmıştır. Yine de besleme çözeltisi 2,2 M  $H_2SO_4$  içerdiğinde, arsenat taşınım oranı ciddi bir biçimde azalmıştır ve  $HSO_4^-$  iyonun tam taşınımı tüm durumlarda 6 saat içerisinde gerçekleştirilmiş olsa da,  $AsO_4^{-3}$ ' nin tam taşınımı 27 saat de gerçekleşmiştir. Yazarlar, bu durumu yeterli bir  $H_2SO_4$  konsantrasyonunun mevcut olması durumunda, ek  $H_3AsO_4$  [DBBP] $H_2SO_4$  kompleksinin oluşmasına bağlamışlardır [79]. Aynı açıklama besleme fazı 2800 mg/L  $AsO_4^{-3}$  ve 2 M  $H_2SO_4$  ve sıyırma çözeltisi  $AsO_4^{-3}$  ve 2 M LiCl' lik eş konsantrasyon içerdiğinde 5 saat sonra gözlemlenen yukarı yönlü %10  $AsO_4^{-3}$  taşınımının tanımlanması için kullanılmıştır [79]. Yazarlar  $H_3AsO_4$ [DBBP]<sub>2</sub> ve  $H_3AsO_4$ [DBBP] $H_2SO_4$  türlerinin oluşma mekanizmalarını açıklamamışlardır.

#### 2.2.2.4. Makro halkalı ve makromoleküler taşıyıcılar

PIM' lerle ilgili olarak gerçekleştirilen çalışmalarda ekstraksiyon ayıraçları olarak taç-eterler gibi makrohalkalı ve makromoleküler taşıyıcılarda kullanılmıştır. Membranlardaki pahalı makrohalkalı ayıraçların kullanımı, geleneksel solvent ekstraksiyona göre daha tercih edilebilir çünkü düşük miktarlarda kullanılmıştır. Ciddi ölçüde incelenen makrohalkalı taşıyıcılar Tablo 2.3'te özetlenmiştir. Taç-eterler ve benzer makrohalkalı ligandların alkali ve toprak alkali metal iyonlarının kompleks oluşturmasında geleneksel olarak kullanılmasına rağmen, birçok PIM çalışması radyoaktif ve ağır metal iyonlarının taşınımı ile alakalıdır. Bu durum muhtemel olarak nükleer atıkların, atık suların ve zehirli çamurların arıtılmasında membran ayırımının kullanılmasına yönelik ciddi ilgiden kaynaklanmaktadır. Makrohalkalı taşıyıcılar kullanan organik iyonların seçici olarak ayrılması ve geri kazandırılması potansiyeli eski bir PIM çalışmasında da yer bulmuştur [13]. Makro halka ve makromoleküler taşıyıcı kullanan PIM' lerde, taşınım kolaylaştırılmıştır ve mekanizma ilgili bir anyon yanında hedef katyonun birlikte taşınımını içerir ve genellikle su sıyırma fazı olarak kullanılır [1].



Lamb ve ark. [80] bir dizi piridino ve bipiridino-podand içeren CTA/2-NPOE membranı vasıtasıyla Ag (I) taşınımını incelemiştir (A, Tablo 2.3). Bu taşıyıcılar kendilerini sıvı çözeltilerde çözülmez ve membranlarda yüksek derecede çözünür hale getiren ve böylece mükemmel bir homojenlik ve stabilite sağlayan hidrofilik ve palmitoil kuyruklara sahiptir. Cd (II), Zn (II), Co (II), Ni (II), Pb (II) ve Cu (II) varlığında perklorat çözeltilisinden su sıyırma fazına yalnızca Ag(I) taşınımı olduğu gözlemlenmiştir.

Kim ve ark. [81] 2-NPOE ve TBEP ile plastikleştirilen CTA bazlı PIM içerisinde immobilize edilen bir dizi kaliks[4]azotaç eter türevleri (B, Tablo 2.3) ile alakalı olarak Pb (II) ve Cd (II)' ye kıyasla Ag (I) için yüksek bir seçicilik gözlemlenmiştir. Başka bir çalışmada, Kim ve ark. [20] da, diamit ve diamin ek-gruplarına sahip asiklik polieter ligandlar kullanarak PIM' ler ve SLM' ler içerisinde Ag (I) taşınımını incelemiştir (C, Tablo 2.3). Cd (II), Zn (II), Co (II), Ni (II), Pb (II), ve Cu (II) varlığında Ag (I) ile ilgili çok yüksek seçici taşınım olduğunu belirlemiştir. Ek olarak, Ag (I) taşınımı SLM' lere kıyasla PIM' lerde ciddi ölçüde daha hızlıdır. Yalnızca bir taşıyıcı, (R=H) olan amid (C, Tablo 2.3)) Ag (I)' den başka metal iyon (örneğin Pb (II)) taşınımı göstermiştir.

$O_2N_2^-$ ,  $O_3N_2^-$  ve  $O_2N_3^-$  - donör setlerini bünyesinde barındıran bir dizi N-benzilat makro halkayla Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I) ve Pb (II) kompleks oluşumu bir çalışmayla [82] ortaya konmuştur. Bu çalışmanın bir kısmı solvent ekstraksiyon ve membran sistemlerindeki makro halkaların test edilmesini içerir. Makro halkalardan bir tanesi (D, Tablo 2.3) CTA/2-NPOE-bazlı PIM' de Ag (I) için daha yüksek seçicilik göstermiştir.

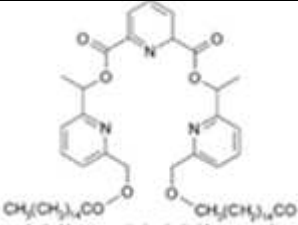
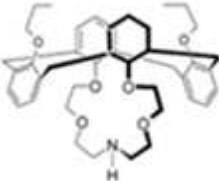
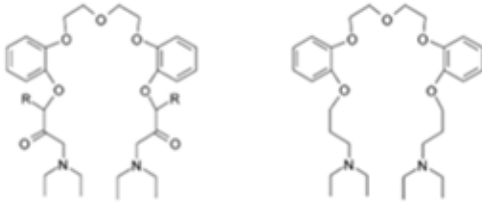
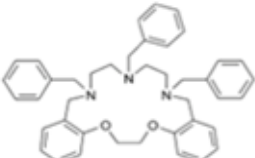

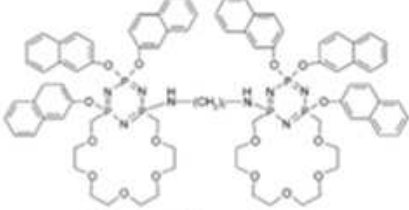
Arous ve ark. [8] Ag (I) ve Cu (II) arasında yaptıkları bir kıyaslama ile CTA/2-NPOE bazlı PIM' ler içerisinde makrohalkalı polieter kriptandlar kullanıldığında taşınımın kolaylaştırıldığını belirtmişlerdir. Taşınım deneyleri benzer SIM' lere kıyasla PIM' ler için yedi-kat daha yüksek bir akı göstermiştir. Çalışmanın ana odağı FTIR, X-ray kırınım, diferansiyel tarama kalorimetresi ve SEM kullanılarak PIM' lerin yapılarını incelemektir. Bu çalışmada kullanılan tanımda PIM iken, bu polimer membranlar için yazarlar tarafından kullanılan terim, "sabit alanlı membranlar

(FSM'ler)'dir. Ag (I), Cu (II), ve Au (III) taşınımı için CTA/2-NPOE-bazlı membranlarda 8-taç-6 eter türevin (F ve G, Tablo 2.3) kullanımı benzer çalışmalarda da görülmüştür [7,10]. Bu çalışmalar membran özelliklerini etkileyen faktörlerin anlaşılmasını amaçlamaktadır.

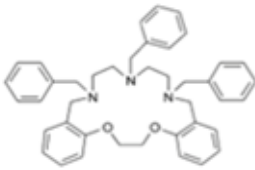
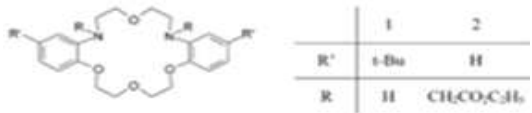
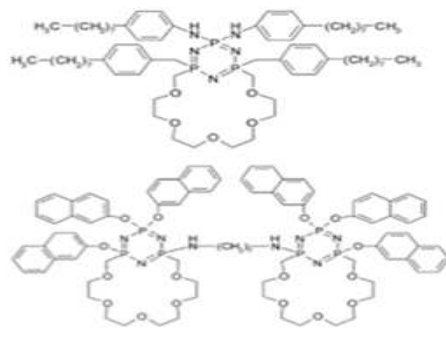
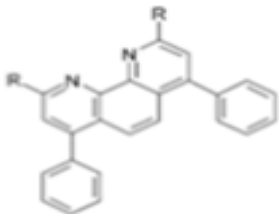
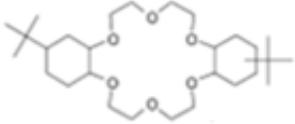
Pb (II) taşınımı, Aguilar ve ark. [83] tarafından incelenmiştir. Bir dizi diazadibenzocrown eterini sentezlemişlerdir ve CTA/2-NPOE membran bileşimi (w/w) %22,0 CTA, %71,6 2-NPOE ve %6,4 taşıyıcısı kullanarak bunlardan iki tanesinin (H, Tablo 2.3) Cd (II) ve Zn (II) yerine Pb (II) seçiciliği olduğunu bulmuşlardır. Ulewicz ve ark. [131] taşıyıcı olarak kompleks difosfaza-16-crown-6 türevleri içeren CTA bazlı membranlar kullanarak Zn (II), Cd (II) ve Cu (II) taşınımını ele almışlardır (I, Tablo 2.3). Bu çalışmada, seçicilikle ilgili besleme fazın asitliğinin etkisini incelemişlerdir.

Kozlowski ve ark. [84] yeni bir makrohalkalı taşıyıcı türü bildirmişlerdir. B-siklodekstrinle alkenil(nonenil ve dodecenil) sukkinik anhidrit türevlerinin polimerizasyonuna bağlıdır (J, Tablo 2.3). Cu (II), Co (II), Ni (II) ve Zn (II)' nin rekabetçi taşınımı için CTA/2-NPPE membranlar içerisinde çeşitli halkalı oligomerler sentezlenmiş ve incelenmiştir ve Cu (II)' dan Zn (II)' ye artan bir taşınım sırası vermiştir. Yazarlar taşınımın polimer ve metal iyonu üzerinde hidroksil grupları arasındaki iyon çiftlerinin formasyonunda meydana geldiği ileri sürmüşlerdir. DNNS (3,7-dinonil-naftalen-1-sülfonik asit)' lerin membrana eklenmesi endüstriyel atık su ve kent atıklarından Cr (VI), Cu (II) ve Cd (II)' nin uzaklaştırılmasında etkin bir biçimde kullanılmıştır.

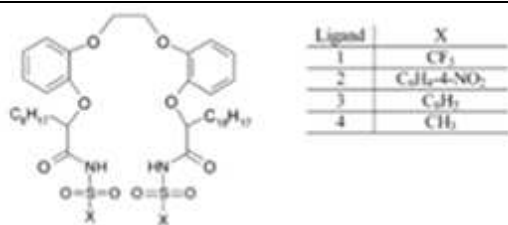
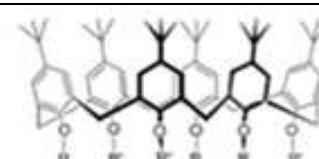
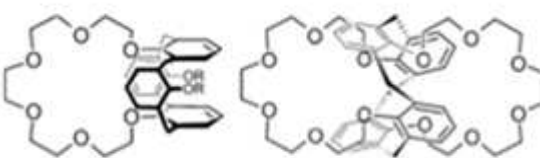
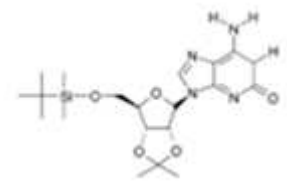
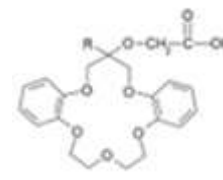
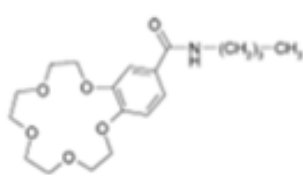
Tablo 2.3 PİM çalışmalarında kullanılan makromoleküller ve makrosiklik taşıyıcılar [1]

	Makrosiklik taşıyıcılar	Hedef türler	Destek polimer/plastikleştirici
A	 <p>Piridin bipyridin podans</p>	Ag (I)	CTA/2-NPOE
B	 <p>Kaliks [4] aren</p>	Ag (I)	CTA/2-NPOE ve TBEP
C	 <p>Asiklik Polieter Diamid</p>	Ag (I)	CTA/2-NPOE ve TBEP
D	 <p>N-benzil makrosiklik</p>	Ag (I)	CTA/2-NPOE
E	 <p>Dibenzo 18-krown-6[DB18C6]</p>	Ag (I), Cd [II]	CTA/2-NPOE
F	 <p><math>\beta</math>-siklodekstrin (<math>\beta</math>-CD)polimerleri</p>	Cu (II) Cu [II], Co [II], Ni [II], Zn [II]	CTA/2-NPOE CTA/2-NPPE

Tablo 2.3 (devamı) PIM çalışmalarında kullanılan makromoleküler ve makrosiklik taşıyıcılar [1] (Devamı)

	Makrosiklik taşıyıcılar	Hedef türler	Destek polimer/ plastikleştirici
D	 <p>N-benzil makrosiklik</p>	Ag (I)	CTA/2-NPOE
G	Dibenzo 18-krown-6[DB18C6]	Ag (I), Cu (II), Au (III),	CTA/2-NPOE
H	 <p>Diazodibenzokrown eterler</p>	Pb (II)	CTA/2-NPOE
I	 <p>Difosfat-16-krown-6 türevleri</p>	Cd (II), Cu (II), Zn (II)	CTA/2-NPOE
J	$\beta$ -siklodekstrin ( $\beta$ -CD)polimerleri	Co (II), Cu (II), Zn (II), Ni (II)	CTA/2-NPPE
K	 <p>bathophemamthroline</p>	Cu (II), Zn (II), pıkrat	CTA/çeşitli plastikleştiriciler
L	 <p>di-ter-butilsikloheksano-18-krown-6 [BuDC18C6]</p>	Sr (II)	CTA/2-NPOE

Tablo 2.3 (devamı) PIM çalışmalarında kullanılan makromoleküler ve makrosiklik taşıyıcılar [1] (Devamı)

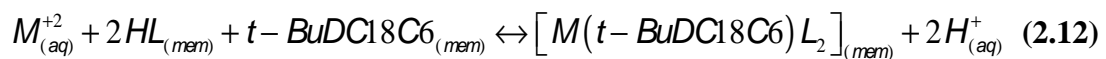
	Makrosiklik taşıyıcılar	Hedef türler	Destek polimer/ plastikleştirici
<b>M</b>	 <p>asiklik polimer di[N-(X) sulfonil karboksiamid</p>	Ba [II]	CTA/PVC/2-NPOE
<b>N</b>	 <p>1,3,5-trimetil-2,4,6-trikarboksiamid-p-tert-butikaliks [6] aren</p>	Ba [II]	CTA/2-NPOE/TBEP
<b>O</b>	 <p>1,3-bis(dodesiloksi)kaliks-aren-krown-6 1,3-kaliks[4]-aren-biskrown-6</p>	Cs [II]	CTA/ 2-NPOE
<b>P</b>	 <p>5'-(tert-butildimetilsil-2',3'-o-iso propilen isoguanosin)</p>	Cs [II], Pb [II]	CTA/ 2-NPOE
<b>Q</b>	 <p>Sim-(alkil)dibenzo-16-krown-5-oksiasetik asit</p>	Na [II]	CTA/ 2-NPOE veya CTA/ 2-NPPE
<b>R</b>	 <p>4'-N-butylkaroksiamidobenzo-15-krown-5</p>	K [I], Li [II]	Sol-jel

Sugiura [4] bathfenantralin (Zn (II) için) ya da batokuproin (Cu (II) için)) taşıyıcılarını içeren p-nitrofenil-n-heptil eter (NPHE) ile plastikleştirilmiş CTA membranlarını kullanarak Zn (II) ve Cu (II) taşınımını incelemiştirler (K, Tablo 2.3). Konsantrasyon farkına karşı Zn (II) taşınımı nitrat ve klorür içeren çözeltiler için gözlemlenmiştir ancak Cu (II) nitrat varken taşınmazken klorür varlığında taşınmamıştır. Başka bir makale taşıyıcı olarak dibenzo-18-crown-6 kullanan pikrat iyon taşınımını incelemiştir.

Sr (II) taşınımı CTA/2-NPOE PIM'lerde çeşitli sikloheksan-18-crown-6 türevleri kullanan Mohapatra ve ark. [85] tarafından incelenmiştir. t-BuDC18C6' nın (L, Tablo 2.3) 1 ve 2 M nitrik asit içeren sentetik nükleer atık çözeltilerden ve çok sayıda başka metal iyonundan Sr (II) seçici taşınımını sağlandığını bulmuşlardır. 3 M nitrik asitte CTA hidrolizi gözlemlenmiştir.

Nazarenko ve Lamb [37] CTA/2-NPOE membranlarında DC18C6 ve t-BuDC18C6 kullanarak sentetik nükleer atık çözeltilerden Sr (II) ve Pb (II) taşınımını incelemiştirler. Başlangıç çalışmalarında, DC18C6 içeren membrana dialkil-naftalin- sülfonik asit eklemişler ve mükemmel bir Sr (II) geri dönüşümü elde etmişler ancak membran performansı sulu fazda taşıyıcı kaybı nedeniyle kötüleşmiştir. Bu problem daha fazla hidrofobik taşıyıcı t-BuDC18C6 kullanılarak çözülmüştür. Bu karışık taşıyıcı sisteminde, mekanizma aşağıdaki denklemlerle ifade edildiği gibi karşı taşınımı da içermiştir ve sıyırma fazının asidik olması gerekmiştir.

Besleme fazı



Sıyırma fazı



Burada HL DNSS' dir.

Nazarenko ve Lamb [37] membranda t- BuDC18C6' nın kendi başına kullanılmasının Pb (II) için mükemmel bir seçicilik verdiğini bulmuştur. Bu durumda, mekanizma kolaylaştırılmış taşınımıdır ve su sıyırma fazı olarak kullanılabilir.

Elshani ve ark. [86] bazı di-[N-(X)sülfonil karbomil] polieterleri (M, Tablo 2.3) sentezlemiştir ve toprak alkali metal iyonları için taşıyıcı olarak CTA/PVC/2-NPOE membranları içerisinde incelemiştir. Ayrıca kloroformda bu yeni taşıyıcıların solvent ekstraksiyon özelliklerini incelemiştir. Rekabetçi PIM taşınım deneyleri bileşik omurga molekülüne bağlı X grup türüyle ilişkili taşıyıcılar için (bileşik 1 > 2 > 4 > 3 (bakınız M, Tablo 2.3)) sırasıyla diğer toprak alkali metal iyonlarına kıyasla yüksek Ba (II) taşınımı göstermiştir.

Ayrıca, Kim ve ark.[87] Ba (II)' ya karşı yüksek taşınım seçiciliği olan yeni bir taşıyıcıyı incelemiştir. Bu yazarlar tarafından incelenen hem karboksilik asit hem de karboksamit gruplara sahip çeşitli kaliks[6]arenler arasında, 1,3,5-trikarboksilik asit-2,4,6-trikarboksamit-p- tert-butilkaliks[6]aren (N, Tablo 2.3) Mg (II) yerine Ba (II) için en yüksek seçicilik oranını göstermektedir (örneğin 40:1). Mg (II)' ye karşı

çok daha düşük Ba (II) seçicilik oranları diğer bileşikler için de bildirilmiştir. Levitskaia ve ark. [88] CTA/2-NPOE membranları içerisinde bazı sentezlenmiş kaliks[4]aren-crown-6 taşıyıcılarını (O, Tablo 2.3) kullanmışlardır ve Cs<sup>+</sup>'lerin oldukça yüksek etkili ve seçici taşınımı olduğunu ortaya koymuşlardır. Yüksek nitrik asit konsantrasyonu içeren sentetik nükleer atık su numunesinde mevcut 17 farklı metal iyonundan Cs<sup>+</sup>'nin yanı sıra, yalnızca K<sup>+</sup> ve UO<sub>2</sub><sup>+2</sup> taşınmıştır. Başka bir çalışmada, Levitskaia ve ark. [89] Cs<sup>+</sup> seçici taşıyıcılarını kullanan PIM' lerde taşınımına zemin oluşturan temel termodinamik parametreleri incelemiştir. Cs<sup>+</sup> PIM taşınımı CTA/2-NPOE/TBEP membranlarında kaliks[4]aren-crown-6, kaliks[4]aren-crown-7 ve kaliks[4]aren-crown-8 kullanan Kim ve ark. [90] tarafından araştırılmıştır. Kaliks[4]aren-crown-6 bileşiğinin diğer alkali metal iyonlarına kıyasla mükemmel bir Cs<sup>+</sup> seçiciliği ve taşınımı verdiğini bulmuşlar ve bu durumu taç halka boşluğunun ve Cs<sup>+</sup> iyonunun boyutların birbirilerine yakın olmasına

bağlamıştır. Yazarlar PIM sisteminin  $Cs^+$  nin diğer radyoaktif atık sularından ayrılmasında yararlı olabileceğini savunmuşlardır [90].

Seçici bir  $Cs^+$  taşınımında PIM'lerin kullanımına dair Lee ve ark. [91] tarafından gerçekleştirilen başka bir çalışma birçok nükleer atık çözeltisinde var olan  $Na^+$ 'dan  $Cs^+$ 'nin ayrılması için CTA/2-NPOE membranında oluşan izoguanozin (IsoG) yapısının kullanılabileceğini ortaya koymuştur.

Walkowiak ve ark. [51] alkali metal iyonların rekabetçi taşınımında bir dizi sim-(alkil)dibenzo-16-crown-5-oksiasetik asit taşıyıcısını (Q, Tablo 2.3) incelemiştir. Kullanılan membranlar CTA bazlıdır ve 2-NPOE ile ya da 2-NPPE ile plastikleştirilmiştir. Besleme fazı 0,2 M alkali metal iyonu ve sıyırma fazı 0,1 M HCl'den meydana gelmiştir. Bu taşıyıcılardaki asetik asit fonksiyonelliği nedeniyle, mekanizma proton çiftli metal iyon taşınımı içermektedir ve akı alkil zincirinin zincir uzunluğuna bağlıdır. Bu yazarlar, maksimum akının  $C_9$  alkil zinciri için elde edildiğini ve neredeyse başka alkali metal iyonlarının taşınımı olmadan çok yüksek  $Na^+$  seçiciliği gösterdiğini belirlemiştir.

Lacan ve ark. [150] PIM'leri kullanarak alkali metal iyon taşınımıyla ilgili önemli bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Sol-jel sürecinde elde edilen hibrid organik-inorganik membran kullanmışlardır. Söz konusu heteropolisiloksan membranlarının hazırlanışı nispeten kolaydır ve kovalent bağlı taşıyıcı içerebilir. Bu makalede, taşıyıcı 4'-N-butilkarboksamidobenzo-15-crown-5'dir (R, Tablo 2.3) ve membran  $Li^+$  yerine yüksek  $Na^+$  ve yüksek difüzyon oranları göstermiştir. Membranda pikrat iyonu varlığının taşınım oranını arttırdığı bulunmuştur ve taşınım mekanizması pikrat iyon ve taşıyıcı alanlar arasında katyon değişimini içermiştir.

Organik pikrat iyonunun ekstraksiyonu daha önce Sugiura [4] tarafından yapılan çalışmada incelenmiştir. Bu çalışmada, membranlar baz polimer olarak PVC'den, plastikleştirici olarak NPHE ve taşıyıcı olarak DC18C6'dan oluşmuştur. Membran boyunca potasyum iyonlarının konsantrasyon farkı  $5,7 \times 10^{-2} \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  başlangıç akıyla konsantrasyon farkına karşı pikrat taşınımında kullanılmıştır. Hem besleme hem de sıyırma çözeltilerin ikisi de  $10^{-4}$  M potasyum pikrat içerdiğinde ve 0,01 M



Tris-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılarak pH 8,3' de tamponlandığında optimum taşınım gerçekleştirildiği bildirilmiştir. Ek olarak, besleme ve sıyırma çözeltileri sırasıyla 0,5 potasyum sülfat ve 0,5 lityum sülfat içermiştir. Yazar iyon çiftinin membran boyunca taşındığını ve bu durumda potasyumun membran boyunca pikrat anyonun taşınımı için karşı-iyon olarak hareket ettiğini öne sürmüştür.

Bu inceleme gibi olan güncel bir makale de [92] anyonların taşınımı için bazı makrohalkalı metal komplekslerinin ve çeşitli plastikleştiricileri içeren PIM' lerin uygulamasını tanımlanmaktadır. Taşıyıcılar temel olarak geçiş metal iyonları Fe (III), Cu (II) ve Zn (II)' ye koordineli bis(piridilmetil)amin bileşikleriydi. PIM' ler  $ReO_4^-$  iyonu için mükemmel seçicilik göstermiştir ve ayrıca  $TcO_4^-$  iyonu için yüksek seçicilik gösterebileceği öne sürülmüştür [92].

### 2.2.2. Plastikleştiriciler

Polimer içerikli membranların bireysel molekül zincirleri çekici güçlerinin çeşitli tiplerinin kombinasyonuyla bir arada tutunur. PIM'lerin arasındaki moleküllerin polar merkezinde oluşan aynı zamanda güçlü olan polar etkileşimlerin yanında bol miktarda zayıf ve belirsiz vander walls kuvvetlerini de içerir [93]. Son olarak polimer ortamda üç boyutlu yapıyla esnek olmayan sert ince film ile sonuçlanır [93, 94]. Bu üç boyutlu yapının sert olması polimer ortam içerisinde malzemenin difüzyon akışı için uygun değildir [94].

Membranın oluşmasında plastikleştiricinin doğası dikkate alınması gereken önemli bir parametredir. Plastikleştiriciler, bir hidrofobik alkil ve bir veya birkaç derece çözüldürücü polar gruplar içeren organik bileşiklerdir.

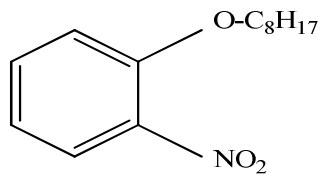
Plastikleştiricinin rolü; moleküller arasına girerek moleküller arasında mesafeyi artırmak ve bu sayede moleküller arası kuvveti azaltmaktır. Bu rolü de, polimerin içerisindeki polar gruplar arasına girerek yapar [95]. PIM çalışmalarında başarıyla kullanılan plastikleştiriciler 2-nitro fenil oktil eter (2-NPOE) ve 2- nitro fenil pentil eter (2-NPPE)'dir. PIM ile yapılan çalışmalarda kullanılan plastikleştiricilere örnek Şekil 1'de görülmektedir.

PIM çalışmalarında kullanılan plastikleştiriciler, polimer desteğe uygunluk, moleküler büyüklük, taşıyıcıyı çözebilme yeteneği, viskozite, dipol moment, dielektrik sabiti, buharlaşma sıcaklığı ve destek polimerden uzaklaşmaya karşı gösterilen direnç gibi çeşitli özelliklere sahip olmaları önemlidir. Şekil 2.8' de görüldüğü gibi plastikleştiricilerin biri veya birkaçı çözücü polar gruplar ile yüksek çözünürlüğe sahip hidrofobik alkil zinciri içeren organik bileşiklerdir [73].

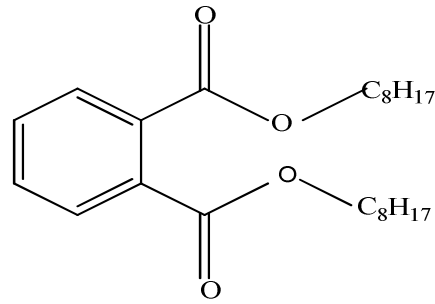
Önemli bir konuda, aşırı plastikleştirici konsantrasyonudur. Çünkü plastikleştirici miktarının artması membrandan metal iyonlarının taşınımında ek bir bariyer oluşturduğu için, membran yüzeyinde film oluşumu ve membran/sulu arayüzündeki sızdırma veya göçe sebep olabilir. Sızdırma polimer ve plastikleştirici arasındaki uyuma bağlıdır ve uygun konsantrasyon seviyesinin üzerinde sızdırma daha şiddetli olur [97,98].

Ayrıca aşırı plastikleştirici ince filmin mekanik mukavemetini önemli derecede azaltabilir. Bu nedenle uygulamada kullanılmaz. Çeşitli çalışmalarda plastikleştirici konsantrasyonu arttıkça metal iyonu taşınımının azaldığı rapor edilmiştir [10,77,85].

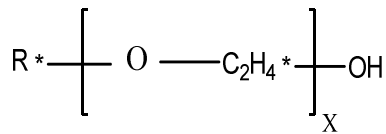
Bununla birlikte geniş konsantrasyon aralığı göze alındığında; plastikleştirici konsantrasyonu optimum olduğunda, metal iyonunun akısı maksimumdur, bu noktanın ötesinde akı azalmaya başlar. Önceki araştırmalarda, Sugiura [99] plastikleştirici konsantrasyonu 0 M'dan 2 M'a arttığında; CTA membranında lantanit iyon akısının optimum değerde arttığını daha sonra azaldığını gözlemledi. Bu gözlemin makul açıklamasına rağmen, son zamanlarda Gyves [100] ve Fontas [9] birbirini tutan gözlemler sundular. Sonraki çalışmalardan plastikleştirici olarak TBEP (tri-n-butoksi etil fosfat) konsantrasyonunun Cu (II)'nin geçirgenliğindeki etkisinde benzer yöndeki eğriler Sugiura [99] tarafından rapor edilmiştir. Yazarların plastikleştirici konsantrasyonu optimum noktayı aştığında Cu (II)'in geçirgenliği azalır tahmini; Cu (II)'in geçişine uygun olmayan viskozite artışına bağlıdır [100]. Bu açıklama gerçekteki anti-plastikleştirici aralığının ötesinde genellikle plastikleştirici ilavesi daha düşük viskoz ortam ve düşük Tg'ye sebep olması gerçeğiyle çelişir.



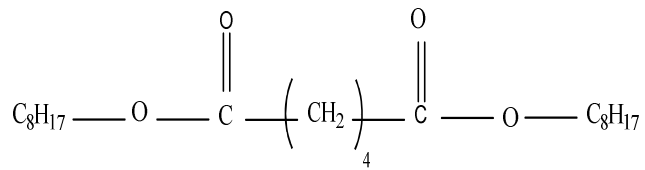
2-nitrofenil oktileter (2-NPOE)



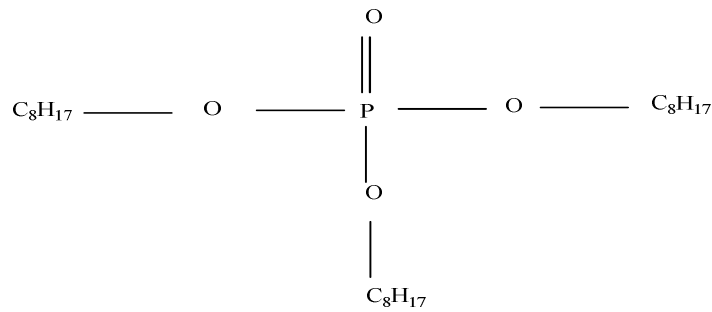
dioktil ftalat (DOP)



polioksietilen n-alkil eterler (POEs)



bis (2-etilheksil) adipat (DOA)



tris-(2-etilheksil) fosfat (T2EHP)

Şekil 2.8. PIM'lerde kullanılan bazı plastikleştiricilerin kimyasal yapıları [1].

Tablo 2.4. Literatürdeki polimerik membran çalışmaları

Destek	Plastikleştirici	Ekstraktant veya Taşıyıcı	Ayrılan İyon	Yayın Yılı	Yayımlanan Dergi	Referans
CTA	2-nitrofeniloktiller (NPOE)	5-(4-fenoksifenil)-6H-1,3,4- tiyadiazin - 2-amin (FFAT)	Cr (VI)	2011	Journal of Membrane Science	31
PVC, CTA	2-nitrofenil oktil eter (NPOE)	kaliks[4]aren	Cd (II), Hg (II), Pb (II)	2008	Journal of Membrane Science	32
CTA	o-nitrofenil pentil veya oktil eterler	sym-(alkyl)dibenzo-16-crown-5- oksiasetik asit, tri-n-oktilamin (TOA) veya tri-n-oktilfosfin oksit (TOPO)	Cr (VI) ve Cr (III)	2000	Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry	51
CTA	o-nitrofenil pentil eter	tri-n-oktilamin	Cr (VI), Cd (II), Zn (II), Fe (III)	2002	Water Research	55
CTA	NOE	-	Ag, Cd <sup>+2</sup> , Zn <sup>+2</sup> , Co <sup>+2</sup> , Ni <sup>+2</sup> , Pb <sup>+2</sup> ve Cu <sup>+2</sup>	1998	Analytica Chimica Acta	80
hidrofobik_ - cyclodextrin (-CD), CTA	ONPPE	Makrosiklik iyon taşıyıcılar	Cu (II), Co (II), Ni (II) ve Zn (II)	2005	Separation and Purification Technology	84
CTA	2-nitrofenil oktil eter (NPOE) veya tris(2-butoksietil) fosfat (TBEP)	kalikscrown-6	sezyum	2000	Talanta	90
CTA	tri-n-butil fosfat(TBP) or 2-nitrofeniloktiller (NPOE)	Cyanex-301 veya Cyanex-301/2,2-bipiridil sinerjik karışımı	Am <sup>+3</sup>	2011	Journal of Hazardous Materials	93
CTA	tri(2-butoksietil)fosfat(TBEP)	bis(2etilheksil)fosforik asit (D2EHPA)	In (III)	2011	Journal of Membrane Science	97
CTA	2-nitrofeniloktil eter (NPOE)	trioktilfosfin oksit (TOPO)	Uranyum (VI), molibden (VI)	2010	Comptes Rendus Chimie	101
PVC	-	bis-(2-etilheksil) fosfat (D2EHPA)	Pb (II)	2011	Chemical Engineering Journal	102
CTA	2-nitrofeniloktiller (2-NPOE)	Cyanex 272 (bis(2,4,4-trimetil pentil) fosforik asit)	Zn (II)	2011	Desalination	103
PVC	triheksil(tetradecyl) fosfonyum klorid (Cyphos IL 101)	-	Zn (II)	2011	Monatsh Chem	104
PVC	-	bis-(2-etilheksil)-fosforik asit (D2EHPA)	Pb (II)	2011	Journal of Membrane Science	105
CTA	2-NPOE	D2EHPA	-	2011	Separation and Purification Technology	106

Tablo 2.4. Literatürdeki polimerik membran çalışmaları (Devamı)

Destek	Plastikleştirici	Ekstraktant veya Taşıyıcı	Ayrılan İyon	Yayın Yılı	Yayınlanan Dergi	Referans
PVC	dioktitalat (DOP)	di(2-etilhekzil) fosforik asit (D2EHPA)	Zn (II)	2011	Talanta	107
CTA	2-Nitrofenil oktil eter (NPOE)	Aliquat 336	As	2011	Journal of Membrane Science	108
CTA	o-nitrofenil oktil eter	Aliquat 336	Lipofilik Anyonlar	2011	Anal. Chem.	109
PVC	-	Aliquat 336	Cl <sup>-</sup> , NO <sup>-3</sup> , SO <sup>-2</sup>	2012	Separation and Purification Technology	110
PVDF	1-alkil-3-metilimidazolium hekzafluorofosfat or tetrafluoroborat	Fosforyum IL trihekzil(tetradesil)fosfonyum bis(2,4,4 trimetilpentil)fosfonat (Cyphos IL 104)	Cr (VI)	2011	Journal of Membrane Science	111
PVC	1-tetradecanol	Aliquat 336	Zn (II)	2011	Journal of Membrane Science	112
PVC	2-nitrofenil,oktil eter, 1-hekzanol, 1-octanol, 1-decanol, 1-dodecanol, veya 1-tetradecanol	Aliquat 336	Au (III)	2010	Journal of Membrane Science	113
CTA	Aliquat 336	2-etilhekzil fosforik asit (D2EHPA)	Cr (VI)	2010	Desalination	114
CTA/PVC	ONPOE	Aliquat 336	Cr (VI)	2010	Desalination	115
CA	-	kaliks[4]resorcinarenes	Pb (II)	2010	Materials Science and Engineering C	116
PVC	NPOE	Capriquat	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , NO <sup>-3</sup> , ClO <sup>-4</sup>	2010	Journal of Membrane Science	117
CTA	o-NPOE	İmidazol azothiacrown türevleri	Zn <sup>+2</sup> , Cd <sup>+2</sup> , Pb <sup>+2</sup>	2009	Journal of Membrane Science	118
CTA	NPOE	di-benzo-18-crown-6 (DB18C6), di-benzo-21-crown-7 (DB21C7) and di-tert-butylbenzo-18-crown-6 (DTBB18C6)	Cs	2009	Journal of Hazardous Materials	119
CTA	dioktil ftalat (DOP)	Aliquat-336	Au	2009	Journal of Colloid and Interface Science	120

Tablo 2.4. Literatürdeki polimerik membran çalışmaları (Devamı)

Destek	Plastikleştirici	Ekstraktant veya Taşıyıcı	Ayrılan İyon	Yayın Yılı	Yayımlanan Dergi	Referans
CTA	2-nitrofenil octanoat (2-NPOT)	kaliks[4]resorcinarenes türevleri	Zn (II), Cd (II), Pb (II)	2009	Separation and Purification Technology	121
CTA, PVC, karboksilatlı PVC	-	Aliquat 336, Cyanex 272, Cyanex 923, di-(2-etilhekzil) Fosforik asit (D2EHPA), P50 Oksim, tri-butil fosfat (TBP), tri-izo-oktilamin (TiOA), tris-(2-etilhekzil) amin (TEHA), tri-n-oktil fosfin oksit(TOPO)	-	2009	Desalination	122
CTA	o-nitrofenil oktil eter (NPOE)	Aliquat 336	Cd	2008	Journal of Membrane Science	123
CTA	tri(2-butoksietil)fosfat (TBEP), 2-nitrofeniloktileter(NPOE)	bis(2,4,4- trimetilpentil)fosfonik asit (CYANEX 272)	İndiyum (III)	2008	Journal of Membrane Science	124
CTA	diocil ftalat(DOP), o-nitrofenil oktil eter (ONPPE), bis(2-etilhekzil adipate (DOA), and tri (2-etilhekzil) fosfat (TOF)	di-2-etilhekzilfosforik asit (D2EHPA)	Zn (II), Cd(II), Pb(II)	2007	Separation and Purification Technology	125
CTA	o-nitrofenil pentil eter (ONPPE)	tri-n-oktilamin (TOA) and triizooktilamin (TIOA)	Bakır (II),kobalt (II) ve nikel (II)	2007	Separation and Purification Technology	126
PVC, CTA	1-dodecanol	Aliquat 336	Au	2011	Journal of Membrane Science	127
CTA	2-nitrofenil oktileter (NPOE)	t-DAPA	Bakır (II)	2007	Talanta	128
CTA	o-nitrofenilpentil eter (o-NPPE), o-nitrofenil oktil eter (o-NPOE), veya bis(2-etilhekzil) adipate(DOA)	azocrown eter	Zn (II), Cd (II), Pb (II)	2007	Desalination	129
CTA	o-nitrofenil pentil eter	Tri-n-oktilamin	Krom (VI)	2007	Ind. Eng. Chem. Res.	130
CTA	NPOE	Aliquat-336	$\Gamma/\text{BrO}_3^-$ , $\Gamma/\text{Br}^-$ , $\Gamma/\text{NO}_3^-$ , $\Gamma/\text{NO}_2^-$ , $\Gamma/\text{SCN}^-$ ve $\Gamma/\text{ClO}_4^-$	2007	Journal of Membrane Science	131
CTA	o-nitrofenil pentil eter (o-NPPE), o-nitrofenil oktil eter (o-NPOE), ve bis(2- etilhekzil)adipate (DOA)	kaliks[4]-taç-6 türevleri	Zn (II), Cd (II) ve Pb (II)	2007	Separation and Purification Technology	132
CTA	o-nitrofenil pentil eter	DEHPA, Cyanex 301, ve Cyanex 302	Pb (II), Zn (II), Cd (II)	2006	Desalination	133

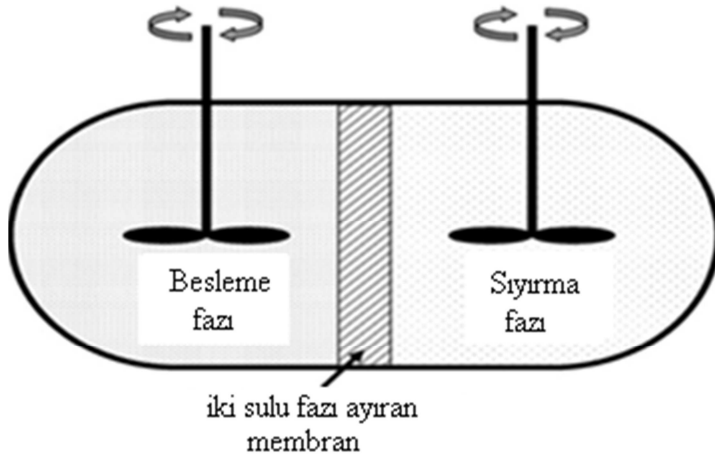
Tablo 2.4. Literatürdeki polimerik membran çalışmaları (Devamı)

Destek	Plastikleştirici	Ekstraktant veya Taşıyıcı	Ayrılan İyon	Yayın Yılı	Yayınlanan Dergi	Referans
CTA	tris(2- <i>n</i> -butoksi etil) fosfat (TBEP)	LIX 84-I, LIX 984 veya LIX 54-100	Bakır (II)	2006	Materials Science and Engineering	134
CTA	2-nitrofenil <i>n</i> -oktil eter (NPOE)	<i>N,N,N,N</i> -tetraoktil-3-oksapentandiamid (TODGA)	Sezyum (III)	2006	Journal of Membrane Science	135
CTA	2-nitrofenil <i>n</i> -oktil eter (NPOE)	thiocaprolactam	Au (III), Cu (II), Hg (II)	2006	Separation and Purification Technology	136
CTA	tris(2- <i>n</i> butoksietil) fosfat	LIX 84-I	Cu (II), Zn (II), Fe (III)	2006	Journal of Membrane Science	137
CTA	bis-(2-etilheksil)-fosforik asit (D2EHPA)	tris-(2-butoksietil) fosfat(TBEP)	Kurşun (II)	2005	Journal of Membrane Science	138
CTA,(CAP), sellüloz asetat butirat (CAB),sellul oztributirat (CTB)	NOE	bis- <i>tert</i> -butilsikloheksano-18-crown-6	K <sup>+</sup>	2004	Journal of Membrane Science	139
CTA	2-nitrofenil oktil eter	Tridodecylmetilamonyum klorit (TDMA-C) ve Aliquat 336, TOMA-C, TOMA-DHP and TDMA-DHP	sakkarit	2001	Journal of Membrane Science	140
-	-	-	-	1999	Journal of Membrane Science	141
CTA	NOE	Taç eter	Kurşun, Stronsiyum	1997	Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry	142

CTA: Sellüloz triasetat; PVC: Polivinil klorür; PVDF: Poli viniliden florür; NPOE: 2-nitrofenil oktil eter; ONPPE: 2-nitrofenil pentil eter; PTFE: Politetrafloroeten; PP: Polipropilen; TBEP: tris(2-butoksietil) fosfat; TBP: tri-*n*-butil fosfat; TBPO: Tri-*n*-bütilfosfin oksit; TOPO: Tri-*n*-oktil fosfin oksit; TIOA: Triisooktilamin; TOA: Tri-*n*-oktilamin; DNNS: 3,7-dinonil-naftalen-1-sülfonik asit; D2EHPA: Di(2-etilheksil) fosforik asit; CYANEX 272: Di(2,4,4-trimetilpentil) fosfinik asit; CYANEX 301: Di(2,4,4-trimetilpentil) ditiyofosfinik asit; CYANEX 302: Di(2,4,4-trimetilpentil) monotiyofosfinik asit

### BÖLÜM 3. PİM İLE EKSTRAKSİYON VE TAŞINIM

Bugüne kadar, PİM' lerle ilgili çalışmalar laboratuvar ölçekli gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon çalışmaları için, PİM' in hedef türlerin çözelti içerisinde olduğu ve analiz için çeşitli zaman aralıklarında çözülden numunelerin alındığı deneyler gerçekleştirilmiştir. Tipik bir SLM deneyinde kullanılan benzer bir tasarıma sahip iki bölmeli taşınım hücresinde de bazı ekstraksiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. PİM' lerdeki taşınım süreci temel olarak kendilerini ayıran membranlar aracılığıyla bu iki bölme arasındaki iyonik türün değişimini içerir. Bütün taşınım süreci taşıyıcı türlerinin tamamı için oldukça benzerdir. Hedef çözünenin taşınımını besleme ve sıyırma bölmelerindeki uygun iyonik bileşimle gerçekleştirilebilir. Ancak, yer alan farklı kompleks oluşturma mekanizmaları nedeniyle, hem besleme hem de sıyırma fazlarda her bir taşıyıcının türüyle alakalı olarak taşınım özellikleri ve iyonik bileşik seçimleri birbirinden ciddi ölçüde farklıdır [1].



Şekil 3.1. PİM veya SLM deneylerinin tipik gösterimi [1]



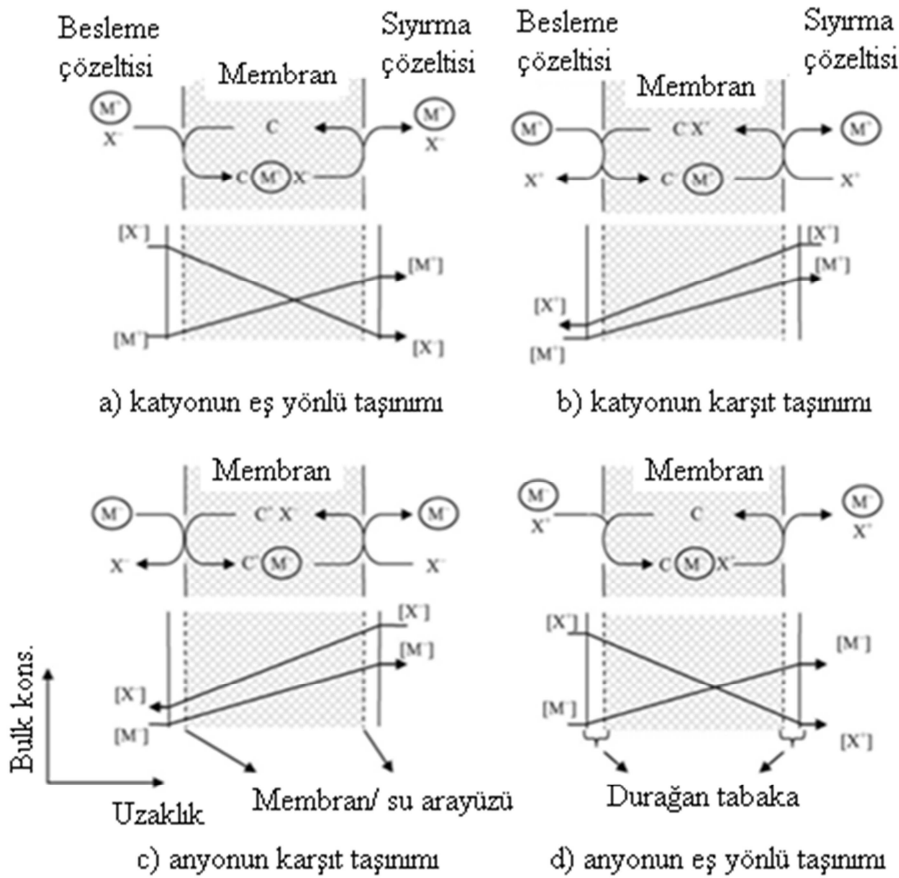
### 3.1. Taşınım Mekanizmaları

#### 3.1.1. Arayüzey taşınım mekanizmaları

Şekil 3.1’de görüldüğü gibi hem SLM’ ler hem de PIM’ ler birbirlerini ayıran membranlar vasıtasıyla hedef çözünenin, bir sıvı çözeltilen diğerine seçici taşınımını içerir [2]. Burada toplam taşınım, iki arayüz boyunca hedef çözünenin taşınımını ve membran boyunca difüzyonu olmak üzere iki süreçten meydana gelmektedir. İlk süreç membranların her iki türü için de benzerdir. Çünkü PIM’ ler bileşim ve morfolojik açıdan SLM’ lerden ayırt edici biçimde farklıdır. Membran fazı içerisindeki kütle difüzyon mekanizmaları ciddi farklılık gösterebilir. Sonuç olarak, SLM ve PIM’ lerin genel taşınım mekanizmaları benzer değildir.

PIM’ lerde besleme çözeltileninden sıyırma çözeltilisine hedef çözünenin taşınımını karakterize eden en önemli üç adım Şekil 3.2’de verilmiştir. Bu şekiller ayırma sürecinin nihai evrelerinde meydana gelecek yukarı yönlü metal taşınımını tasvir etmektedir. İlk adımda, hedef çözünen durağan tabakada yayıldıktan sonra, taşıyıcı molekülüyle değiştirilen bir kompleks oluşturmak için arayüzde taşıyıcıyla reaksiyona girer. İkinci aşamada, kompleks sıyırma çözeltilisine doğru membran boyunca yayılır. Son olarak, membran/sıyırma çözeltilisi arayüzünde kompleks ayrılır ve hedef çözünen sıyırma çözeltilisine salınır. Bu durum, temel olarak besleme çözeltili/membran arayüzünde meydana gelen sürecin tersidir. Şekil 3.2 literatürde bulunan birçok PIM sistemini temsil ederken, sıvı fazda meydana gelen türleşme süreci hakkında herhangi bir bilgi sunmamaktadır. Sonuç olarak sıvı faz metal iyon konsantrasyonu, bu metal iyonunu içeren tüm kimyasal türlerin toplam konsantrasyonunu içerir.

Membranın organik fazı ve sıvı çözeltili  $K_p^s$  (üst simge ‘s’ besleme çözeltilisini temsil etmektedir) arasındaki hedef çözünen/taşıyıcı kompleksinin dağılım oranı (genellikle  $K_p$  olarak ifade edilmektedir) ekstraksiyon sürecinin kolaylaştırılması için mümkün olan en yüksek seviyede olmalıdır. Aksine, sıyırmadaki  $K_p^r$  (üst simge ‘r’ sıyırma çözeltilisini temsil etmektedir) membran fazından hedef çözünenin geri ekstraksiyonunun kolaylaştırılması için yeterince düşük olmalıdır.



Şekil 3.2. PIM ile pozitif veya negatif yüklü türlerin çiftli taşınım şeması [1]

Dolayısıyla, membran fazı içerisinde, besleme çözeltisindeki hedef çözünenin toplam analitik konsantrasyonu, sıyırma çözeltisine kıyasla çok düşük olmasına rağmen, membran boyunca taşınımı için itici kuvvet, hedef çözünen/taşıyıcı kompleksinin ya da iyon çiftinin konsantrasyon farkıdır. Uygulamada, söz konusu besleme ve sıyırma çözeltileri arasındaki  $K_p$  farkı bu çözeltilerin uygun bir kimyasal bileşimi ile sağlanabilir. Örneğin, membrandan hedef iyonun sıyırılması için genellikle güçlü bir kompleks oluşturucu reaktif kullanılır. Bu arayüz taşınım mekanizmasını destekler nitelikte gözlemlerin yer aldığı başka çalışmalara Bloch ve ark. [74] ve Matsuoka ve ark. [76] tarafından yapılan çalışmalar örnek olarak verilebilir. İlk yazarlar geçirgen akışın  $K_p^s \cdot C_i^s = K_p^r \cdot C_i^r$  (burada  $C_i$  sulu çözelti içerisindeki hedef çözünenin konsantrasyonu) olana kadar, diğer bir ifadeyle membran içerisindeki konsantrasyon farkı ortadan kaybolana kadar devam ettiğini savunmuşlardır. Bu bulgu CTA/TPB membran aracılığıyla uranil iyon taşınımını inceleyen ve sırasıyla 1 M  $\text{NaNO}_3$  ve 1 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  içeren besleme ve sıyırma çözeltileri arasında  $K_p^s / K_p^r$  oranı bulan diğer

yazarların çalışmasıyla örtüşmektedir. Sonuç olarak, uranil iyonunun neredeyse eksiksiz bir yukarı yönlü taşınımı bu sistemle gözlenmiştir.

Yukarı yönlü taşınım olayına yönelik başka bir itici güç membran boyunca çiftli iyon potansiyel taşınım farkıdır. Tipik bir PIM sürecinde, hedef çözünenin elektronörlüğünün sağlanması için bu iyonla birlikte taşınır. Bu olay hedef çözünenle alakalı çiftli taşınım yönüne bağlı olarak, taşınımı engelleyecek (şekil 3.2b ve c) ya da birlikte taşınım yapabilecek (Şekil 3.2a ve d) çiftli taşınım olayı olarak bilinmektedir. Buna yönelik tipik örnekler asidik ya da şelatlayıcı taşıyıcılar kullanan PIM sistemleri incelenince rastlanabilir [61,65,138]. Böyle durumlarda, çözelti pH'ının ayarlanmasıyla korunan potansiyel proton farkı membran içerisindeki metal katyonun yukarı yönlü taşınımı için itici güç olarak görülebilir. Aslında, asidik ya da şelatlayıcı taşıyıcıların kullanımını ele alan çalışmalar besleme ve sıyırma çözeltileri arasında geçirgenlik ve pH farklılığına dair karakteristik bir ilişki olduğunu ortaya koymuşlardır [61,65,137]. Ancak, hedef çözünenin sıvı çözelti ve membran fazı arasındaki dağılım oranının çözelti pH'ı ile ilişkili olduğunun belirtilmesi gereklidir. Çeşitli pH değerlerindeki  $K_p$  değerleri genellikle PIM literatüründe yer almamaktadır. Solvent ekstraksiyonunda asidik ve şelatlama ekstraktantlarıyla alakalı dağılım oranlarının pH'a ciddi oranda bağlı olduğu bilinmektedir.

Uygulamada, yukarıda tanımlanan bu iki itici güç birbirinden ayırt edilememektedir. Bu durum kısmen membranın her iki tarafında ve membranın içerisinde yer alan komplekslerin çeşitliliğinden kaynaklanmaktadır. Genellikle kompleks bir arayüzel taşınım sisteminin bütünleyici parçalarıdır. Biri, membran boyunca dağılım oranı ( $K_p$ ) farkına, diğeri de membran boyunca çift taraflı iyonun potansiyel farkına vurgu yapmaktadır. Muhtemelen TBP gibi solvent taşıyıcıları kullanarak arayüzey taşınım sürecinin tanımlanmasında ilkinin kullanılması daha uygun olacaktır. İkincisi polimer matrisi diğeri bir ifadeyle, bazik, asidik ya da şelatlayıcı taşıyıcılarla hazırlanan PIM'ler içerisindeki sabit yüklü grupları taşıyan membranlarla ilgili daha uygun bir tanım sunmaktadır.

### 3.1.2. Bulk taşınım mekanizmaları

Besleme fazdan sıyırma faza membran boyunca kolaylaştırılmış taşınım iki çözelti-membran arayüzü boyunca gerçekleşen taşınım ek olarak bulk (kütlesel) membran boyunca gerçekleşen taşıyıcı/hedef kompleksi difüzyonunu da içerir [2,143,144]. Bulk (kütlesel) sıvı membranının varlığında, membran içerisinde serbest bir biçimde dolaşabildiği varsayılan taşıyıcı, mekik görevi görür [144]. Ancak, kolaylaştırılmış taşınım, iyon değişiminde ya da reaktif fonksiyonel grubunun (ya da taşıyıcının) polimerik omurga yapısına kovalent bağla bağlandığı diğer membran türlerinde meydana gelebilir [57]. Bu durumda, taşıyıcı mobilize olur ve hedef çözünenin bulk difüzyonunun bir reaktif alandan diğerine ardışık yer değiştirilmesiyle gerçekleştirildiği varsayılır [144,145]. Tipik bir PIM için, taşıyıcı destek polimere kovalent bağla bağlı olmasa da, membran esas olarak yarı katı homojen bir ince filmidir ve gerçek bir sıvı faz değildir [146]. Çünkü, taşıyıcılar genellikle büyük hacimlidir (Şekil 3.2 ve Tablo 4), PIM'lerdeki mobiliteleri SLM' lere kıyasla çok kısıtlıdır. Sonuç olarak, gerçek mekanizmalar hala literatürde tartışmalar oluştursa da, PIM'lerdeki bulk (kütlesel) difüzyon süreçlerinin SLM' lere kıyasla ve diğer sıvı membran türlerinden farklı olduğu düşünülmektedir [144,145].

Öncü bir çalışmada, Cussler ve ark. [145] taşıyıcının mobilitelerinin kısıtlandığı bir katı membran içerisinde kolaylaştırılmış taşınım sürecini tanımlamak için “zincirli taşıyıcı” teorisini öne sürmüştür. Yazarlar mobil taşıyıcı difüzyonunu ve zincirli taşıyıcı mekanizmalarının karşılaştırılmasına yönelik bir matematiksel model geliştirmişlerdir.

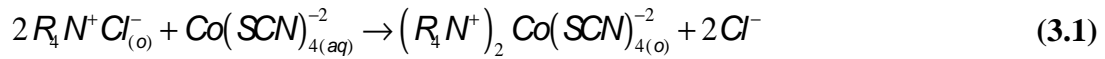
Genel taşınım süreci Fickian difüzyon modelini izlemektedir. Bu modele benzeyen taşıyıcı difüzyon mekanizması ve sabit alanlı atlama mekanizması olmak üzere iki mekanizma vardır. Taşıyıcı difüzyon mekanizması kompleks oluşumunun ve ayrılmanın yalnızca çözelti/membran arayüzünde meydana geldiğini varsayar. Sabit alanlı atlama mekanizması ise, hacimsel membran taşınımının bir parçası olarak taşıyıcı ve hedef çözünen arasında kompleks oluşturma reaksiyonunu kapsamaktadır. Yine de, kompleks oluşturma termodinamiğine ek olarak, PIM'lerde hem geçirgenlik hem de seçiciliği etkileyen çok önemli bir faktör olabilen gerçek

hacimsel taşınım mekanizması bilgisinin önemine vurgu yapmaktadır. Buna rağmen, PIM literatüründe bu önermeyi destekleyecek deney sonuçları yetersiz kalmaktadır. Yine de, taşıyıcı konsantrasyonunda artış meydana gelmesi bazı yazarlar tarafından belirtildiği gibi [13,50,147], nihai olarak difüzyon sürecinin özelliğini etkileyebilecek membran morfoloji değişimine yol açabilir. Aslında, taşıyıcı destek polimere kovalent bağ ile bağlı olmadığından, gerçek difüzyonun mobil taşıyıcı difüzyonu ve sabit alan atlaması arasında aracı olduğu varsayılabilir.

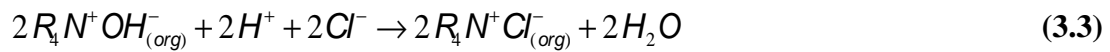
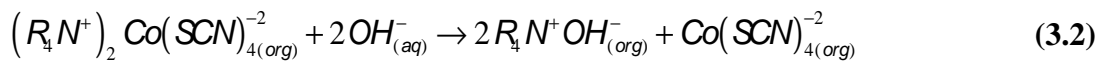
### 3.2. Aliquat 336 Ekstraktantı İle Kobaltın Transfer Mekanizması

Bir kuaterner amin olan Aliquat 336 ekstraktantı ile kobaltın solvent ekstraksiyon kimyası çok iyi bilindiğinden sıvı membranlarla permeabilite çalışmaları için kobalt ve nikelin taşınım prosesi seçilmiştir.

Bu ekstraksiyon sisteminde, besleme-membran arayüzeyinde kobalt reaksiyonu denklem 3.1’de verilmiştir.



Sıyırma - membran arayüzeyinde kobalt reaksiyonu denklem 3.2 ve 3.3’ de verilmiştir.



Besleme ve membran arayüzeyinde meydana gelen ekstraksiyon denge sabiti:

$$K_{ex} = \frac{\left[ (R_4N^+)_2 Co(SCN)_{4(org)}^{-2} \right] \cdot [Cl^-]^2}{\left[ R_4N^+ Cl_{(org)}^- \right]^2 \cdot \left[ Co(SCN)_{4(aq)}^{-2} \right]} \quad (3.4)$$

Bu reaksiyona ait ekstraksiyon denge sabiti ( $K_{ex}$ ) ile dağılım katsayısı ( $K_d$ ) sırasıyla denklem (3.4) ve (3.5) ile verilmektedir :

$$K_d = \frac{\left[ (R_4N^+)_2 Co(SCN)_4 \right]_{(org)}}{\left[ Co(SCN)_4 \right]_{(aq)}} \quad (3.5)$$

Denklem (3.1)-(3.4)'deki (o) ve (aq) indisleri sırasıyla organik ve sulu fazları göstermektedir.  $R_4N^+Cl^-$  ekstraktant olan bir kuaterner amin olan Aliquat 336 ifade etmektedir. Bununla birlikte ekstraksiyon reaksiyonu (denklem (3.1) ile sıyırma reaksiyonu (denklem 3.2 ve 3.3) membran-sıyırma çözeltili ara yüzeyinde aynı anda meydana gelmektedir.

Sıvı membranların seçiciliğini incelemek için ayırma faktörü ( $\alpha$ ) tanımlanmıştır. İki metal iyonuna ait ayırma faktörü denklem (3.6) ile verilmektedir [18]:

$$\alpha = \frac{\left( \frac{C_{Co}}{C_{Ni}} \right)_{sıyırma}}{\left( \frac{C_{Co}}{C_{Ni}} \right)_{besleme,0}} \quad (3.6)$$

Burada  $C_{Co}$  ve  $C_{Ni}$  başlangıçtaki besleme çözeltilisindeki veya sıyırma çözeltilisindeki Co ve Ni konsantrasyonlarını göstermektedir.

### 3.3. Matematiksel Modelleme

Matematiksel modelleme, ilgili fizikokimyasal ve taşınım süreçlerinin derinlemesine anlaşılabilmesi için bu süreçlerin termodinamik ve kinetik sabitlerini belirlerken bir yandan da karşılıklı membran ayırma sistemlerini (örneğin membran ve çözeltili bileşimi ve sistem boyutları) optimize eden son derece önemli bir araçtır [1].

Matematiksel modellemede aşağıdaki 6 varsayım dikkate alınır.

- a-) Arayüz ve bulk faz reaksiyonları, üzerinde çalışılan sistemdeki kimyasal dengeleri ani olarak meydana getirmede, oldukça hızlıdır.
- b) Membran fazdaki metal konsantrasyonu membran içerisinde bulunan taşıyıcı konsantrasyonuna karşı ihmal edilebilir ve böylece membran içerisinde sabit bağımsız taşıyıcı konsantrasyonları oluşur.
- c) Membran/sıyırma faz arayüzünde metal taşıyıcı kompleks konsantrasyonu membran/besleme faz arayüzünde bulunan konsantrasyonuna karşı ihmal edilebilir. Bu varsayım sıyırma faz içerisindeki metal konsantrasyonu sanal olarak sıfırda kaldığında geçerlidir.
- d) Membran içindeki kütle taşınımı yalnızca Fick difüzyonunun sonucudur ve metal taşıyıcı kompleksin konsantrasyon farkı lineerdir.
- e) Membran/besleme faz arayüzündeki sulu durgun tabakadaki difüzyon, membrandan geçen metal-taşıyıcı kompleksinin difüzyonundan daha hızlıdır ya da lineer bir konsantrasyon farkı ile karakterizedir.
- f) Hem besleme hem de sıyırma fazları ideal ölçüde karışmıştır [1].

b ve f deki varsayımlara göre, besleme fazdaki metal iyonun tükenmesi, başlangıç konumunda (3.8) denklem (3.7) ile açıklanabilir. Membrandaki taşınım ise denklem (3.9) ile açıklanabilir.

$$A J_s = -V_s \frac{d[M]_s}{dt} \quad (3.7)$$

$$[M]_s = [M]_s^0 \quad t = 0 \quad (3.8)$$

$$J_s = P_s [M]_s \quad (3.9)$$

A = membran alanı,

V = faz hacmi

t = zaman,

J = akı

[M] ile  $[M]^0$ : besleme faz içerisindeki metal iyonlarının geçiş ve başlangıç konsantrasyonları

P : PIM taşınım etkinliğini karakterize etmede kullanılabilir katyon geçirgenlik katsayısıdır.

s : besleme fazını gösterir.

Denklem (3.7) ve (3.9)'in eş zamanlı çözümü aşağıdaki verilir:

$$\ln\left(\frac{[M]_s}{[M]^0}\right) = -\left(\frac{A}{V_s}\right) \cdot P_s \cdot t \quad (3.10)$$

$$P_s = \left(\frac{D}{\delta}\right) \cdot K_p \quad (3.11)$$

D : difüzyon katsayısı

$\delta$  : membran kalınlığı

$K_p$  : hedef çözünen/taşıyıcı kompleksinin dağılım oranı

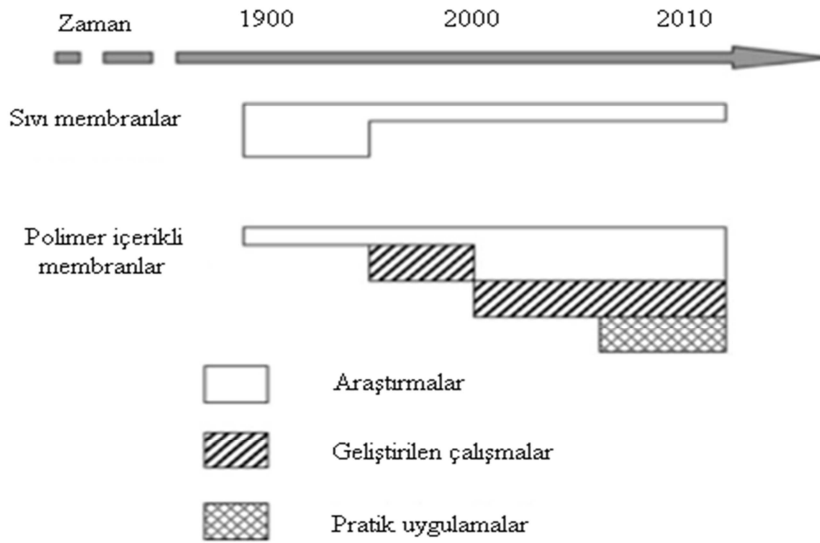
### 3.4. PIM Araştırmalarının Geleceği

Çeşitli yazarlar tarafından gözlemlenen taşınım olayları inceleyerek ve bunları membran özellikleriyle ilişkilerinden PIM'lerin taşınım oranı, seçiciliği ve stabilitesine etki eden faktörlerin daha derinden anlaşılması sağlanmıştır. PIM'lerin performansını etkileyen faktörler (1) membran bileşimi, (2) destek polimerler, taşıyıcılar ve plastikleştiricilerin özellikleri, (3) membran morfolojisi ve (4) besleme ve sıyırma fazları oluşturan sulu çözeltilerin kimyasıdır. Bu faktörler arasında karmaşık bir ilişki olduğu saptanmıştır.

Membran meydana getiren üç önemli bileşen olan destek polimer, taşıyıcı ve plastikleştiriciyle membran bileşiminde dengenin sağlanmalıdır. Taşıyıcı, PIM'lerdeki hedef çözünenin taşınımı için gerekliyken, çok yüksek taşıyıcı miktarı bazen de taşıyıcı kümelenmesi, başka durumlarda da sızıntıyla sonuçlanabilir. Ayrıca, çok yüksek plastikleştirici miktarı, membrandan çıkmasına yol açabilir ancak yetersiz oranda plastikleştirici de çok düşük geçirgenliğe sebebiyet verebilir.



Destek polimerlerin genellikle membran stabilitesi sağlanması açısından diğer bileşenlere yalnızca mekanik destek sağladığı düşünülmektedir. Ancak bu araştırma polimerlerin hacimsel özelliklerinin hedef çözünenlerin taşınımını etkileyen önemli faktörler olabileceğini göstermiştir. Böylelikle, PIM için optimum bir bileşim bir membranın her bir bileşeninin fizikokimyasal özelliklerine ve aynı zamanda uyumluluklarına çok güçlü bir şekilde bağlıdır. Günümüzde, PIM bileşeni sıklıkla % 40 (w/w) destek polimer, % 40 (w/w) taşıyıcı ve % 20 (w/w) plastikleştirici olarak görülmektedir ancak araştırmacıların tamamı bu bileşimi kullanmamıştır. Ayrıca, bu bileşimin tüm durumlarda en iyi PIM performansı sağlamayabileceğine dair bazı kanıtlar mevcuttur. Bu etkilerin incelenmesi ve verilen bileşen dizilerinin optimum bileşimin tahmininde kullanılacak bir model geliştirmek için gelecek PIM çalışmalarında ciddi çabalar sarf edilmesi beklenilebilir. Bugüne kadar PIM'lerde önemli sayıda taşıyıcı incelenmiş olmasına rağmen, piyasada mevcut taşıyıcılara çok fazla odaklanılmadığı görülmektedir.



Şekil 3.3. PIM'lerin ve sıvı membranların tarihsel gelişimi ve geleceği [144]

Bu incelemede görüldüğü gibi, söz konusu taşıyıcıları kullanan PIM araştırma sayısı kısıtlıdır. Dahası, bugüne kadar plastikleştiricilerle ilgili çok az sayıda çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu plastikleştiricilerin büyük bir kısmı piyasada düşük maliyete sahip olmaları ya da endüstriyel uygulamalarından dolayı değil, ISE membranlardaki uygulamalarından dolayı tercih edilmiştir. Ayrıca CTA ve PVC'nin CTA hakimiyetiyle, bugüne kadar yapılan PIM çalışmalarının tamamında olmasa da

çoğunluğunda kullanılmış olması ilginçtir. Gelecekte yapılacak araştırmaların piyasada kullanılacak taşıyıcı, plastikleştirici ve destek polimerlerinin sayısını artırması beklenebilir.

PIM'lerin diğer sıvı membran türleri (örneğin SLM'ler) karşısında üstün stabilitesi, uygulama açısından yeterli geçirgenliği ve endüstriyel uygulamalarda PIM'lerin seçiciliği göz önünde bulundurulduğunda, Cussler [144] SLM'lerle ilgili yapılan temel araştırmalarda düşüş beklemektedir, yanı sıra da gelecekte PIM'lerle ilgili yapılan araştırmalara yönelik artan bir ilgi olacağını ve bunun sonucu olarak da, pratik uygulamaların ortaya çıkacağına dair tahminde bulunmuştur (Şekil 3.3). Aslında, PIM'lerle ilgili yayınlanan giderek artan makaleler göz önüne alındığında bu tahmin çoktan gerçeğe dönüşmeye başlamıştır. Ancak, yakın bir gelecekte PIM sistemlerinin geleneksel solvent ekstraksiyon sistemlerinin yerini alacağını düşünmüyoruz ancak biyoteknolojide amino asit ayırımı, gıda işleme teknolojisinde fruktoz zenginleştirme, elektronik hurda ve katalitik dönüştürücülerden değerli metallerin geri kazanımı ve kirli suların çevresel temizlenmesi gibi alanlarda önemli rollere sahip olacağını düşünmüyoruz.

## BÖLÜM 4. MEMBRAN KARAKTERİZASYONU

### 4.1. Membran Morfolojisi

PIM'lerin önemli özelliklerinden biri polimer matrisi içerisinde taşıyıcı dağılımının belirlediği membran materyallerinin mikro yapılarıdır. Bu yapı sonuç olarak membran taşınım verimliliğini etkiler. Bu konuya açıklık getirmek için birçok araştırma yapılmıştır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskopisi (AFM), çok çeşitli yüzey karakterizasyon tekniklerinden en sık kullanılanlarıdır. SEM ve AFM çalışmalarından elde edilen sonuçlar membran morfolojisinin üzerindeki polimerik bileşimin dikkate değer etkisini vurgular. SEM ve AFM çalışmalarının sonuçları birbiri ile uyum içindedir. PIM genellikle cam yüzey üzerine döküldüğü için, cam tarafındaki membran yüzeyinin morfolojisi havaya maruz kalan membran yüzeyinin morfolojisinden oldukça farklıdır. Wang ve ark [13] PVC/Alquat 336 membranın yüzey morfolojisini açıklarken, cam ara yüzeyinin daha yumuşak olduğunu belirtmişlerdir. Alquat 336 konsantrasyonun %50'den daha fazla olduğunda bu fark azalır.

Membran karakterizasyonu için kullanılan tekniklerden biri de FTIR spektrumudur. FTIR organik bileşiklerin tanımlanmasında kullanılır. Optik izomerler dışında bütün bileşiklerin IR spektrumu birbirinden farklıdır. IR bölgesi elektromanyetik spektrumun görünür bölgesi ile mikro dalga bölgesi arasında yer alır. Bu bölge  $4000-450\text{ cm}^{-1}$  dalga boyu arasındadır. Maddenin yapısında ve bileşiminde meydana gelen değişiklikler, bu bölgedeki absorpsiyon piklerinin büyük ölçüde yer değiştirmesine neden olur. Bundan dolayı, bu bölgede iki pikin çakışması, bu iki pikin aynı maddeye ait olduğuna göstermektedir. Ancak bir maddenin saf olup olmadığı hakkında bilgi elde edilmemektedir. Ayrıca madde miktarlarıyla orantılı olarak bantların yoğunluğu değişmekte ve bu özellikten kantitatif analizde yararlanılmaktadır [148].

## 4.2. Geçirgenlik

PIM' ler (polimer içerikli membranlar) aracılığıyla metal iyon taşınım oranı bu teknolojinin ticarileştirilmesini etkileyen belirleyici bir faktördür. Beklendiği üzere, bugüne kadar yapılmış PIM çalışmalarının birçoğu bu önemli parametreyi ele almıştır ancak çoğunlukla devamlı bir şekilde olmamıştır. Birçok durumda, PIM' ler için geçirgen akı SLM' lere kıyasla çok az düşüktür. Gerçek taşınım mekanizmaları çok farklı olsa da, hem PIM hem de SLM ile taşınım besleme ve sıyırma aşamalarındaki membran morfolojisi, membran bileşimi, çözelti kimyası ve sıcaklık gibi birçok faktörün etkisi altındadır. Çünkü PIM' in birçok yönü bu aşamada belirsiz kalmaktadır. Mevcut literatür verilerinin yorumlanması ve kıyaslanması var olan deneysel koşulların dikkatli bir biçimde incelenmesini gerektirecektir. Bu faktörlerin membran taşınım oranına olan etkisinin kapsamlı bir biçimde anlaşılması PIM' lerin tasarım ve yorumlanması için özel öneme sahiptir.

PIM' ler ve SLM' ler hem iç yapılarında hem de yüzey morfolojilerinde belirgin bir biçimde farklıdır. Çünkü SLM' ler taşıyıcı ve çözücüyle emdirilen gözenekli taşıyıcı katmandan oluşmaktadır. Metal iyonlar sıvı dolu mikro kanal ağı vasıtasıyla taşınabilir. Dolayısıyla, taşınım bu ağın karmaşıklığına bağlıdır ve mevcut yüzey alanı nedeniyle kısıtlanmaktadır. Aksine, PIM' ler gözeneksiz olarak düşünülebilir ve metal iyon taşınımının gerçekleşebileceği mikro kanal ağına dair yeterli kanıt bulunmamaktadır. Sonuç olarak, tüm membran taşınım için elverişlidir. PIM' lerdeki hedef çözünenlerin difüzyon katsayıları SLM' dekilerin bir ya da iki büyüklük sırası düşük olmasına rağmen, iki membran türü benzer ekstraksiyon koşullarında incelendiğinde, PIM' lere benzer [9,11,57] hatta daha yüksek difüzyon katsayı değerleri [3,149,150] olduğu bildirilmiştir. Çok daha ince bir membran hazırlanmasıyla daha iyi bir taşınım gerçekleştirileceği göz önünde bulundurulduğunda, PIM' ler çok rekabetçi taşınım oranları sunma potansiyeline sahiptir.

PIM' ler aracılığıyla taşınım membran morfolojisinden ciddi biçimde etkilenebilir. Bu morfolojinin PIM' lerdeki taşınım için olumlu olmadığı görülmüştür ve genellikle zayıf çözünen akıyla ilişkilendirilmiştir [7,8,10]. Membran yüzey pürüzlülüğü de

önemli morfolojik parametrelerden bir tanesidir. Wang ve ark., [13] PIM'lerin daha pürüzlü kısımları besleme çözeltisine maruz bırakıldığında metal iyon taşınımında düşük ancak fark edilebilir bir artışa yol açtığını bildirmişlerdir. Bu membran yüzey pürüzlülüğü ile metal iyon geçirgenliği arasında ilişkinin görüldüğü diğer çalışmalarla paraleldir [54,57]. Ancak yüzey pürüzlülüğündeki artışın plastikleştiricinin eklenmesiyle ilişkilendirilebilir olduğu ve dolayısıyla da membran yüzey pürüzlülüklerinin de membran bileşiğiyle ilişkili olabileceğinin farkına varılması gereklidir.

Çeşitli PIM çalışmalarından elde edilen sonuçlar hedef çözünen taşınım oranında membran bileşiğinin ciddi etkisi olduğunu göstermektedir. Ancak veriler oldukça dağınıktır ve membran bileşimde meydana gelen değişiklikleri takiben geçirgen akıdaki değişim ciddi ölçüde mevcut bileşenlerin özelliklerine bağlıdır. Daha önce belirtildiği gibi, maksimum taşınım oranının sağlandığı optimum plastikleştirici konsantrasyonu mevcuttur. Taşıyıcı konsantrasyonu için çeşitli makro halkalı taşıyıcılarla alakalı benzer gözlemler yapılmıştır [7,8,10,91] ve benzer olma sebebi yüksek hidrofobiklik ve kristalleşme kapasiteleridir.

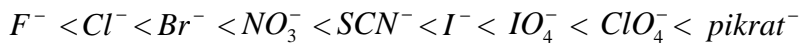
Aksine, başka araştırmacılar CTA bazlı membranlarda artan TOA [55], Lasalocid A [11] ve Aliquat 336 [9] konsantrasyonu ile geçirgen akıda artış olduğunu belirtmişlerdir. İlk iki durumda, geçirgen akı plato değerine ulaşmıştır ancak ikinci durumda geçirgen akıda doğrusal bir artış meydana gelmiştir. Başka bir çalışmada Kozłowski ve Walkowiak [54], 0,9 ila 1,45 M (plastikleştirici hacmine bağlı) arasındaki yüksek TOA konsantrasyonu içeren ve 2-NPPE ile plastikleştirilen CTA bazlı ve PVC bazlı membranları arasındaki taşınım verimliliğini karşılaştırmıştır. 0,9 M TOA'da, CTA bazlı membran PVC bazlı membrana göre daha yüksek bir geçirgen akı oluşturmuştur. Ancak, PVC bazlı membranın Cr (VI) geçirgen akı membrandaki TOA konsantrasyonu arttıkça CTA'ya göre çok daha yüksek bir oranda artış göstermiştir. Dolayısıyla, 1,45 M'lik bir TOA konsantrasyonunda, her iki membranın geçirgen akı da oldukça yakındır. Yazarlar bunu CTA ve PVC arasındaki hidrofobikliğe bağlamışlardır ve taşıyıcının yüksek konsantrasyonunun membran polimer matrisi içerisinde yüksek uyumluluk oranı için gerekli olduğunu savunmuşlardır. Bu sonuçlar bu konunun önemine ve karmaşıklığına vurgu

yapmaktadır ve gelecek yıllarda gerçekleştirilecek çalışmalar için önemli bir başlık olduğunu göstermektedir.

PIM sistemindeki itici kuvvet temel olarak ya metalik türün kendisi ya da çiftlenmiş taşınım iyonu olarak bilinen diğer türlerin membrandaki konsantrasyon farkıdır [6,54, 69, 78, 89,151].

Dolayısıyla, hem sıyırma hem de besleme çözeltilerin iyonik bileşimleri metal iyon taşınım sürecinin kontrol edilmesinde çok önemli bir role sahiptir. Kozłowski ve Walkowiak [54] plastikleştirici olarak TOA ve 2-NPPE içeren CTA bazlı membran boyunca Cr (VI) üzerinde kaynak çözelti pH'ının etkisini araştırmıştır. Cr (VI) geçirgen akısının besleme fazın pH'ı azaldıkça arttığını bulmuşlardır. Bu durumda, besleme ve sıyırma çözeltileri arasındaki pH farkı membran boyunca proton konsantrasyon farkı oluşturur ve dolayısıyla protonların membran vasıtasıyla taşınması her iki sulu fazda da elektronötrallitenin korunması için yukarı yönlü  $HCrO_4^-$  taşınımıyla sonuçlanır.

PIM sistemi içerisindeki itici kuvvet, membran organik fazındaki çiftlenmiş taşınım mobilitesinden etkilenmektedir [89]. Genel olarak, çiftlenmiş taşınım iyonlarının verimliliği aşağıdaki şekilde hidratlaştırılmış yarıçapların sırasına zıt olarak artar:



Bu taşınım deneylerinin benzer konsantrasyon farkı altında farklı çiftlenmiş taşınım iyonlarla gerçekleştirilen bazı çalışmalarla kanıtlanmıştır [6,89,151]. Bu çalışmalarda, hidratlı iyon enerjisi itici iyon olarak kullanıldıklarında hedef metal iyonun daha iyi taşındığı istikrarlı bir biçimde bildirilmiştir. İyonlar sulu çözeltiler içerisinde hidratlaştırılırlar ve membran fazı hidrofobik olduğundan dolayı, söz konusu hidratlı iyon taşınımının hidrasyon enerjisi ya da bağlanmış su moleküllerinin sayısına bağlı olarak kısıtlandığı düşünülmektedir [6]. Benzer şekilde Levitskaia ve ark.,[89] geçirgenliğin temel olarak hidratlı iyonun enerjisiyle alakalı olan besleme ve membran fazları arasında iyon parçalanması Gibbs enerjisine bağlı olarak tahmin

edilebilir olduğunu göstermiştir. Ancak, çiftlenmiş taşınım iyonlarının çoğunun kompleks oluşturucu araçlar olarak hareket ettiği vurgulanmalıdır. Dolayısıyla, bu taşınım, mevcut metalik türlerin genellikle konsantrasyona bağımlı olmasıyla daha da karmaşık hale gelmiştir [75].

Dahası, hedef metal iyonun taşınımı sulu faz içerisinde mevcut diğer iyonlarla arasındaki rekabetten etkilenebilir. Wionczyk ve ark. [56], temel bir taşıyıcı içeren ve 2-NPOE ile plastikleştirilen bir CTA bazlı membran içerisinde Cr (VI) üzerindeki besleme çözeltide  $H_2SO_4$  konsantrasyonunun etkisinin konveks parabolik bir ilişkiyle tanımlanabileceğini fark etmişlerdir. Bu bulgu daha önce Kozłowski ve Walkowiak [54] tarafından gerçekleştirilen gözlemlerle çelişmektedir çünkü itici güç aynı zamandan proton konsantrasyon farkıdır Ancak, Wionczyk ve arkadaşlarına [56] göre, sülfat iyonu taşınım için kromat iyonu ile rekabete girmiştir ve dolayısıyla Cr (VI) taşınımı yeterli düzeyde yüksek sülfat iyon konsantrasyonunda azalmaya başlamıştır.

### 4.3. Seçicilik

Seçicilik, bazı nedenlerle PIM'lerin uygulanması açısından şüphesiz önemli bir meseledir. Çevresel uygulamalarda, hedef metal iyonların konsantrasyonu oldukça düşük olabilir ve yüksek seçicilik etkili bir işlem için gereklidir. Hidrometalurji uygulamalarında, özellikle yüksek değerli belli bir metalin hammadde maliyetinin belirlenmesinde saflık kilit bir faktördür [51].

Solvent ekstraksiyon işleminde, metal iyonlar için seçicilik neredeyse tamamen eşdeğer metal komplekslerin lipofiliklik farkına bağlıdır. Dolayısıyla, seçicilik genellikle düşüktür ve seçiciliğin artırılması için çeşitli ekstraksiyon fazlarına ihtiyaç duyulur [153].

Bu esneklik yine de membran ekstraksiyon sistemlerinde mevcut değildir. SLM ve PIM literatüründe mevcut veriler membran ekstraksiyon sürecini bu olguyla alakalı olarak bugüne kadar yeterince çalışılmamış olmasına rağmen, solvent ekstraksiyonunda rastlanandan daha yüksek bir seçicilik sağlayabilir. Buradaki

tartışma ise, kullanılan taşıyıcılarla aynı kompleks oluşturma mekanizmalarını içeren metal iyonlara karşı seçicilikle sınırlıdır. Solvent ekstraksiyonu ve PIM' ler ve ayırma için kullanılan diğer sıvı membranlar arasındaki iki temel farklılıktan bahsedilmesi önemlidir [61,75].

İlk olarak, solvent ekstraksiyonunda ekstraktant fazlalığı olabilse de, PIM' deki reaktif alanlar veya taşıyıcı varlığıyla kısıtlıdır. İkincisi, PIM' deki ekstraksiyon ve geri ekstraksiyon, solvent ekstraksiyonundaki ardışık düzenlerine zıt bir biçimde eş zamanlı olarak meydana gelir. Aslında, PIM' lerdeki kütle transfer olaylarını solvent ekstraksiyonundaki kütle transfer olay analogları olarak görmek yanlış olacaktır [75]. Gyves ve ark. [63] tarafından yapılan güncel bir çalışmada, besleme çözeltisi Fe (III) ve Zn (II)'nin 10 kat fazlalığını içerdiğinde, LIX® 84-I, CTA, ve tris(2-n-bütoksietil) fosfatla hazırlanan bir PIM' le birlikte, yalnızca Cu (II) taşınımı olduğu gözlemlenmiştir. Bu çalışmada, besleme çözeltisi solvent ekstraksiyon literatüründe bulunabilen LIX® 84-I için ekstraksiyon izotermine bağlı olarak yüksek miktarda Fe (III) ve Zn (II) ekstraksiyonunun oluşabileceği pH 5,0 derecesine ayarlanmıştır. Bu Ulewicz ve ark. [65] ve Aguilar ve ark. [61] tarafından gerçekleştirilen iki bağımsız çalışmada yapılan gözlemlerle paraleldir.

İlk çalışmada, Cd (II) karşısında Pb (II) seçiciliği Kelex 100 kullanılarak PIM' lerle 140' tı. Bu değer, aynı ekstraksiyon pH' ında tek evreli solvent ekstraksiyon sürecinde elde edilen teorik seçicilikten ciddi ölçüde yüksektir. İkinci çalışmada [61], CTA, 2-NPOE, ve di(2- etilhekzil) fosforik asitten (D2EHPA) oluşan PIM' ler kullanıldığında, Zn (II), Cu (II) ve Co (II) için seçicilik, solvent ekstraksiyon izotermelerinin ekstraksiyon katsayılarının PIM ekstraksiyon deneylerinde kullanılan aynı pH değerinde benzer olduğunun görülmesine rağmen ciddi ölçüde farklıydı. Benzer trendler gösteren daha ileri veriler sunulmuştur ancak bu çalışmalarda [51,83,154,155,156] eşdeğer solvent ekstraksiyon süreciyle doğrudan kıyaslama yapılması mümkün değildir.

Söz konusu veriler solvent ve membran ekstraksiyon süreçleri arasındaki taşınım mekanizmalarındaki temel farklılıkları vurgulamaktadır. Aguilar ve ark. [61] sınırlı mevcudiyetlerinden dolayı PIM' lerdeki aktif taşınım alanlarında doğrudan bir



rekabet olduğunu bildirmiştir. Ancak, bugüne kadar, rekabetçi metal iyonları arasında kompleks oluşturma stabilite sabitleri ve seçiciliklerini ilişkilendirmeye yönelik girişimlerde bulunulmamıştır. Dahası, PIM' lerde gözlemlenen yüksek seçiciliğin kompleks oluşturma kinetiğinde var olan farklılıklarla ilişkilendirilebileceği öne sürülmüştür [75]. PIM ve SLM' ler arasındaki yapısal farklılık göz önünde bulundurulduğunda, benzer deneysel koşullarda farklı seçicilik göstermeleri beklenmektedir. Örneğin, aynı besleme ve sıyırma çözeltisine koşullarına maruz kaldığında, PIM' lerin SLM' lere göre Pd (II)'ye kıyasla Pt (IV)'e karşı daha iyi seçiciliği olduğu bildirilmiştir [9]. Ne yazık ki literatürde bu önermenin doğruluğunu ispatlayabilecek veriler bu aşamada mevcut değildir. Yine de, bu gerçek PIM 'lerle gözlemlenen taşınım olaylarının tamamen anlaşılması için daha fazla temel araştırmaya ihtiyaç duyulduğu açıktır.

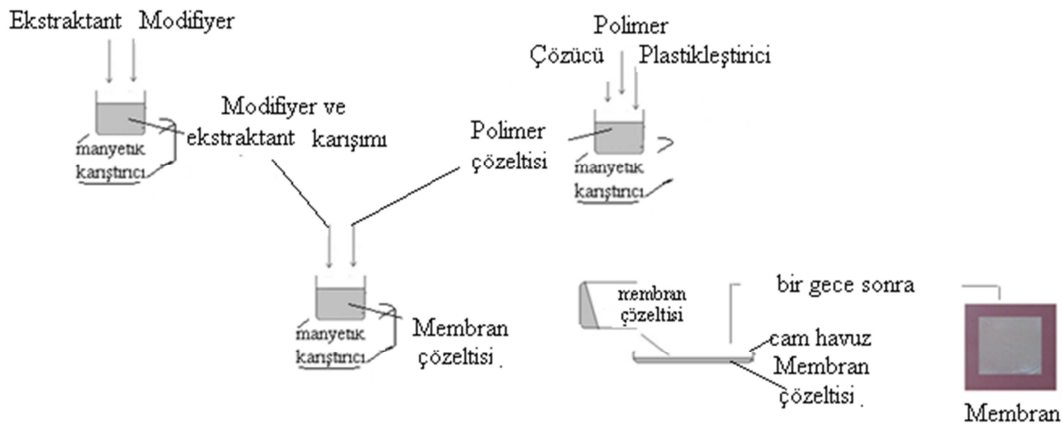
## **BÖLÜM 5. MATERYAL VE METOT**

### **5.1. Kimyasal Maddeler**

Kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıktadır. Selüloz triasetat (CTA), Poli vinil klorür (PVC), 2-nitrofenil pentil eter (NPPE), amonyak (NH<sub>3</sub>), trietanolamin (TEA) ve amonyum tiyosiyanat (NH<sub>4</sub>SCN) Fluka'dan, tributil fosfat (TBP), CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, diklorometan, asetik asit, NaOH, Merck firmasından, tetra hidrofuran (THF) Riedel-de Haen'den temin edilmiştir. Ekstraktantlar (Alamine 336, Alamine 308, Aliquat 336) Cognis Corp., (Germany)' dan temin edilmiştir. Bütün stok çözeltiler distile su içinde kobalt ve nikelin tuzlarının çözülmesiyle elde edilmiştir.

### **5.2. Polimer İçerikli Membranın Hazırlaması**

Membran dökme yöntemiyle hazırlanmıştır. Oda sıcaklığında CTA (480 mg) 70 mL dikolorometan içerisinde çözülür. Sonraki adımda 0.1-0.5 mL 2-NPPE ilave edilir. Aliquat 336 ve TBP karıştırıldıktan sonra çözeltiliye eklenir. Homojen bir çözelti elde etmek için iki saat boyunca mekanik olarak karıştırılır. Bu karışım cam kare kaba (24 cm x 24 cm) yavaş yavaş dökülür. Organik çözücünün buharlaşması için cama dökülen çözelti bir gece boyunca oda sıcaklığında bekletilir. Çözücü buharlaştırıldıktan sonra soğuk distile su ile yıkanır. Daha sonra membran kabından çıkarılır. Membranın ortalama kalınlığı dijital mikrometre (Salu Tron Combi-D3 ile belirlenir. Polimer içerikli membran laboratuvar ortamında Şekil 5.1'de resmedilen şekilde hazırlandı.



Şekil 5.1. Polimer içerikli membranın hazırlanmasına ait şema

### 5.3. Kullanılan Cihazlar

Saatte bir besleme ve sıyırma çözeltilerinden yaklaşık 1–2 mL kadar örnek eş zamanlı olarak alınarak, istenen kobalt ve nikel analizleri gerekli seyreltmeler yapılarak Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresiyle (Shimadzu AA-6701GF model) ölçülmüştür.

Membran kalınlığını belirlemede ise; elde edilen membranın kalınlığı gerekli kalibrasyon işleminin yaptırılmasından ve Salu Tron Combi-D3 marka digital mikrometre ile ölçülmüştür.

Yüzey karakterizasyonu belirlemede; Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) (Jeol), Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) (Minus K Technology) ve ATR tekniği ile FTIR Spetrofotometresi (Perkim Elmer Spectrum Two Ir) kullanılmıştır.

#### 5.3.1. AAS (Atomik absorpsiyon spektroskopisi)

Eser miktarda metallerin (ppm veya ppb düzeyde) kantitatif analiz için kullanılmaktadır. Öncelikle analizi yapılacak çözelti hazırlanır. Hangi metalin analizi yapılacak ise cihaza o metalin oyuk katot lambası takılır. Standartlar hazırlanarak

metalin absorban yaptığı dalga boyunda okuma yapılarak standart eğrisi hazırlanır. AAS’de metallerin çoğu ile az sayıda ametal analizi elde edilir. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde element elementel hale dönüştürüldükten sonra buharlaştırılır ve kaynaktan gelen ışın demetine maruz bırakılır, ışın kaynağından gelen ışınları absorplar. Gaz haline getirilmiş atomların elektromanyetik ışınmayı absorplaması sonucunda sadece elektronik enerji düzeyleri arasında bir geçiş söz konusudur. Bu nedenle atomların absorpsiyon ve emisyon spektrumları dar hatlardan oluşmuştur. AAS’de her elementin birçok absorpsiyon hattı vardır. Bunların içinden rezonans hat olarak isimlendirilen ve ışınmanın dalga boyunun, temel enerji düzeyine geçerken yaydığı ışınmanın dalga boyuna eşit olduğu hat seçilir.

Sulu numune bir alev içine yükseltgen gaz karışımı ile püskürtülür. Bu şekilde 70 kadar element analiz edilir. Ametallerin absorpsiyon hattı vakum UV bölgeye düştüğünde bu elementler bu metotta analiz edilemez. Metodun hassasiyeti yüksektir. Eser miktarda madde analizi yapılabilir. Işığın absorplayan atomlarda temel seviyedeki elektronlar, kararsız uyarılmış enerji düzeylerine geçerler ve absorpsiyon miktarı, temel düzeydeki atom sayısına bağlıdır [157].

### **5.3.2. SEM (Taramalı elektron mikroskobu)**

Taramalı elektron mikroskobunda görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Uygulama alanları; topografi, morfoloji, şekil, boyut vs. Analizleri, bileşim ve kristalografik bilgidir [157].

### **5.3.3. FTIR (ATR) (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi)**

Akademik alanda ve endüstri laboratuvarlarında çok geniş uygulama alanına sahip kızılötesi spektroskopisi bir molekül veya bileşik yapısında bulunan bağlar hakkında tanımlayıcı bilgiler verir. Kızılötesi (IR) Spektroskopisi temel olarak kızılötesi ışığın

incelenen madde tarafından soğurulmasına dayanır. Uygulama alanları; kimya, eczacılık, biyoloji, gıda, jeoloji ve çevre, polimer filmler, fiberler, su, proteinler, düşük molekül kütleli hidrokarbonları tarım ve petrol ürünleri gibi birçok maddenin analizinde kullanılır [157].

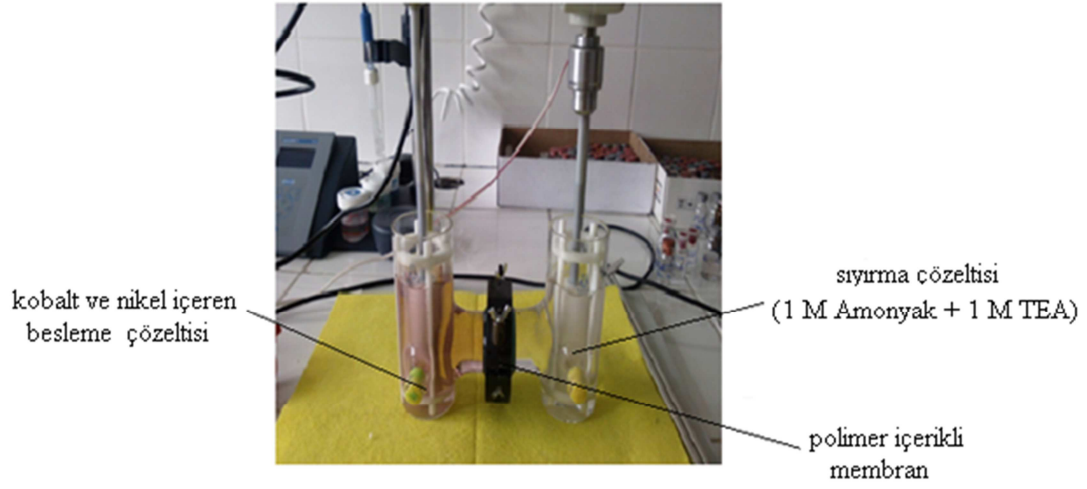
#### **5.3.4. AFM (Atomik Kuvvet Mikroskobu)**

Atomik Kuvvet Mikroskobu, yüzeyin fiziksel özelliklerini ve topografisini yüksek çözünürlükte ve üç boyutlu olarak görüntülenmesini sağlar. AFM cihazıyla yapılan çalışmalarda ön hazırlığa gerek duyulmadan doğrudan yüzey görüntüsü elde edilebilir. AFM, üç boyutlu bir yüzey görüntüsü üzerinde incelemeye olanak sağlamakla birlikte, yüzey pürüzlüğü parametrelerini rakamsal olarak da verebilir. AFM uygulama alanları; ince veya kalın film kaplamaları, seramik, kompozitler, camlar, yapay ve biyolojik zarlar, metaller, polimerler veya yarı iletkenlerdir [157].

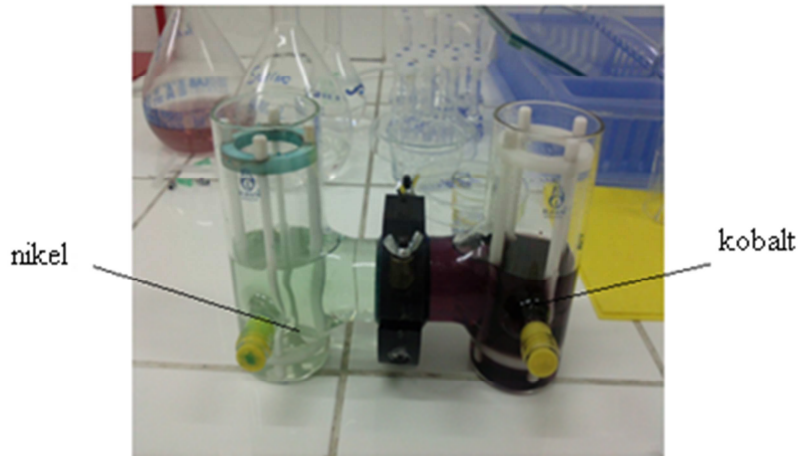
#### **5.4. Yapılan Çalışmalar**

Sıvı membran sistemleriyle sıyırma çözeltisi olduğu kadar, membranın da (çözücü, taşıyıcı veya ekstraktant, katkı maddelerinden ibaret) uygun bir şekilde seçilmesi sonucu, bir veya daha fazla komponentin (metal iyonları, organikler vs. gibi) giderilmesi, ekstraksiyonu veya konsantre hale getirilmesi mümkündür.

Kobaltın; kobalt ve nikel içeren seyreltik sulu çözeltilerden polimer içerikli membranlarla ekstraksiyonu ve ayrılmasına etki eden besleme çözeltisi karıştırma hızı, ekstraktant cinsi, sıyırma çözeltisi cinsi gibi parametreler incelenerek ekstraksiyon için en uygun şartlar araştırılmıştır. Bu parametrelerin besleme çözeltisindeki kobalt ekstraksiyonuna ve nikelden ayrılmasına etki eden parametrelerin her biri ayrı ayrı incelenmiştir.



Şekil 5.2. Deney başlangıcında test hücresinin fotoğrafı



Şekil 5.3. Deney sonunda test hücresinin fotoğrafı

## BÖLÜM 6. SONUÇLAR

Kobaltın seyreltik sulu çözeltilerden polimer içerikli membranlarla ekstraksiyonuna etki eden modifiyer (TBP) konsantrasyonu, plastikleştirici konsantrasyonu, besleme çözeltilisindeki  $\text{NH}_4\text{SCN}$  konsantrasyonu, besleme çözeltilisi pH'ı, ekstraktant konsantrasyonu (Aliquat 336) gibi parametreler deneysel olarak incelenerek aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir

1. Modifiyer (TBP) konsantrasyonu, % 0 w/w ile % 30 w/w arasında değiştirilmiş olup, en yüksek verim % 25 w/w TBP ile 7 saatte kobaltın % 70'ı ekstrakte edilmiştir.
2. Plastikleştirici (NPPE) konsantrasyonu, 0,1 mL ile 0,5 mL arasında değiştirilmiş olup, en yüksek verim 0,2 mL NPPE ile 7 saatte kobaltın % 74,3'ü ekstrakte edilmiştir.
3. Ekstraktant (Aliquat 336) konsantrasyonu, % 0 w/w ile % 35 w/w arasında değiştirilmiş olup, en yüksek verim % 25 w/w Aliquat 336 ile elde edilmiştir. 7 saatte kobaltın % 74,9'ü ekstrakte edilmiştir. Ekstraktant konsantrasyonunun artmasıyla ekstraksiyon verimi % 33,7'e kadar artmakta ve daha sonra tekrar azalmaktadır.
4. Sıyırma Çözeltilisi, 1 M  $\text{NH}_3$  + 1 M TEA karışımı ve 1 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ile 3 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  arasında ve 1 M  $\text{NH}_3$  + 1 M TEA karışımının oranları 2 M'dan 3 M'a kadar değiştirilmiş olup, en yüksek verim % 71,3 ile, 1 M  $\text{NH}_3$  + 1 M TEA karışımında elde edilmiştir.
5. Besleme çözeltilisi pH'ı 3.0 ile 6.0 arasında değiştirilmiş olup, en yüksek verim pH 4 değerinde 7 saatte % 75,6 olarak elde edilmiştir.

6.  $\text{NH}_4\text{SCN}$  konsantrasyonu, 0,0 M ile 1 M arasında değiştirilmiş olup, en yüksek verim 0,5 M  $\text{NH}_4\text{SCN}$  ile % 79,3 elde edilmiştir.
7. Membran kalınlığı, 25  $\mu\text{m}$  ile 110  $\mu\text{m}$  arasında değiştirilmiş olup, en yüksek verim 25  $\mu\text{m}$  ile % 81,3 elde edilmiştir.
8. Ekstraktant olarak Alamine 336, Alamine 308 ve Aliquat 336 kullanılmış olup, en yüksek verim Aliquat 336 ile elde edilmiştir. 7 saatte kobaltın % 85,3'u ekstrakte edilmiştir. Ekstraktant farkı ekstraksiyon verimi % 15'e kadar artmaktadır.
9. Polimer olarak PVC, CTA ve CA kullanılmış olup, en yüksek verim CTA ile elde edilmiştir. 7 saatte kobaltın % 84,3'u ekstrakte edilmiştir.
10. Besleme karıştırma hızı, 600 devir/dakika ile 1500 devir/dakika arasında değiştirilmiş olup, en yüksek verim % 72,3 olarak 900 devir/dakika değerinde elde edilmiştir.
11. Sıyırma karıştırma hızı, 600 devir/dakika ile 1500 devir/dakika arasında değiştirilmiş olup, en yüksek verim % 75 olarak 900 devir/dakika değerinde elde edilmiştir.
12. Membran karışımında yer alan maddelerin membran morfolojisini etkisini görebilmek için ayrı ayrı ATR tekniği ile FT-IR, SEM ve AFM görüntüleri alındı.
13. Mevcut deneysel parametrelerin incelenmesinden optimum şartlar aşağıdaki gibi elde edilmiştir:
  - a. Modifiyer (TBP) konsantrasyonu: % 25 w/w
  - b. Plastikleştirici (NPPE) konsantrasyonu: 0,2 mL
  - c. Ekstraktant (Aliquat 336) konsantrasyonu: % 25 (w/w)
  - d. Sıyırma zeltisi: 1 M  $\text{NH}_3$  + 1 M TEA
  - e. Besleme zeltisi pH'ı : 4.0
  - f.  $\text{NH}_4\text{SCN}$  konsantrasyonu: 0.5 M
  - g. Membran kalınlığı: 25  $\mu\text{m}$



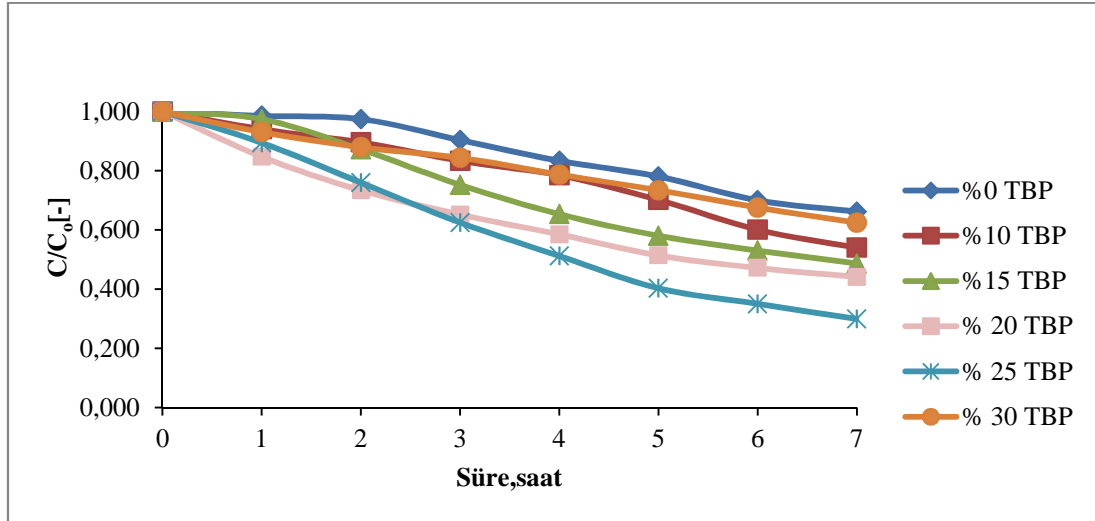
- h. Ekstraktant cinsi: Aliquat 336
- i. Polimer cinsi: CTA
- j. Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak
- k. Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak

Tablo. 6.1. TBP Konsantrasyonun Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (besleme): Ekstraktant cinsi: Aliquat 336; pH:4; Ekstraktant konsantrasyonu: %25; Çözücü: Diklorometan; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 1M NH<sub>3</sub> + 1M TEA; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 300 mg/L; Plastikleştirici (NPPE): 0,2 mL, Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; NH<sub>4</sub>SCN konsantrasyonu: 0,5 M; Polimer cinsi: CTA; CTA: 480 mg, Membran kalınlığı:25 µm

Süre	TBP konsantrasyonun Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme fazı)											
	% 0 TBP				% 10 TBP				% 15 TBP			
	Co		Ni		Co		Ni		Co		Ni	
	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co()	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)
0	300,0	1,000	300,0	1,000	300,0	1,000	300,0	1,000	300,0	1,000	300,0	1,000
1	295,6	0,985	299,7	0,999	282,0	0,940	299,8	0,999	292,3	0,974	299,9	1,000
2	292,3	0,974	299,6	0,998	268,6	0,896	299,7	0,999	261,7	0,872	299,7	0,999
3	271,1	0,903	299,4	0,998	250,0	0,834	299,6	0,999	225,7	0,752	299,5	0,998
4	250,1	0,834	299,3	0,997	235,3	0,784	299,4	0,998	196,1	0,653	299,3	0,998
5	234,1	0,780	299,1	0,997	210,5	0,702	299,1	0,997	174,2	0,580	298,9	0,996
6	210,1	0,700	298,9	0,996	180,2	0,601	298,8	0,996	159,2	0,530	298,5	0,995
7	198,5	0,662	298,8	0,996	162,0	0,540	298,5	0,995	146,0	0,487	298,4	0,995
Süre	TBP konsantrasyonun Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme fazı)											
	% 20 TBP				% 25 TBP				% 30 TBP			
	Co		Ni		Co		Ni		Co		Ni	
	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co()	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)
0	300,0	1,000	300,0	1,000	300,0	1,000	300,0	1,000	300,0	1,000	300,0	1,000
1	254,1	0,847	299,6	0,999	268,2	0,894	299,6	0,999	279,0	0,930	299,3	0,998
2	220,1	0,734	299,0	0,997	228,0	0,760	299,0	0,997	263,8	0,879	298,8	0,996
3	195,6	0,652	297,6	0,992	187,6	0,625	297,7	0,992	250,6	0,844	298,4	0,995
4	175,5	0,585	295,7	0,986	153,7	0,512	295,7	0,986	236,1	0,787	297,7	0,992
5	154,2	0,514	294,4	0,981	120,9	0,403	294,4	0,981	220,3	0,734	297,1	0,990
6	141,6	0,472	293,8	0,980	105,2	0,351	293,9	0,980	202,7	0,676	296,5	0,988
7	132,4	0,441	293,3	0,978	90,0	0,300	293,8	0,979	187,4	0,625	296,1	0,987

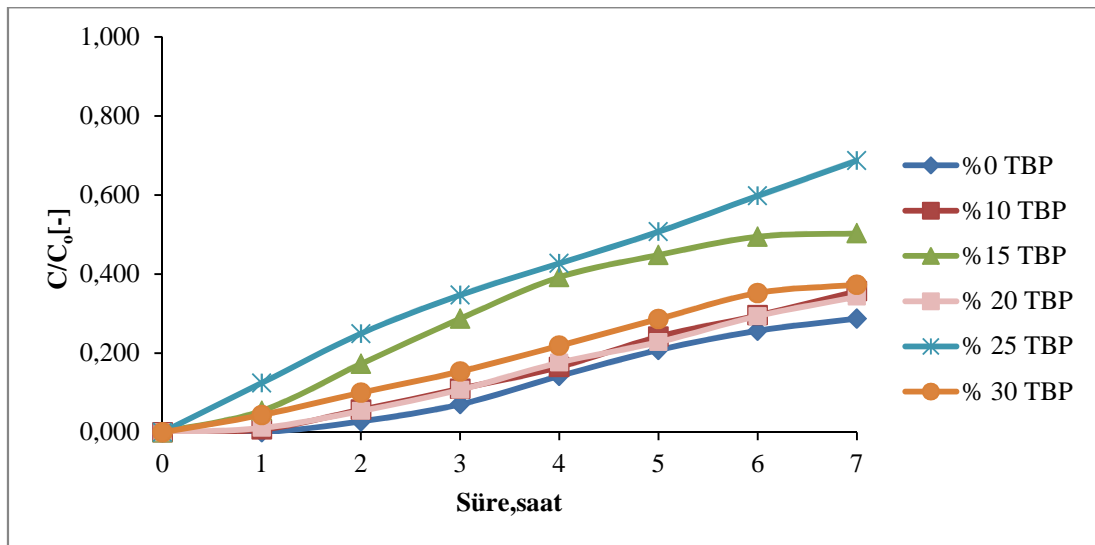
Tablo 6.2. TBP Konsantrasyonun Co(II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (sıyırma): Ekstraktant Cinsi: Aliquat 336; pH:4; Ekstraktant Konsantrasyonu: %25; Çözücü: Diklorometan; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 1M NH<sub>3</sub> +1M TEA; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 300 mg/L; Plastikleştirici (NPPE): 0,2 mL; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; NH<sub>4</sub>SCN konsantrasyonu: 0,5 M; Polimer Cinsi: CTA; CTA: 480 mg, Membran Kalınlığı:25 µm

Süre	TBP Konsantrasyonun Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma fazı)											
	% 0 TBP				% 10 TBP				% 15 TBP			
	Co		Ni		Co		Ni		Co		Ni	
	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(0)	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1	0,016	0,000	0,000	0,000	2,015	0,007	0,000	0,000	16,250	0,054	0,000	0,000
2	8,223	0,027	0,097	0,000	16,916	0,056	0,007	0,000	51,838	0,173	0,000	0,000
3	21,206	0,071	0,438	0,001	32,695	0,109	0,032	0,000	86,141	0,287	0,000	0,000
4	42,689	0,142	0,652	0,002	49,075	0,164	0,047	0,000	117,650	0,392	0,000	0,000
5	62,416	0,208	0,831	0,003	71,825	0,239	0,060	0,000	134,453	0,448	0,000	0,000
6	77,058	0,257	1,025	0,003	87,913	0,293	0,074	0,000	148,363	0,494	0,179	0,001
7	86,288	0,288	1,180	0,004	105,950	0,353	0,086	0,000	150,963	0,503	0,293	0,001
Süre	TBP Konsantrasyonun Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma fazı)											
	% 20 TBP				% 25 TBP				% 30 TBP			
	Co		Ni		Co		Ni		Co		Ni	
	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(0)	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1	3,266	0,011	0,000	0,000	37,500	0,125	0,000	0,000	13,125	0,044	0,000	0,000
2	16,266	0,054	0,000	0,000	75,105	0,250	0,000	0,000	30,000	0,100	0,000	0,000
3	32,516	0,108	0,000	0,000	104,445	0,348	0,000	0,000	46,110	0,154	0,000	0,000
4	53,268	0,178	0,000	0,000	128,640	0,429	0,000	0,000	65,625	0,219	0,000	0,000
5	68,981	0,230	0,000	0,000	152,700	0,509	0,000	0,000	85,950	0,287	0,000	0,000
6	88,920	0,296	0,166	0,001	180,075	0,600	0,177	0,001	105,600	0,352	0,133	0,000
7	103,643	0,345	0,271	0,001	206,955	0,690	0,290	0,001	111,930	0,373	0,217	0,001



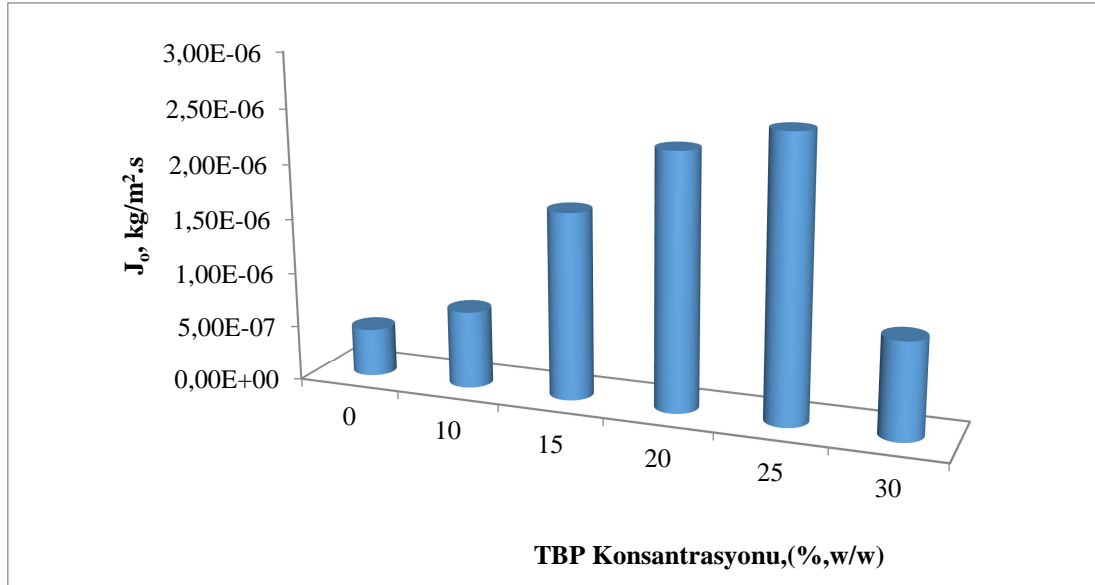
Şekil 6.1. TBP Konsantrasyonunun Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (besleme): Ekstraktant cinsi: Aliquat 336; pH:4; Ekstraktant konsantrasyonu: %25; Çözücü: Diklorometan; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 1M NH<sub>3</sub> +1 M TEA; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 300 mg/L; Plastikleştirici (NPPE): 0,2 mL; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; NH<sub>4</sub>SCN konsantrasyonu: 0,5 M; Polimer cinsi: CTA; CTA: 480 mg; Membran kalınlığı:25 µm

- Ni (II) ekstraksiyonu gerçekleşmediği için şekillerde gösterilmemiştir.

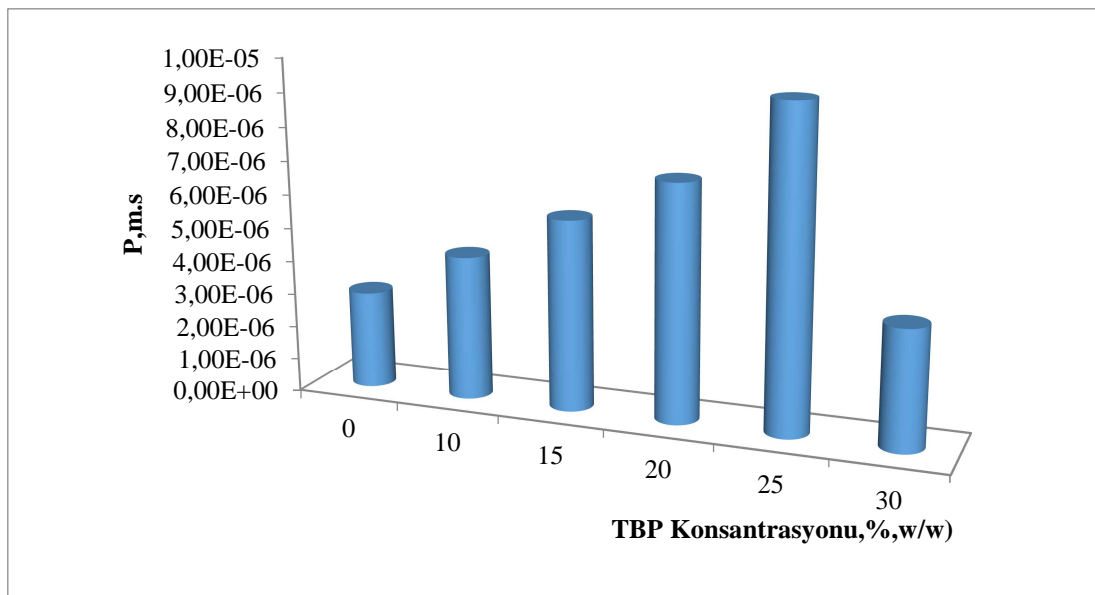


Şekil 6.2. TBP Konsantrasyonunun Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (sıyırma): Ekstraktant cinsi: Aliquat 336; pH:4; Ekstraktant konsantrasyonu: %25; Çözücü: Diklorometan; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 1M NH<sub>3</sub> + 1M TEA; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 300 mg/L; Plastikleştirici (NPPE): 0,2 mL; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; NH<sub>4</sub>SCN konsantrasyonu: 0,5 M; Polimer cinsi: CTA; CTA: 480 mg; Membran kalınlığı: 25 µm

- Ni (II) ekstraksiyonu gerçekleşmediği için şekillerde gösterilmemiştir.



Şekil 6.3. TBP Konsantrasyonun Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi başlangıç kütle akısı ( $J_0$ ): Ekstraktant Cinsi: Aliquat 336; pH:4; Ekstraktant konsantrasyonu: %25; Çözücü: Diklorometan; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 1M NH<sub>3</sub> + 1M TEA; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 300 mg/L; Plastikleştirici (NPPE): 0,2 mL; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; NH<sub>4</sub>SCN konsantrasyonu: 0,5 M; Polimer cinsi: CTA; CTA: 480 mg; Membran kalınlığı:25  $\mu$ m



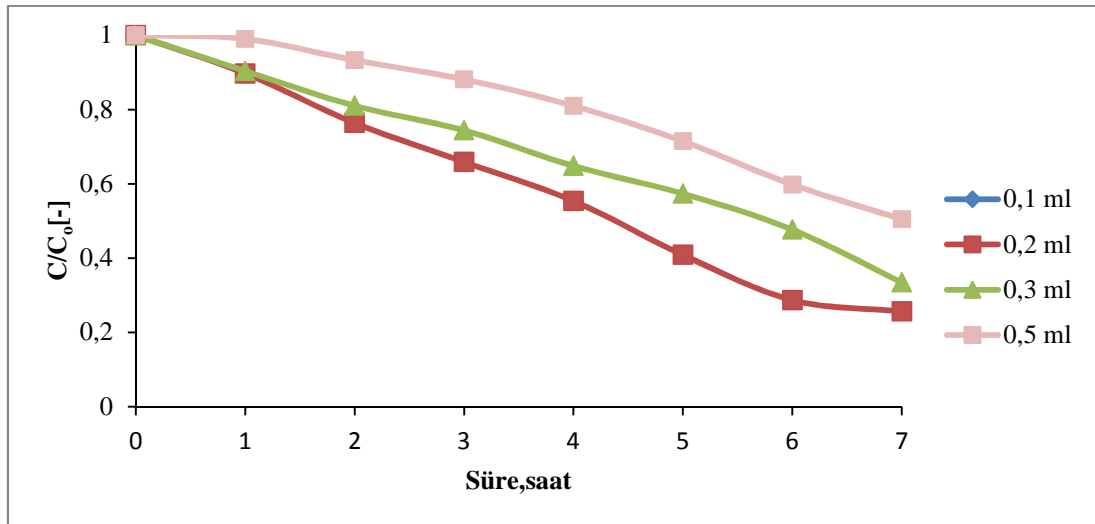
Şekil 6.4. TBP Konsantrasyonun Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi permeasyon katsayısı (P): Ekstraktant Cinsi: Aliquat 336; pH:4; Ekstraktant konsantrasyonu: %25; Çözücü: Diklorometan; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 1M NH<sub>3</sub> + 1M TEA; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 300 mg/L; Plastikleştirici (NPPE): 0,2 mL; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; NH<sub>4</sub>SCN konsantrasyonu: 0,5 M; Polimer cinsi: CTA; CTA: 480 mg; Membran kalınlığı: 25  $\mu$ m

Tablo 6.3. Plastikleştirici konsantrasyonun Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme): Modifiyer (TBP):%15 w/w; Ekstraktant cinsi: Aliquat 336; pH:4; Ekstraktant konsantrasyonu: %25; Çözücü: Diklorometan; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 1M NH<sub>3</sub> + 1M TEA; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 300 mg/L; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; NH<sub>4</sub>SCN konsantrasyonu: 0,5 M; Polimer cinsi: CTA; CTA: 480 mg; Membran kalınlığı: 25 µm

Süre	Plastikleştirici konsantrasyon Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme fazı)							
	0,1 ml NPPE				0,2 ml NPPE			
	Co		Ni		Co		Ni	
	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co()	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)
0	300,0	1,000	300,0	1,000	300,0	1,000	300,0	1,000
1	278,1	0,927	299,1	0,997	265,1	0,897	299,4	0,998
2	260,2	0,867	298,8	0,996	224,6	0,764	299,2	0,998
3	234,9	0,783	297,9	0,993	197,7	0,659	297,9	0,993
4	208,3	0,694	296,7	0,989	166,1	0,554	297,4	0,991
5	170,4	0,568	296,7	0,989	122,6	0,409	297,2	0,991
6	130,4	0,435	296,1	0,987	86,1	0,287	296,3	0,988
7	114,4	0,381	295,6	0,986	77,0	0,257	295,7	0,986
Süre	Plastikleştirici konsantrasyon Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme fazı)							
	0,3 ml NPPE				0,5 ml NPPE			
	Co		Ni		Co		Ni	
	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co()	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)
0	300,0	1,000	300,0	1,000	300,0	1,000	300,0	1,000
1	271,1	0,903	298,5	0,995	297,0	0,990	298,2	0,994
2	243,1	0,810	298,2	0,994	279,8	0,933	296,0	0,987
3	223,2	0,744	297,6	0,992	264,4	0,881	295,2	0,984
4	194,5	0,648	295,9	0,986	243,0	0,810	295,0	0,983
5	172,0	0,573	295,1	0,984	214,4	0,715	294,7	0,982
6	143,0	0,477	294,1	0,981	179,4	0,598	294,5	0,981
7	100,4	0,335	293,4	0,978	151,4	0,505	293,7	0,979

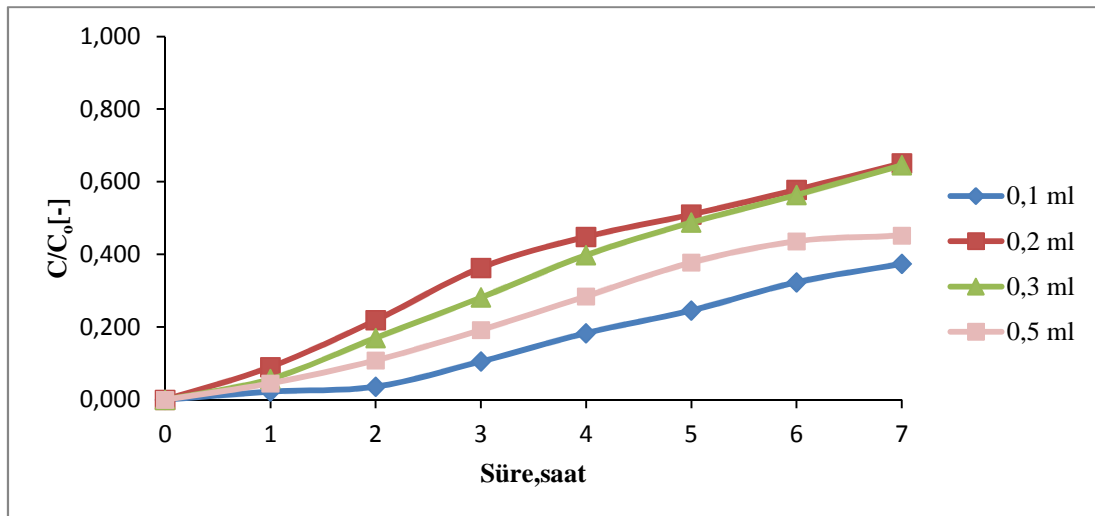
Tablo 6.4. Plastikleştirici konsantrasyonun Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma): Modifiyer (TBP):%15 w/w; Ekstraktant cinsi: Aliquat 336; pH:4; Ekstraktant konsantrasyonu: %25; Çözücü: Diklorometan; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 1M NH<sub>3</sub> + 1M TEA; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 300 mg/L; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; NH<sub>4</sub>SCN konsantrasyonu: 0,5 M; Polimer cinsi: CTA; CTA: 480 mg; Membran kalınlığı: 25 µm

Süre	Plastikleştirici konsantrasyon Co(II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma fazı)							
	0,1 ml NPPE				0,2 ml NPPE			
	Co		Ni		Co		Ni	
	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co()	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1	6,711	0,022	0,000	0,000	26,991	0,090	0,000	0,000
2	10,855	0,036	0,000	0,000	65,634	0,219	0,000	0,000
3	31,801	0,106	0,332	0,001	108,891	0,363	0,020	0,000
4	55,478	0,185	0,569	0,002	134,534	0,448	0,035	0,000
5	74,360	0,248	0,675	0,002	152,945	0,510	0,044	0,000
6	97,858	0,326	0,746	0,002	173,371	0,578	0,051	0,000
7	113,214	0,377	0,876	0,003	195,211	0,651	0,059	0,000
Süre	Plastikleştirici konsantrasyon Co(II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma fazı)							
	0,3 ml NPPE				0,5 ml NPPE			
	Co		Ni		Co		Ni	
	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co()	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1	17,111	0,057	0,000	0,000	13,530	0,045	0,000	0,000
2	51,041	0,170	0,000	0,000	32,595	0,109	0,000	0,000
3	84,386	0,281	0,210	0,000	57,735	0,192	0,000	0,000
4	119,405	0,398	0,360	0,001	85,605	0,285	0,000	0,000
5	146,299	0,488	0,428	0,001	113,565	0,379	0,000	0,000
6	169,146	0,564	0,473	0,001	131,205	0,437	0,000	0,000
7	193,603	0,645	0,563	0,001	135,885	0,453	0,016	0,000



Şekil 6.5. Plastikleştirici konsantrasyonunun Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme): Modifiyer (TBP): %15 w/w; Ekstraktant cinsi: Aliquat 336; pH:4; Ekstraktant konsantrasyonu: %25; Çözücü: Diklorometan; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 1M NH<sub>3</sub> + 1M TEA; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 300mg/L; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; NH<sub>4</sub>SCN konsantrasyonu: 0,5 M; Polimer cinsi: CTA; CTA: 480 mg; Membran kalınlığı: 25 µm

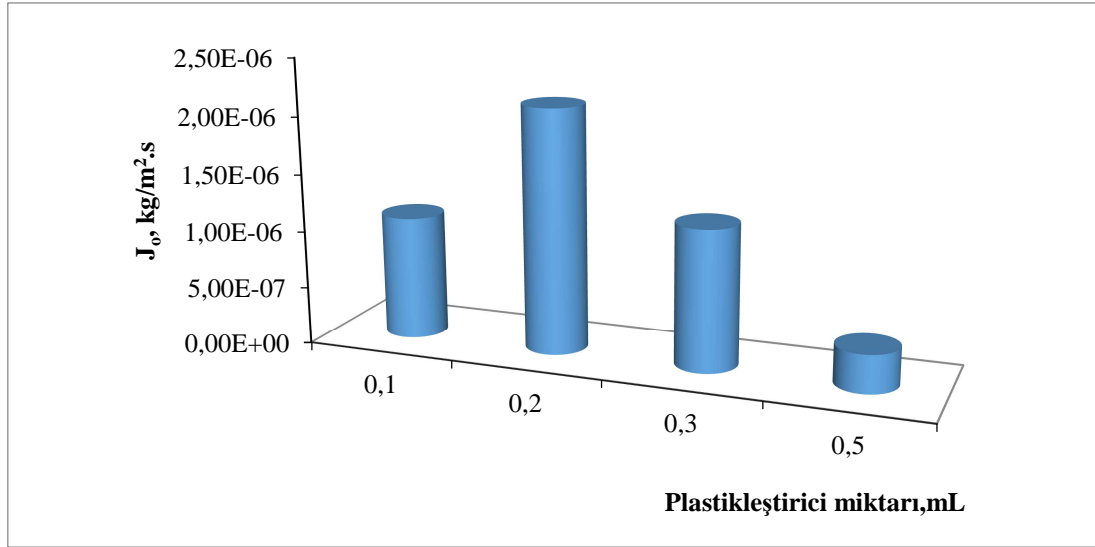
- Ni (II) ekstraksiyonu gerçekleşmediği için şekillerde gösterilmemiştir.



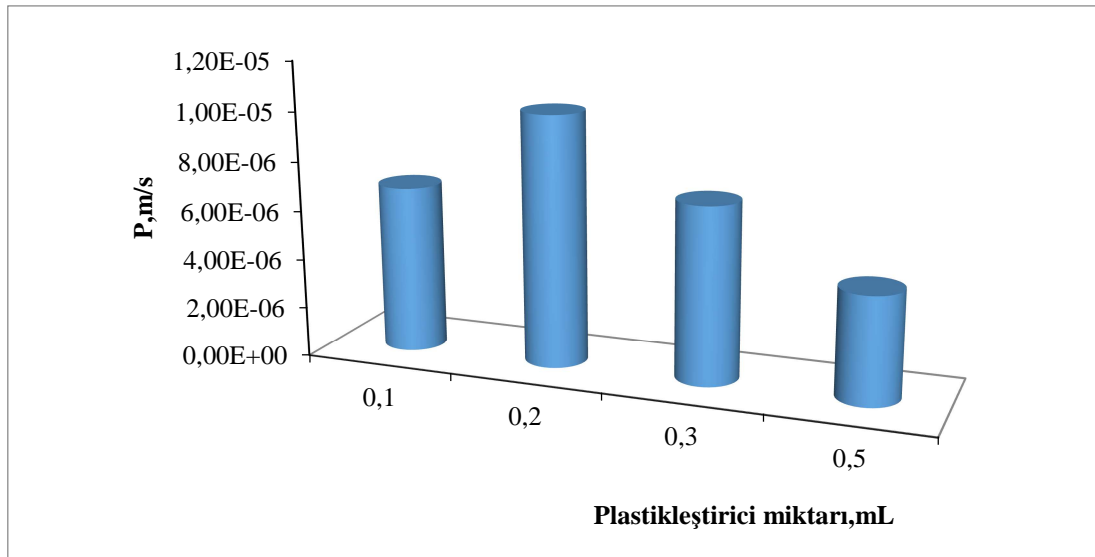
Şekil 6.6. Plastikleştirici konsantrasyonunun Co(II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma): Modifiyer (TBP): %15 w/w; Ekstraktant cinsi: Aliquat 336; pH:4; Ekstraktant konsantrasyonu: %25; Çözücü: Diklorometan; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 1M NH<sub>3</sub> + 1M TEA; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 300 mg/L; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; NH<sub>4</sub>SCN konsantrasyonu: 0,5 M; Polimer cinsi: CTA; CTA: 480 mg; Membran kalınlığı: 25 µm

- Ni (II) ekstraksiyonu gerçekleşmediği için şekillerde gösterilmemiştir.





Şekil 6.7. Plastikleştirici konsantrasyonunun Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi başlangıç kütle akısı ( $J_0$ ): Modifiyer (TBP): %15 w/w; Ekstraktant cinsi: Aliquat 336; pH:4; Ekstraktant konsantrasyonu: %25; Çözücü: Diklorometan; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 1M  $NH_3$  + 1M TEA; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 300 mg/L; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL;  $NH_4SCN$  konsantrasyonu: 0,5 M; Polimer cinsi: CTA; CTA: 480 mg; Membran kalınlığı: 25  $\mu$ m



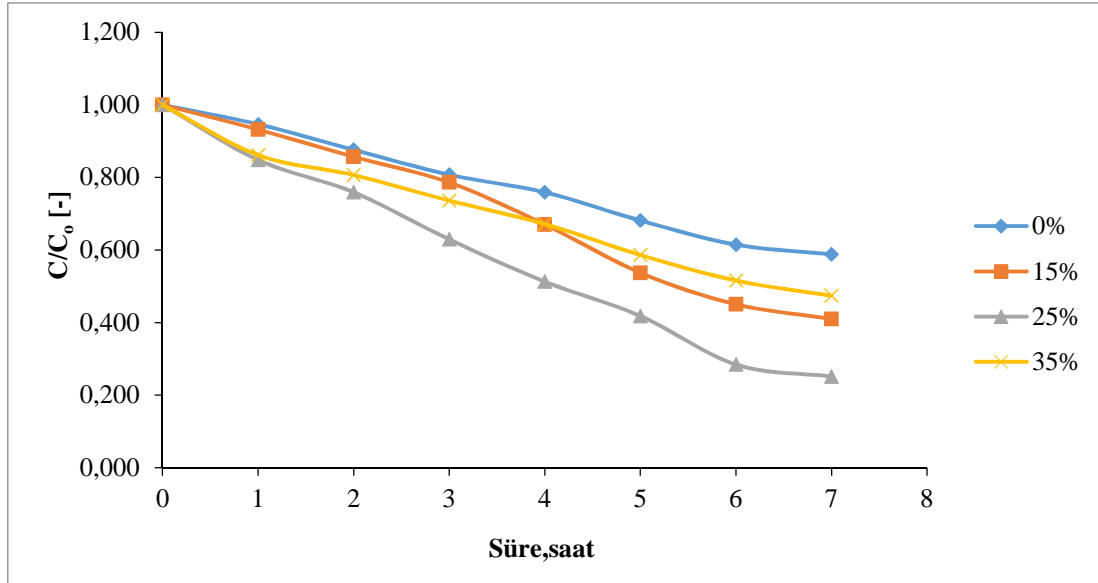
Şekil 6.8. Plastikleştirici konsantrasyonunun Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi permeasyon katsayısı (P): Modifiyer (TBP): %15 w/w; Ekstraktant cinsi: Aliquat 336; pH:4; Ekstraktant konsantrasyonu: %25; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 1M  $NH_3$  + 1M TEA; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 300 mg/L; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL;  $NH_4SCN$  konsantrasyonu: 0,5 M; Polimer cinsi: CTA; CTA: 480 mg; Membran kalınlığı: 25  $\mu$ m

Tablo 6.5 Ekstraktant konsantrasyonunun Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme): Modifiyer (TBP): %15 w/w; Ekstraktant cinsi: Aliquat 336; pH:4; Çözücü: Diklorometan; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 1M NH<sub>3</sub> + 1M TEA; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 300 mg/L; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; NH<sub>4</sub>SCN konsantrasyonu: 0,5 M; Polimer cinsi: CTA; CTA: 480 mg; Membran kalınlığı: 25 µm; Plastikleştirici miktarı: 0,2 mL

Süre	Ekstraktant konsantrasyonunun Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme fazı)							
	%0 Aliquat 336				%15 Aliquat 336			
	Co		Ni		Co		Ni	
	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co()	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)
0	300,0	1,000	300,0	1,000	300,0	1,000	300,0	1,000
1	283,9	0,947	299,6	0,999	279,6	0,932	299,9	1,000
2	262,8	0,876	299,3	0,998	257,0	0,857	299,9	1,000
3	242,2	0,807	298,9	0,997	235,8	0,786	299,8	0,999
4	227,6	0,759	298,5	0,995	201,0	0,670	299,6	0,999
5	204,3	0,681	298,4	0,995	161,1	0,537	299,5	0,998
6	184,4	0,615	297,9	0,993	135,1	0,450	299,3	0,998
7	176,4	0,588	297,6	0,992	123,0	0,410	299,1	0,997
Süre	Ekstraktant konsantrasyonunun Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme fazı)							
	%25 Aliquat 336				%35 Aliquat 336			
	Co		Ni		Co		Ni	
	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co()	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)
0	300,0	1,000	300,0	1,000	300,0	1,000	300,0	1,000
1	250,7	0,848	299,4	0,998	258,5	0,862	299,4	0,998
2	223,2	0,759	298,4	0,994	242,0	0,807	299,0	0,997
3	188,7	0,629	298,2	0,994	220,9	0,736	298,6	0,995
4	153,8	0,513	298,1	0,994	201,4	0,671	296,9	0,990
5	125,4	0,418	297,9	0,993	175,9	0,586	295,6	0,985
6	85,3	0,284	297,3	0,991	154,7	0,516	295,1	0,983
7	75,3	0,251	297,1	0,990	142,2	0,474	294,1	0,980

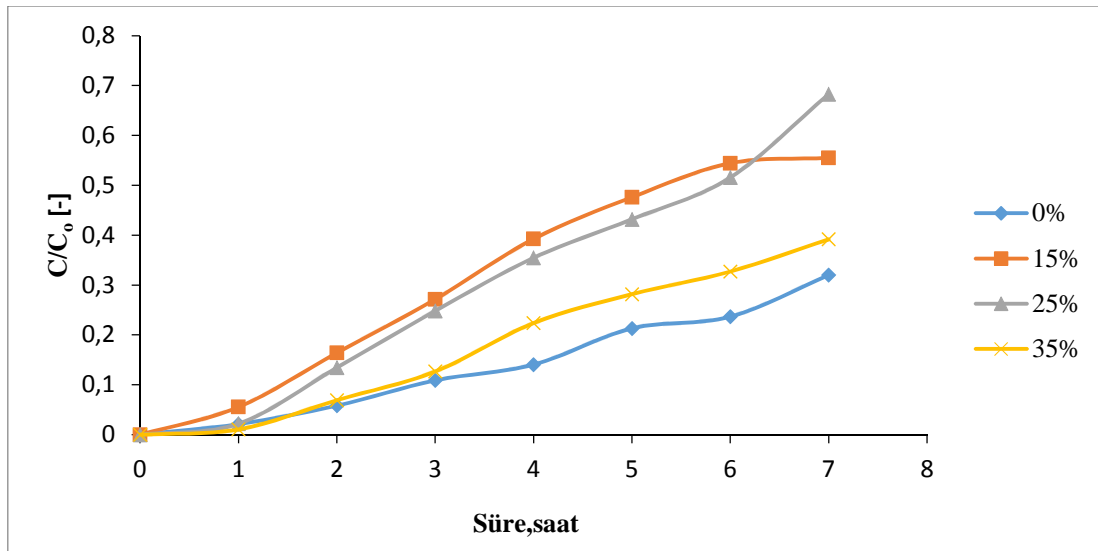
Tablo 6.6 Ekstraktant konsantrasyonunun Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma): Modifiyer (TBP):  
 %15 w/w; Ekstraktant cinsi: Aliquat 336; pH: 4; Çözücü: Diklorometan; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 1M NH<sub>3</sub> + 1M TEA; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 300 mg/L; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; NH<sub>4</sub>SCN konsantrasyonu: 0,5 M; Polimer cinsi: CTA; CTA: 480 mg; Membran kalınlığı: 25 µm; Plastikleştirici miktarı: 0,2 mL

Süre	Ekstraktant konsantrasyonu Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma fazı)							
	%0 Aliquat 336				%15 Aliquat 336			
	Co		Ni		Co		Ni	
	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co()	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1	6,403	0,021	0,000	0,000	16,640	0,055	0,000	0,000
2	17,583	0,059	0,000	0,000	49,189	0,164	0,000	0,000
3	32,923	0,110	0,114	0,000	81,445	0,272	0,003	0,000
4	42,478	0,142	0,146	0,000	117,764	0,393	0,006	0,000
5	64,415	0,215	0,163	0,001	142,838	0,476	0,007	0,000
6	71,533	0,238	0,179	0,001	163,264	0,544	0,007	0,000
7	96,655	0,322	0,195	0,001	166,514	0,555	0,009	0,000
Süre	Ekstraktant konsantrasyonu Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma fazı)							
	%25 Aliquat 336				%35 Aliquat 336			
	Co		Ni		Co		Ni	
	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co()	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1	6,825	0,023	0,000	0,000	3,266	0,011	0,000	0,000
2	41,860	0,140	0,000	0,000	21,450	0,071	0,000	0,000
3	77,220	0,257	0,001	0,000	39,325	0,131	0,002	0,000
4	110,321	0,368	0,001	0,000	69,453	0,231	0,004	0,000
5	134,388	0,448	0,001	0,000	87,409	0,291	0,004	0,000
6	160,420	0,535	0,002	0,000	101,514	0,338	0,005	0,000
7	212,388	0,708	0,002	0,000	121,518	0,405	0,006	0,000



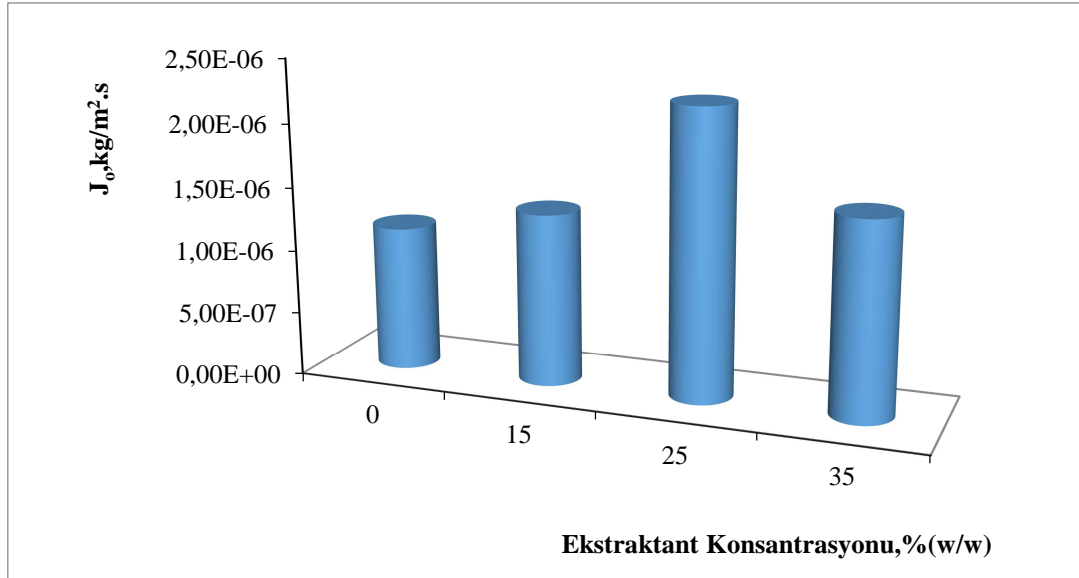
Şekil 6.9 Ekstraktant konsantrasyonunun Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme): Modifiyer (TBP): %15 w/w; Ekstraktant cinsi: Aliquat 336; pH: 4; Çözücü: Diklorometan; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 1M NH<sub>3</sub> + 1M TEA; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 300 mg/L; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; NH<sub>4</sub>SCN konsantrasyonu: 0,5 M; Polimer cinsi: CTA; CTA: 480 mg; Membran kalınlığı: 25 µm; Plastikleştirici miktarı: 0,2 mL

- Ni (II) ekstraksiyonu gerçekleşmediği için şekillerde gösterilmemiştir.

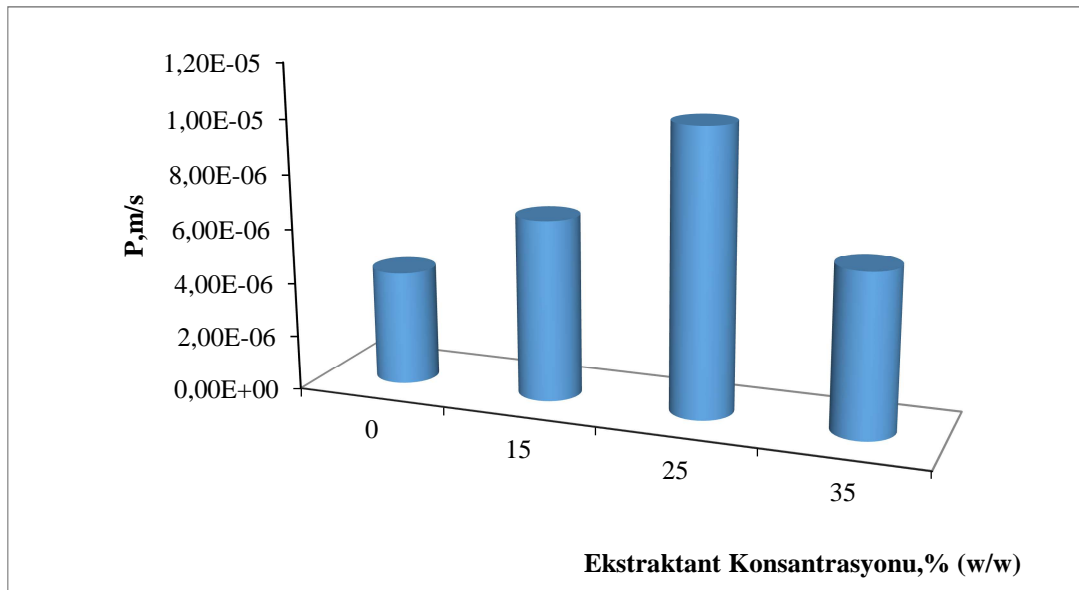


Şekil 6.10 Ekstraktant konsantrasyonunun Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma): Modifiyer (TBP): %15 w/w; Ekstraktant cinsi: Aliquat 336; pH: 4; Çözücü: Diklorometan; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 1M NH<sub>3</sub> + 1M TEA; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 300 mg/L; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; NH<sub>4</sub>SCN konsantrasyonu: 0,5 M; Polimer cinsi: CTA; CTA: 480 mg; Membran kalınlığı: 25 µm; Plastikleştirici miktarı: 0,2 mL

- Ni (II) ekstraksiyonu gerçekleşmediği için şekillerde gösterilmemiştir.



Şekil 6.11 Ekstraktant konsantrasyonunun Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna başlangıç kütle akısı ( $J_0$ ): Modifiyer (TBP): %15 w/w; Ekstraktant cinsi: Aliquat 336; pH: 4; Çözücü: Diklorometan; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 1M  $\text{NH}_3$  + 1M TEA; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 300 mg/L; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL;  $\text{NH}_4\text{SCN}$  konsantrasyonu: 0,5 M; Polimer cinsi: CTA; CTA: 480 mg; Membran kalınlığı: 25  $\mu\text{m}$ ; Plastikleştirici miktarı: 0,2 mL



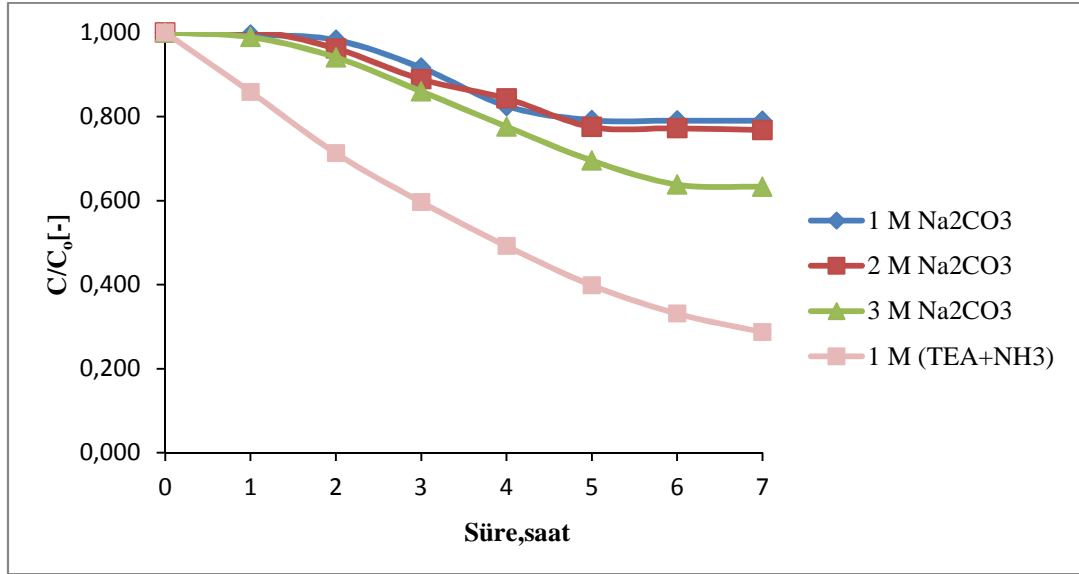
Şekil 6.12 Ekstraktant konsantrasyonunun Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi permeasyon katsayısı (P): Modifiyer (TBP): %15 w/w; Ekstraktant cinsi: Aliquat 336; pH: 4; Çözücü: Diklorometan; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 1M  $\text{NH}_3$  + 1M TEA; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 300 mg/L; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL;  $\text{NH}_4\text{SCN}$  konsantrasyonu: 0,5 M; Polimer cinsi: CTA; CTA: 480 mg; Membran kalınlığı: 25  $\mu\text{m}$ ; Plastikleştirici miktarı: 0,2 mL

Tablo 6.7 Sıyırma Cinsinin Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme): Modifiyer (TBP): %15 w/w; Ekstraktant cinsi: Aliquat 336; Ekstraktant konsantrasyonununun: %25; pH: 4; Çözücü: Diklorometan; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 300 mg/L; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; NH<sub>4</sub>SCN konsantrasyonu: 0,5 M; Polimer cinsi: CTA; CTA: 480 mg; Membran kalınlığı: 25 µm; Plastikleştirici miktarı: 0,2 mL

Süre	Sıyırma cinsinin Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme fazı)							
	1 M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>				2 M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>			
	Co		Ni		Co		Ni	
	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co()	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)
0	300,0	1,000	300,0	1,000	300,0	1,000	300,0	1,000
1	298,4	0,995	299,8	1,000	297,0	1,005	299,5	0,998
2	294,6	0,982	299,7	0,999	282,9	0,962	298,4	0,994
3	274,9	0,916	299,5	0,998	266,6	0,889	298,3	0,994
4	247,5	0,825	299,2	0,997	252,9	0,843	298,1	0,994
5	237,4	0,791	299,0	0,997	232,5	0,775	298,0	0,993
6	237,1	0,790	298,3	0,995	231,7	0,772	297,3	0,991
7	237,0	0,790	297,7	0,992	230,3	0,768	297,1	0,990
Süre	Sıyırma cinsinin Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme fazı)							
	3 M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>				1M NH <sub>3</sub> + 1M TEA			
	Co		Ni		Co		Ni	
	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co()	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)
0	300,0	1,000	300,0	1,000	300,0	1,000	300,0	1,000
1	296,7	0,989	299,8	0,999	257,6	0,859	300,0	1,000
2	282,3	0,941	299,3	0,998	213,8	0,713	299,9	1,000
3	258,0	0,860	299,1	0,997	178,9	0,596	299,9	0,999
4	232,8	0,776	298,8	0,996	147,5	0,492	299,6	0,999
5	208,5	0,695	298,7	0,996	119,5	0,398	299,6	0,998
6	191,4	0,638	298,6	0,995	99,3	0,331	299,3	0,998
7	189,9	0,633	298,3	0,994	86,1	0,287	299,2	0,997

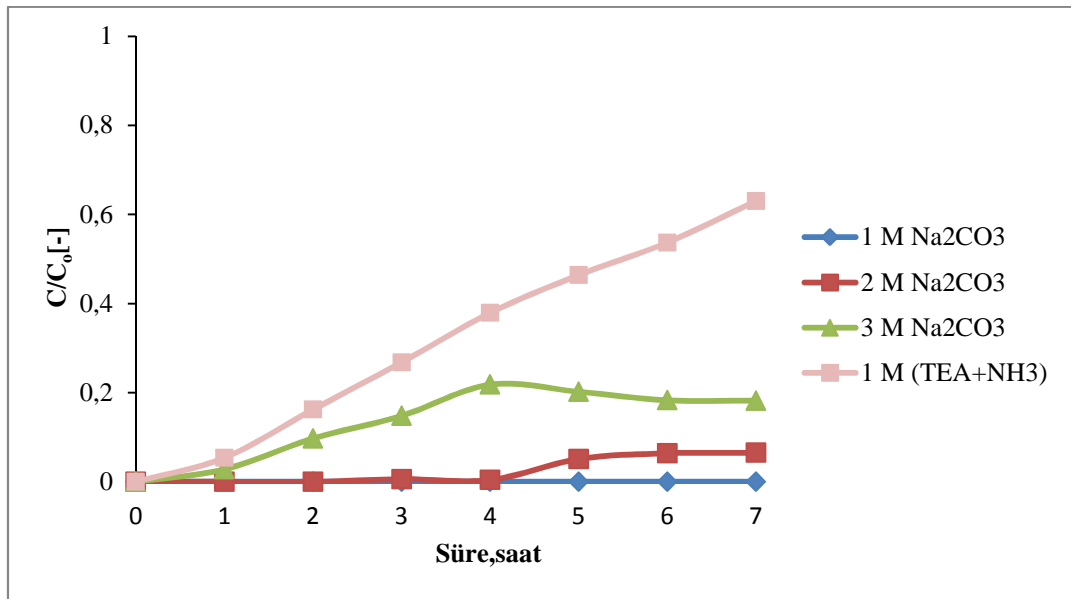
Tablo 6.8. Sıyırma cinsinin Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme): Modifiyer (TBP): %15 w/w; Ekstraktant cinsi: Aliquat 336; Ekstraktant konsantrasyonununun: %25; pH: 4; Çözücü: Diklorometan; Besleme çözültisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözültisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Besleme çözültisi konsantrasyonu: 300 mg/L; Besleme çözültisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözültisi hacmi: 250 mL; NH<sub>4</sub>SCN konsantrasyonu: 0,5 M; Polimer cinsi: CTA; CTA: 480 mg; Membran kalınlığı: 25 µm; Plastikleştirici miktarı: 0,2 mL

Süre	Sıyırma cinsinin Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma fazı)							
	1 M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>				2 M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>			
	Co		Ni		Co		Ni	
	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co()	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
3	0,000	0,000	0,000	0,000	0,650	0,002	0,000	0,000
4	0,000	0,000	0,000	0,000	1,300	0,004	0,000	0,000
5	0,000	0,000	0,000	0,000	1,625	0,005	0,000	0,000
6	0,000	0,000	0,000	0,000	3,575	0,012	0,000	0,000
7	0,000	0,000	0,000	0,000	7,475	0,025	0,000	0,000
Süre	Sıyırma cinsinin Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma fazı)							
	3 M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>				1M NH <sub>3</sub> + 1M TEA			
	Co		Ni		Co		Ni	
	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co()	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1	3,900	0,013	0,000	0,000	22,945	0,076	0,000	0,000
2	1,625	0,005	0,000	0,000	55,413	0,185	0,000	0,000
3	9,913	0,033	0,000	0,000	85,150	0,284	0,423	0,001
4	16,575	0,055	0,000	0,000	120,250	0,401	0,715	0,002
5	26,813	0,089	0,000	0,000	147,388	0,491	0,845	0,003
6	32,500	0,108	0,000	0,000	171,275	0,571	0,943	0,003
7	40,625	0,135	0,000	0,000	198,478	0,662	1,105	0,004



Şekil 6.13. Sıyırma Cinsinin Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme): Modifiyer (TBP): %15 w/w; Ekstraktant cinsi: Aliquat 336; Ekstraktant konsantrasyonununun: %25; pH: 4; Çözücü: Diklorometan; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 300 mg/L; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; NH<sub>4</sub>SCN konsantrasyonu: 0,5 M; Polimer cinsi: CTA; CTA: 480 mg; Membran kalınlığı: 25 µm; Plastikleştirici miktarı: 0,2 mL

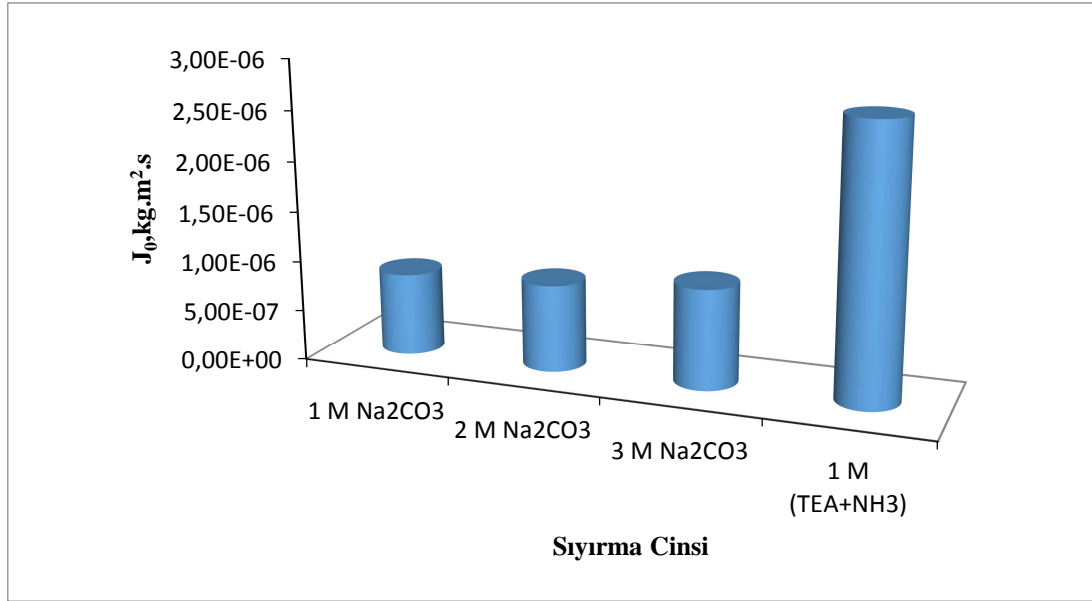
- Ni (II) ekstraksiyonu gerçekleşmediği için şekillerde gösterilmemiştir.



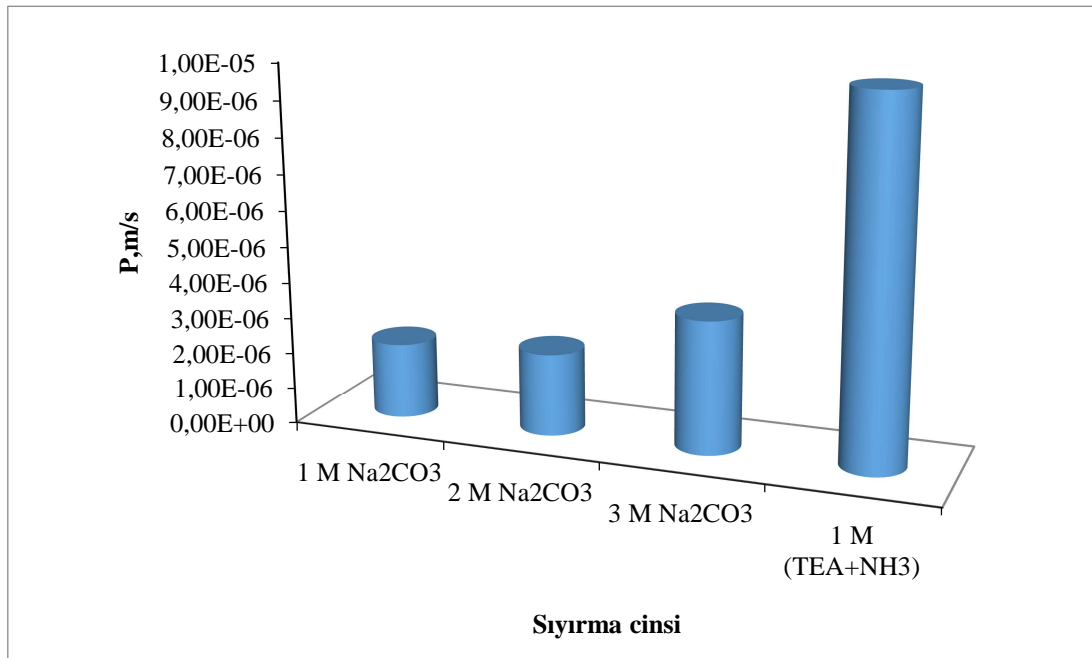
Şekil 6.14. Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma): Modifiyer (TBP): %15 w/w; Ekstraktant cinsi: Aliquat 336; Ekstraktant konsantrasyonununun: %25; pH: 4; Çözücü: Diklorometan; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 300 mg/L; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; NH<sub>4</sub>SCN konsantrasyonu: 0,5 M; Polimer cinsi: CTA; CTA: 480 mg; Membran kalınlığı: 25 µm; Plastikleştirici miktarı: 0,2 mL

- Ni (II) ekstraksiyonu gerçekleşmediği için şekillerde gösterilmemiştir.





Şekil 6.15. Sıyırma cinsinin Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi başlangıç kütle akısı ( $J_0$ ): Modifiyer (TBP): %15 w/w; Ekstraktant cinsi: Aliquat 336; Ekstraktant konsantrasyonununun: %25; pH: 4; Çözücü: Diklorometan; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 300 mg/L; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; NH<sub>4</sub>SCN konsantrasyonu: 0,5 M; Polimer cinsi: CTA; CTA: 480 mg; Membran kalınlığı: 25 µm; Plastikleştirici miktarı: 0,2 mL



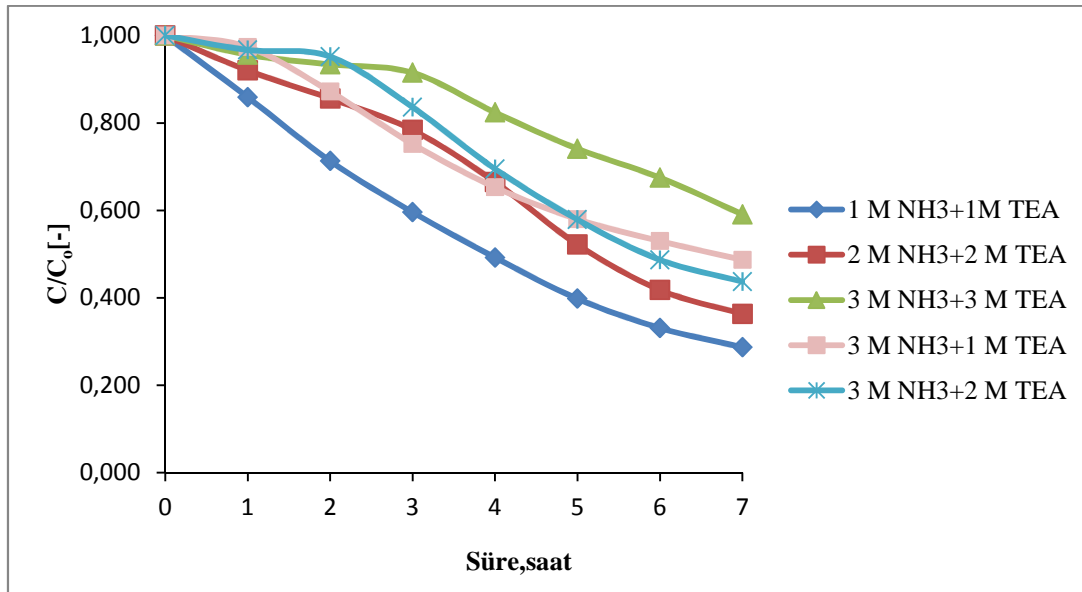
Şekil 6.16. Sıyırma cinsinin Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi permeasyon katsayısı (P): Modifiyer (TBP): %15 w/w; Ekstraktant cinsi: Aliquat 336; Ekstraktant konsantrasyonununun: %25; pH: 4; Çözücü: Diklorometan; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 300 mg/L; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; NH<sub>4</sub>SCN konsantrasyonu: 0,5 M; Polimer cinsi: CTA; CTA: 480 mg; Membran kalınlığı: 25 µm; Plastikleştirici miktarı: 0,2 mL

Tablo 6.9. Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma): Modifiyer (TBP): %15 w/w; Ekstraktant cinsi: Aliquat 336; Ekstraktant konsantrasyonunun: %25; pH: 4; Çözücü: Diklorometan; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 300 mg/L; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; NH<sub>4</sub>SCN konsantrasyonu: 0,5 M; Polimer cinsi: CTA; CTA: 480 mg; Membran kalınlığı: 25 µm; Plastikleştirici miktarı: 0,2 mL

Süre	Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme fazı)											
	1M NH <sub>3</sub> + 1MTEA				2M NH <sub>3</sub> + 2MTEA				3M NH <sub>3</sub> + 3MTEA			
	Co		Ni		Co		Ni		Co		Ni	
	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)
0	300,0	1,000	300,0	1,000	300,0	1,000	300,0	1,000	300,0	1,000	300,0	1,000
1	257,6	0,859	299,7	0,999	271,9	0,920	299,6	0,999	286,8	0,956	299,8	0,999
2	213,8	0,713	299,6	0,998	251,7	0,856	299,2	0,997	280,1	0,934	299,7	0,999
3	178,9	0,596	299,4	0,998	235,3	0,784	299,1	0,997	274,3	0,915	299,6	0,999
4	147,5	0,492	299,3	0,997	199,6	0,665	298,5	0,995	247,2	0,824	299,4	0,998
5	119,5	0,398	299,1	0,997	156,8	0,522	297,6	0,992	222,4	0,741	299,1	0,997
6	99,3	0,331	298,9	0,996	125,5	0,418	297,0	0,990	202,4	0,675	298,8	0,996
7	86,1	0,287	298,8	0,996	108,8	0,363	296,4	0,988	177,2	0,591	298,5	0,995
Süre	Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme fazı)											
	3M NH <sub>3</sub> + 1MTEA				3M NH <sub>3</sub> + 2MTEA							
	Co		Ni		Co		Ni					
	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)				
0	300,0	1,000	300,0	1,000	300,0	1,000	300,0	1,000				
1	292,3	0,974	299,9	1,000	289,9	0,967	299,6	0,999				
2	261,7	0,872	299,7	0,999	285,4	0,952	299,0	0,997				
3	225,7	0,752	299,5	0,998	250,7	0,836	297,6	0,992				
4	196,1	0,653	299,3	0,998	208,4	0,695	295,7	0,986				
5	174,2	0,580	298,9	0,996	173,7	0,579	294,4	0,981				
6	159,2	0,530	298,5	0,995	146,2	0,487	293,8	0,980				
7	146,0	0,487	298,4	0,995	131,1	0,437	293,3	0,978				

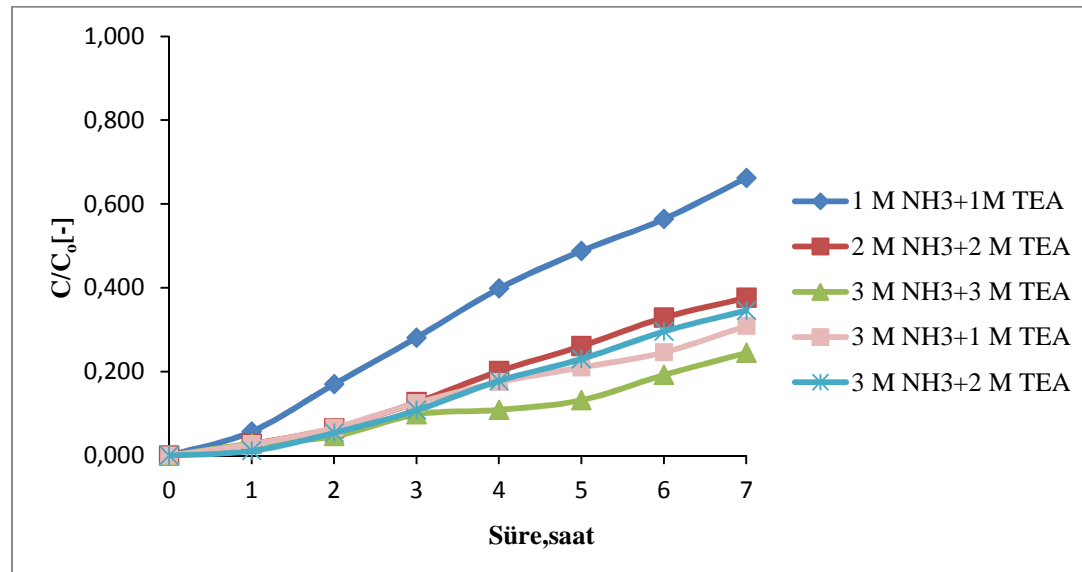
Tablo 6.10. Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma): Modifiyer (TBP): %15 w/w; Ekstraktant cinsi: Aliquat 336; Ekstraktant konsantrasyonununun: %25; pH: 4; Çözücü: Diklorometan; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 300 mg/L; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; NH<sub>4</sub>SCN konsantrasyonu: 0,5 M; Polimer cinsi: CTA; CTA: 480 mg; Membran kalınlığı: 25 µm; Plastikleştirici miktarı: 0,2 mL

Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma fazı)												
Süre	1M NH <sub>3</sub> + 1MTEA				2M NH <sub>3</sub> + 2MTEA				3M NH <sub>3</sub> + 3MTEA			
	Co		Ni		Co		Ni		Co		Ni	
	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co()	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1	17,111	0,057	0,000	0,000	8,288	0,028	0,000	0,000	8,515	0,028	0,000	0,000
2	51,041	0,170	0,000	0,000	19,516	0,065	0,000	0,000	13,666	0,046	0,000	0,000
3	84,386	0,281	0,000	0,000	38,025	0,127	0,000	0,000	29,445	0,098	0,000	0,000
4	119,405	0,398	0,000	0,000	60,288	0,201	0,000	0,000	32,825	0,109	0,000	0,000
5	146,299	0,488	0,000	0,000	78,325	0,261	0,000	0,000	39,683	0,132	0,000	0,000
6	169,146	0,564	0,000	0,000	98,784	0,329	0,000	0,000	57,541	0,192	0,000	0,000
7	198,478	0,662	0,000	0,000	112,808	0,376	0,000	0,000	73,450	0,245	0,000	0,000
Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma fazı)												
Süre	3M NH <sub>3</sub> + 1MTEA				3M NH <sub>3</sub> + 2MTEA							
	Co		Ni		Co		Ni					
	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co()	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)				
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000				
1	8,125	0,027	0,000	0,000	3,266	0,011	0,000	0,000				
2	19,809	0,066	0,000	0,000	16,266	0,054	0,000	0,000				
3	37,391	0,125	0,000	0,000	32,516	0,108	0,000	0,000				
4	52,650	0,175	0,000	0,000	53,268	0,178	0,000	0,000				
5	62,953	0,210	0,000	0,000	68,981	0,230	0,000	0,000				
6	73,938	0,246	0,179	0,001	88,920	0,296	0,166	0,001				
7	92,788	0,309	0,293	0,001	103,643	0,346	0,271	0,001				



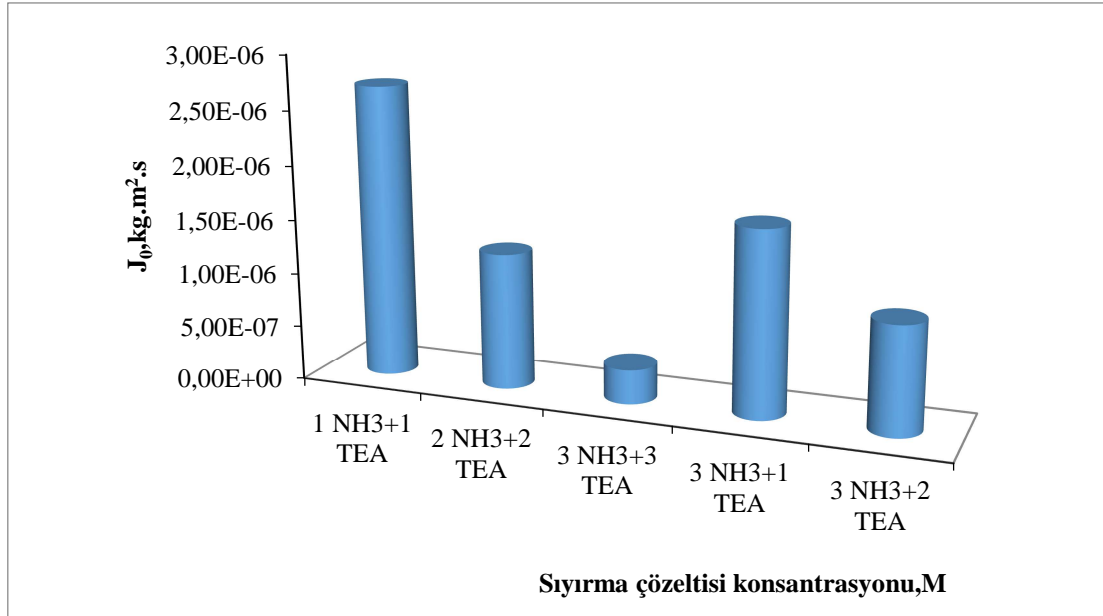
Şekil 6.17. Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme): Modifiyer (TBP): %15 w/w; Ekstraktant cinsi: Aliquat 336; Ekstraktant konsantrasyonununun: %25; pH: 4; Çözücü: Diklorometan; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 300 mg/L; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; NH<sub>4</sub>SCN konsantrasyonu: 0,5 M; Polimer cinsi: CTA; CTA: 480 mg; Membran kalınlığı: 25 µm; Plastikleştirici miktarı: 0,2 mL

- Ni (II) ekstraksiyonu gerçekleşmediği için şekillerde gösterilmemiştir.

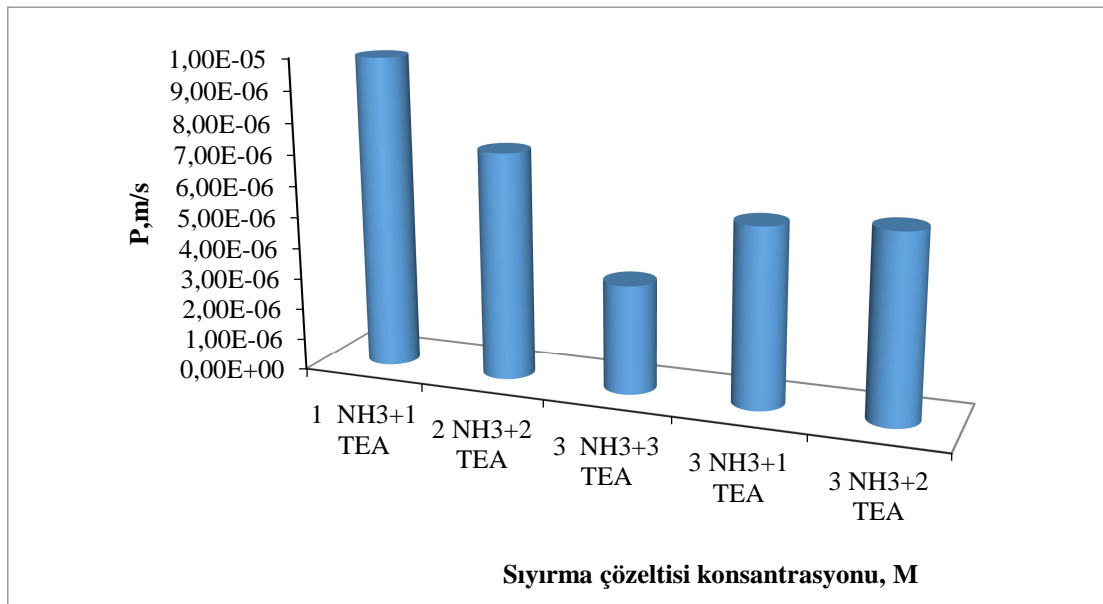


Şekil 6.18. Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma): Modifiyer (TBP): %15 w/w; Ekstraktant cinsi: Aliquat 336; Ekstraktant konsantrasyonununun: %25; pH: 4; Çözücü: Diklorometan; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 300 mg/L; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; NH<sub>4</sub>SCN konsantrasyonu: 0,5 M; Polimer cinsi: CTA; CTA: 480 mg; Membran kalınlığı: 25 µm; Plastikleştirici miktarı: 0,2 mL

- Ni (II) ekstraksiyonu gerçekleşmediği için şekillerde gösterilmemiştir.



Şekil 6.19. Sıyırma çözeltisi konsantrasyonunun Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi başlangıç kütle akısı ( $J_0$ ): Modifiyer (TBP): %15 w/w; Ekstraktant cinsi: Aliquat 336; Ekstraktant konsantrasyonunun: %25; pH: 4; Çözücü: Diklorometan; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 300 mg/L; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL;  $\text{NH}_4\text{SCN}$  konsantrasyonu: 0,5 M; Polimer cinsi: CTA; CTA: 480 mg; Membran kalınlığı: 25  $\mu\text{m}$ ; Plastikleştirici miktarı: 0,2 mL



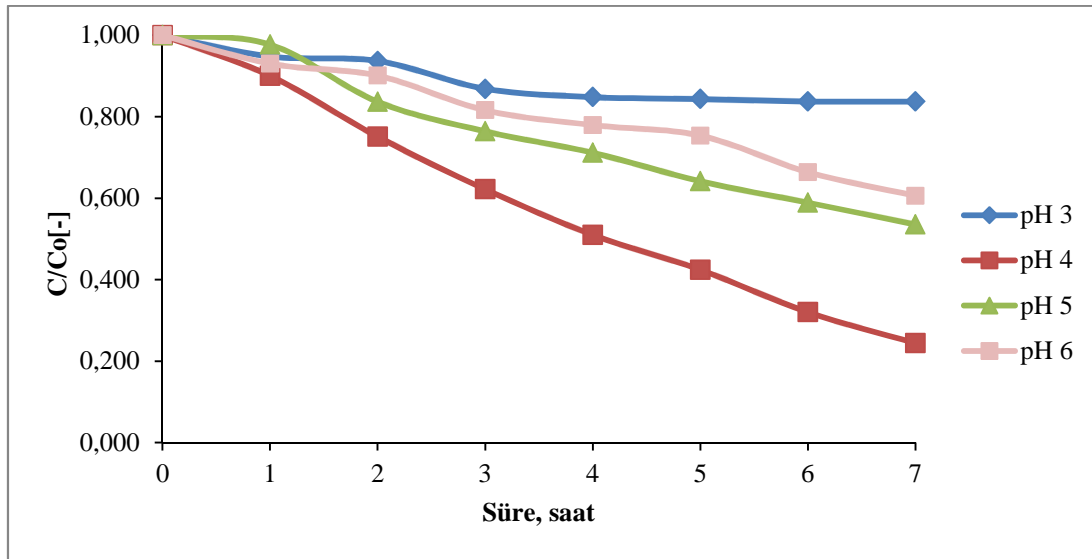
Şekil 6.20. Sıyırma çözeltisi konsantrasyonunun Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi permeasyon katsayısı (P): Modifiyer (TBP): %15 w/w; Ekstraktant cinsi: Aliquat 336; Ekstraktant konsantrasyonunun: %25; pH: 4; Çözücü: Diklorometan; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 300 mg/L; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL;  $\text{NH}_4\text{SCN}$  konsantrasyonu: 0,5 M; Polimer cinsi: CTA; CTA: 480 mg; Membran kalınlığı: 25  $\mu\text{m}$ ; Plastikleştirici miktarı: 0,2 mL

Tablo 6.11. Besleme Çözeltilisi pH'sının Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (besleme): Modifiyer (TBP) :%15 w/w; Ekstraktant cinsi: Aliquat 336; Ekstraktant konsantrasyonu: %25; Çözücü: Diklorometan; Besleme çözeltilisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltilisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltilisi konsantrasyonu: 1M NH<sub>3</sub> + 1M TEA; Besleme çözeltilisi konsantrasyonu: 300 mg/L; Plastikleştirici (NPPE): 0,2 mL; Besleme çözeltilisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltilisi hacmi: 250 mL; NH<sub>4</sub>SCN konsantrasyonu: 0,5 M; Polimer cinsi: CTA; CTA: 480 mg; Membran kalınlığı: 25 µm

Süre	Besleme çözeltilisi pH'ının Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme fazı)							
	3				4			
	Co		Ni		Co		Ni	
	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co()	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)
0	300,0	1,000	300,0	1,000	300,0	1,000	300,0	1,000
1	284,3	0,948	299,9	1,000	270,1	0,900	299,9	1,000
2	281,0	0,937	299,8	0,999	225,4	0,751	299,9	1,000
3	260,5	0,868	299,7	0,999	186,6	0,622	299,8	0,999
4	254,4	0,848	299,6	0,998	153,1	0,510	299,6	0,999
5	253,0	0,844	299,4	0,998	127,3	0,424	299,5	0,998
6	251,2	0,837	299,2	0,997	96,1	0,320	299,3	0,998
7	251,1	0,837	299,1	0,997	73,3	0,244	299,1	0,997
Süre	Besleme çözeltilisi pH'ının Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme fazı)							
	5				6			
	Co		Ni		Co		Ni	
	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co()	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)
0	300,0	1,000	300,0	1,000	300,0	1,000	300,0	1,000
1	293,2	0,977	300,0	1,000	279,1	0,930	299,7	0,999
2	251,0	0,837	299,7	0,999	270,2	0,901	299,4	0,998
3	229,3	0,764	299,5	0,998	244,7	0,816	299,0	0,997
4	213,5	0,712	299,4	0,998	233,8	0,780	298,6	0,995
5	192,6	0,642	299,1	0,997	226,1	0,754	298,5	0,995
6	176,8	0,589	298,9	0,996	199,2	0,664	298,0	0,993
7	160,7	0,536	298,5	0,995	181,7	0,606	297,6	0,992

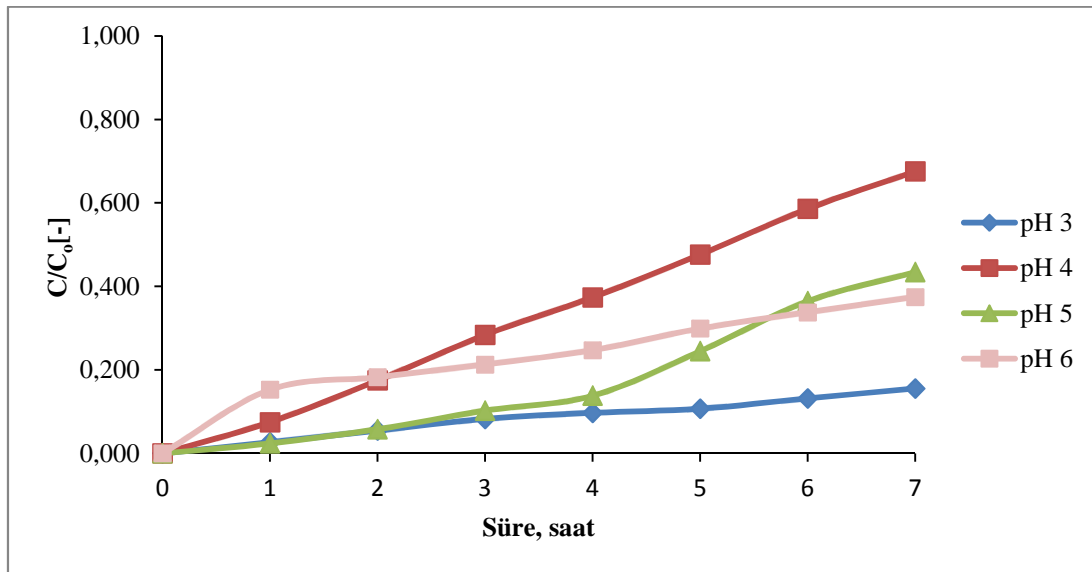
Tablo 6.12. Besleme Çözeltilisi pH'sının Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma): Modifiyer (TBP): %15 w/w; Ekstraktant cinsi: Aliquat 336; Ekstraktant konsantrasyonu: %25; Çözücü: Diklorometan; Besleme çözeltilisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltilisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltilisi konsantrasyonu: 1M NH<sub>3</sub> + 1M TEA; Besleme çözeltilisi konsantrasyonu: 300 mg/L; Plastikleştirici (NPPE): 0,2 mL; Besleme çözeltilisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltilisi hacmi: 250 mL; NH<sub>4</sub>SCN konsantrasyonu: 0,5 M; Polimer cinsi: CTA; CTA: 480 mg; Membran kalınlığı: 25µm

Süre	Besleme çözeltilisi pH'ının Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma fazı)							
	3				4			
	Co		Ni		Co		Ni	
	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co()	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1	7,979	0,027	0,000	0,000	22,463	0,075	0,000	0,000
2	16,315	0,054	0,000	0,000	52,453	0,175	0,000	0,000
3	24,749	0,083	0,000	0,000	85,157	0,284	0,097	0,000
4	29,071	0,097	0,000	0,000	112,148	0,374	0,166	0,001
5	32,078	0,107	0,000	0,000	142,947	0,476	0,197	0,001
6	39,520	0,132	0,000	0,000	175,741	0,586	0,217	0,001
7	46,654	0,156	0,276	0,001	202,642	0,675	0,255	0,001
Süre	Besleme çözeltilisi pH'ının Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma fazı)							
	5				6			
	Co		Ni		Co		Ni	
	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co()	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1	7,134	0,024	0,000	0,000	45,756	0,153	0,000	0,000
2	17,386	0,058	0,000	0,000	54,770	0,183	0,000	0,000
3	30,724	0,102	0,014	0,014	63,908	0,213	0,000	0,000
4	41,425	0,138	0,024	0,024	74,170	0,247	0,000	0,000
5	73,424	0,245	0,029	0,029	89,702	0,299	0,000	0,000
6	109,364	0,364	0,032	0,032	101,336	0,338	0,000	0,000
7	130,226	0,434	0,038	0,038	112,346	0,375	0,138	0,000



Şekil 6.21. Besleme Çözeltisi pH'sının Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (besleme): Modifiyer (TBP): %15 w/w; Ekstraktant cinsi: Aliquat 336; Ekstraktant konsantrasyonu: %25; Çözücü: Diklorometan; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 1M NH<sub>3</sub> + 1M TEA; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 300 mg/L; Plastikleştirici (NPPE): 0,2 mL; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; NH<sub>4</sub>SCN konsantrasyonu: 0,5 M; Polimer cinsi: CTA; CTA: 480 mg; Membran kalınlığı :25 µm

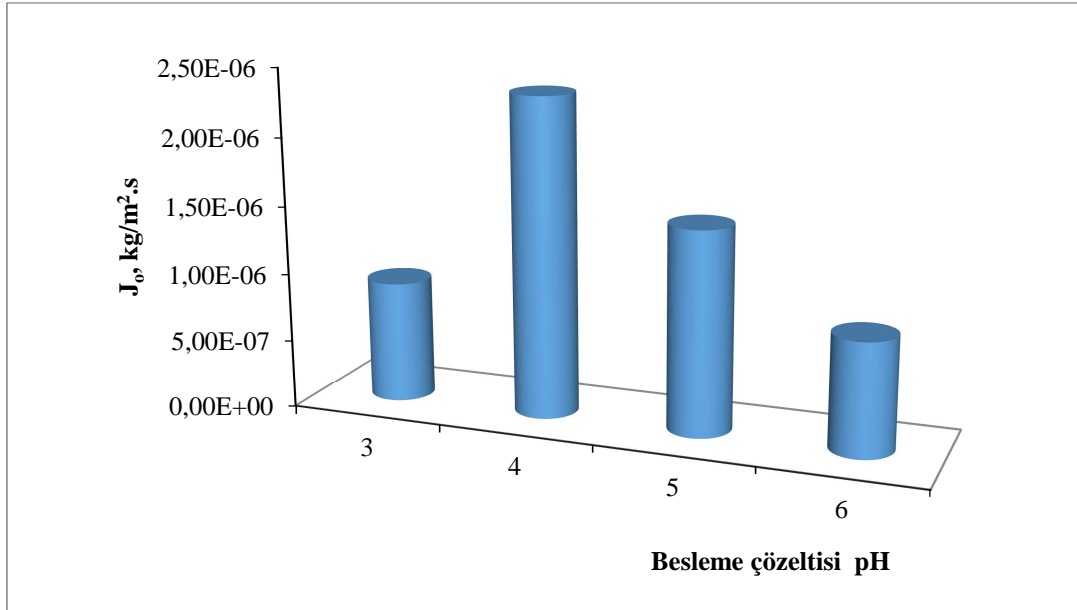
- Ni (II) ekstraksiyonu gerçekleşmediği için şekillerde gösterilmemiştir.



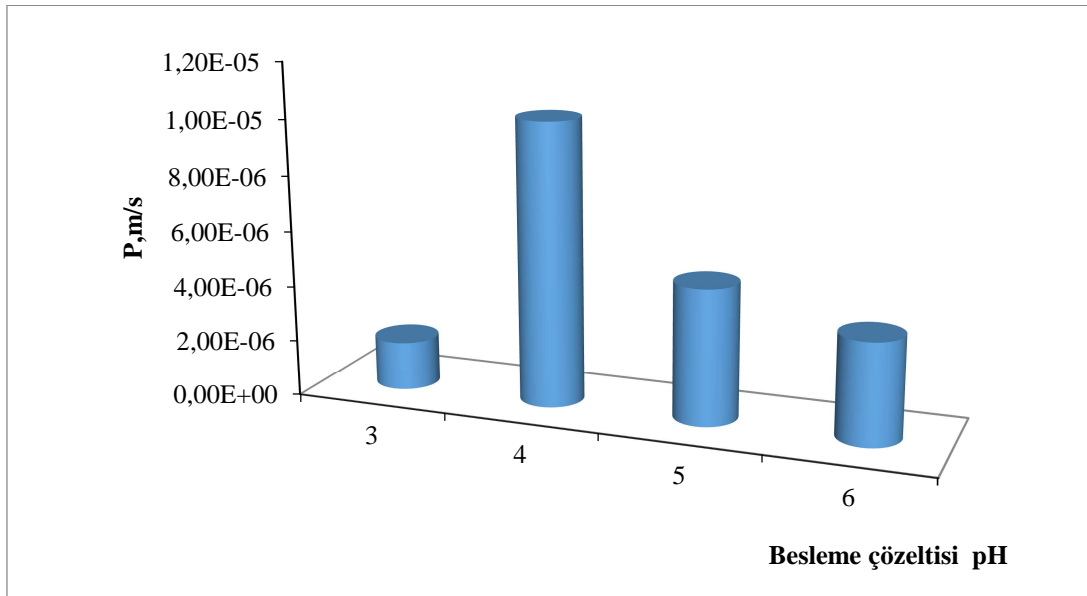
Şekil 6.22. Besleme Çözeltisi pH'sının Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma): Modifiyer (TBP): %15 w/w; Ekstraktant cinsi: Aliquat 336; Ekstraktant konsantrasyonu: %25; Çözücü: Diklorometan; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 1M NH<sub>3</sub> + 1M TEA; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 300 mg/L; Plastikleştirici (NPPE): 0,2 mL; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; NH<sub>4</sub>SCN konsantrasyonu: 0,5 M; Polimer cinsi: CTA; CTA: 480 mg; Membran kalınlığı :25 µm

- Ni (II) ekstraksiyonu gerçekleşmediği için şekillerde gösterilmemiştir.





Şekil 6.23. Besleme Çözeltisi pH'sının Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi başlangıç kütle akısı ( $J_0$ ): Modifiyer (TBP): %15 w/w; Ekstraktant cinsi: Aliquat 336; Ekstraktant konsantrasyonu: %25; Çözücü: Diklorometan; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 1M NH<sub>3</sub> + 1M TEA; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 300 mg/L; Plastikleştirici (NPPE): 0,2 mL; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; NH<sub>4</sub>SCN konsantrasyonu: 0,5 M; Polimer cinsi: CTA; CTA: 480 mg; Membran kalınlığı: 25  $\mu$ m



Şekil 6.24. Besleme Çözeltisi pH'sının Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi permeasyon katsayısı (P): Modifiyer (TBP): %15 w/w; Ekstraktant cinsi: Aliquat 336; Ekstraktant konsantrasyonu: %25; Çözücü: Diklorometan; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 1M NH<sub>3</sub> + 1M TEA; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 300 mg/L; Plastikleştirici (NPPE): 0,2 mL; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; NH<sub>4</sub>SCN konsantrasyonu: 0,5 M; Polimer cinsi: CTA; CTA: 480 mg; Membran kalınlığı: 25  $\mu$ m

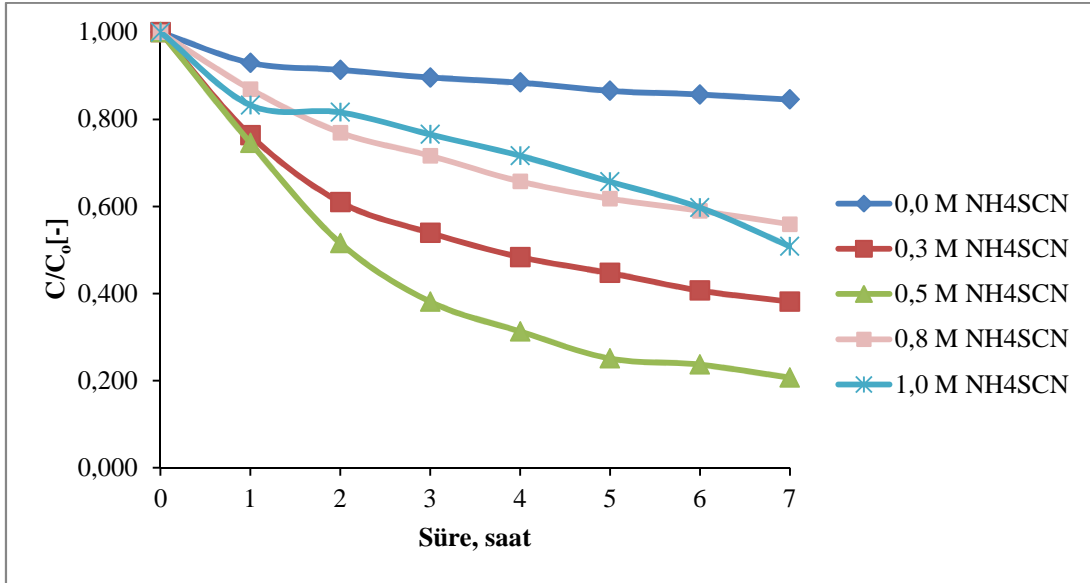
Tablo 6.13. Besleme çözeltilisindeki NH<sub>4</sub>SCN konsantrasyon Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme):

Modifiyer (TBP): %15 w/w; Ekstraktant cinsi: Aliquat 336; Ekstraktant konsantrasyonu: %25; Çözücü: Diklorometan; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 1M NH<sub>3</sub> + 1M TEA; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 300 mg/L; Plastikleştirici (NPPE): 0,2 mL; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; Besleme Çözeltisi pH: 4; Polimer Cinsi: CTA; CTA: 480 mg; Membran kalınlığı: 25 µm

Süre	Besleme çözeltilisindeki NH <sub>4</sub> SCN konsantrasyon Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme fazı)											
	0 M NH <sub>4</sub> SCN				0,3M NH <sub>4</sub> SCN				0,5M NH <sub>4</sub> SCN			
	Co		Ni		Co		Ni		Co		Ni	
	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(0)	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)
0	300,0	1,000	300,0	1,000	300,0	1,000	300,0	1,000	300,0	1,000	300,0	1,000
1	278,9	0,930	299,7	0,999	229,0	0,763	296,3	0,988	220,5	0,746	299,4	0,998
2	274,1	0,914	298,5	0,995	183,0	0,610	295,2	0,984	151,7	0,516	298,3	0,994
3	268,8	0,896	298,1	0,994	161,9	0,540	294,3	0,981	114,4	0,381	298,2	0,994
4	265,3	0,884	298,0	0,993	145,1	0,484	293,2	0,977	93,9	0,313	298,0	0,994
5	259,6	0,865	297,6	0,992	134,1	0,447	291,9	0,973	75,3	0,251	297,9	0,993
6	257,1	0,857	296,8	0,989	122,1	0,407	291,2	0,971	71,1	0,237	297,2	0,991
7	253,6	0,845	296,2	0,988	114,4	0,381	289,9	0,966	62,1	0,207	297,0	0,990
Süre	Besleme çözeltilisindeki NH <sub>4</sub> SCN konsantrasyon Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme fazı)											
	0,8M NH <sub>4</sub> SCN				1,0M NH <sub>4</sub> SCN							
	Co		Ni		Co		Ni					
	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(0)	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)				
0	300,0	1,000	300,0	1,000	300,0	1,000	300,0	1,000				
1	260,8	0,869	299,1	0,997	249,8	0,833	299,2	0,998				
2	230,9	0,770	297,5	0,992	244,8	0,816	298,9	0,996				
3	214,9	0,716	296,5	0,989	229,6	0,765	297,8	0,993				
4	197,3	0,657	295,4	0,985	214,9	0,716	297,1	0,990				
5	185,4	0,618	294,5	0,982	197,0	0,657	296,4	0,988				
6	177,0	0,590	293,3	0,978	179,2	0,597	296,2	0,987				
7	167,8	0,559	292,7	0,976	152,6	0,509	295,6	0,986				

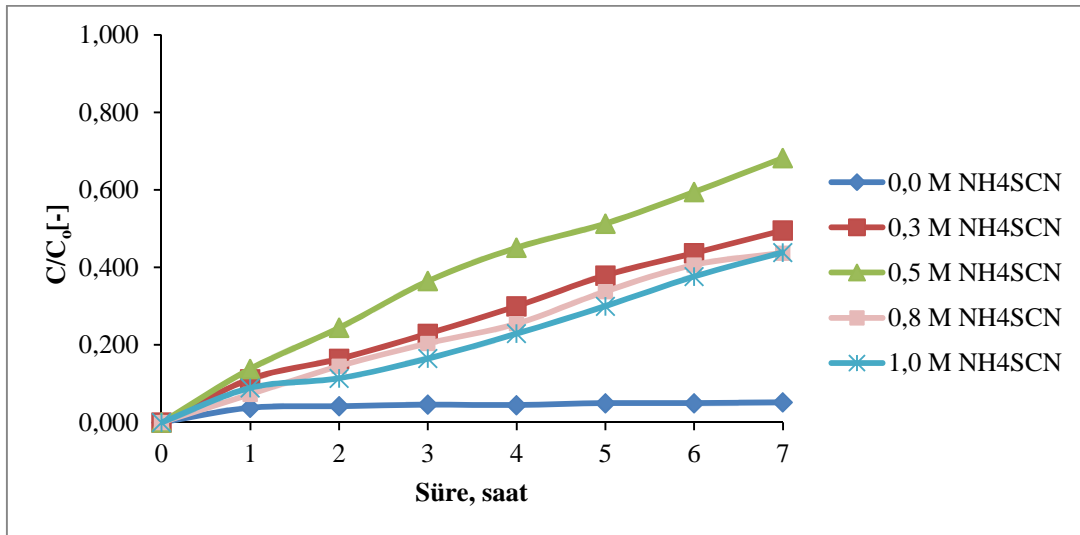
Tablo 6.14. Besleme çözeltilisindeki  $\text{NH}_4\text{SCN}$  konsantrasyon Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma):  
 Modifiyer (TBP): %15 w/w; Ekstraktant cinsi: Aliquat 336; Ekstraktant konsantrasyonu: %25;  
 Çözücü: Diklorometan; Besleme çözeltilisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltilisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltilisi konsantrasyonu: 1M  $\text{NH}_3$  + 1M TEA; Besleme çözeltilisi konsantrasyonu: 300 mg/L; Plastikleştirici (NPPE): 0,2 mL; Besleme çözeltilisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltilisi hacmi: 250 mL; Besleme Çözeltilisi pH: 4; Polimer cinsi: CTA; CTA: 480 mg; Membran kalınlığı: 25  $\mu\text{m}$

Süre	Besleme çözeltilisindeki $\text{NH}_4\text{SCN}$ konsantrasyon Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma fazı)											
	0 M $\text{NH}_4\text{SCN}$				0,3 M $\text{NH}_4\text{SCN}$				0,5 M $\text{NH}_4\text{SCN}$			
	Co		Ni		Co		Ni		Co		Ni	
	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co()	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1	11,340	0,038	0,000	0,000	33,524	0,112	0,000	0,000	41,600	0,139	0,000	0,000
2	12,570	0,042	0,000	0,000	49,189	0,164	0,000	0,000	73,466	0,245	0,000	0,000
3	13,800	0,046	0,000	0,000	68,738	0,229	0,419	0,001	109,736	0,366	0,013	0,000
4	13,445	0,045	0,000	0,000	90,025	0,300	0,718	0,002	135,639	0,452	0,023	0,000
5	14,964	0,050	0,000	0,000	113,831	0,379	0,852	0,003	154,440	0,515	0,030	0,000
6	14,955	0,050	0,000	0,000	131,154	0,437	0,942	0,003	178,945	0,596	0,034	0,000
7	15,600	0,052	0,138	0,000	148,655	0,496	1,105	0,004	205,400	0,685	0,039	0,000
Süre	Besleme çözeltilisindeki $\text{NH}_4\text{SCN}$ konsantrasyon Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma fazı)											
	0,8 M $\text{NH}_4\text{SCN}$				1,0 M $\text{NH}_4\text{SCN}$							
	Co		Ni		Co		Ni					
	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co()	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)				
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000				
1	21,873	0,073	0,000	0,000	26,715	0,089	0,000	0,000				
2	43,534	0,145	0,000	0,000	34,174	0,114	0,000	0,000				
3	61,165	0,204	0,210	0,000	49,433	0,165	0,000	0,000				
4	76,424	0,255	0,360	0,001	68,738	0,229	0,000	0,000				
5	101,433	0,338	0,428	0,001	90,025	0,300	0,000	0,000				
6	121,973	0,407	0,473	0,001	112,970	0,377	0,000	0,000				
7	131,186	0,437	0,563	0,001	131,625	0,439	0,179	0,001				



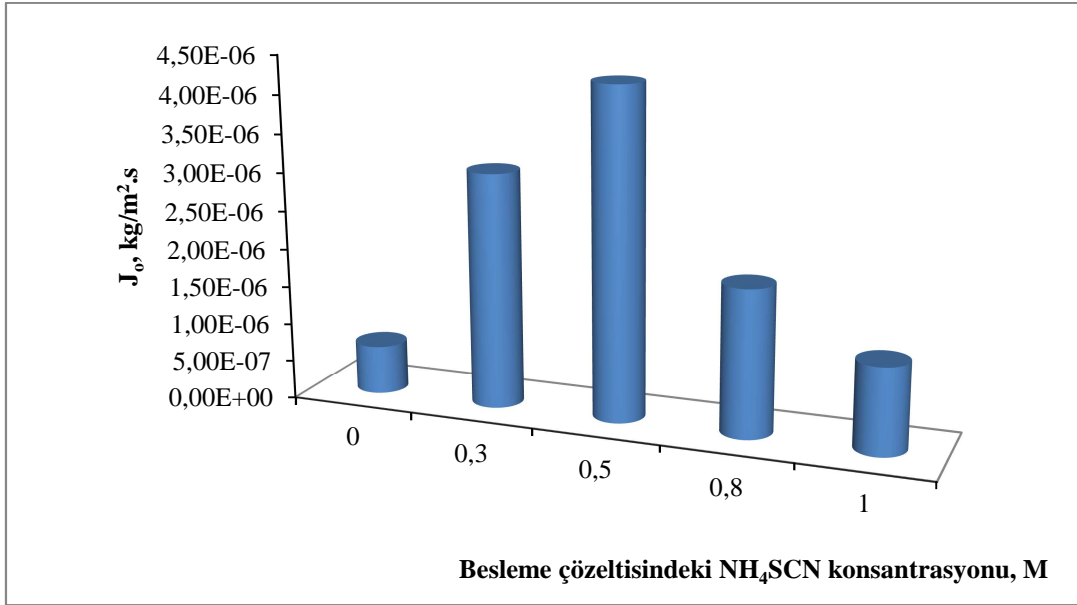
Şekil 6.25. Besleme çözeltisindeki  $\text{NH}_4\text{SCN}$  konsantrasyonunun  $\text{Co (II)}$  ve  $\text{Ni (II)}$  ekstraksiyonuna etkisi (Besleme): Modifiyer (TBP): %15 w/w; Ekstraktant cinsi: Aliquat 336; Ekstraktant konsantrasyonu: %25; Çözücü: Diklorometan; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 1M  $\text{NH}_3$  + 1M TEA; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 300 mg/L; Plastikleştirici (NPPE): 0,2 mL; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; Besleme Çözeltisi pH: 4; Polimer cinsi: CTA; CTA: 480 mg; Membran kalınlığı: 25  $\mu\text{m}$

- $\text{Ni (II)}$  ekstraksiyonu gerçekleşmediği için şekillerde gösterilmemiştir.

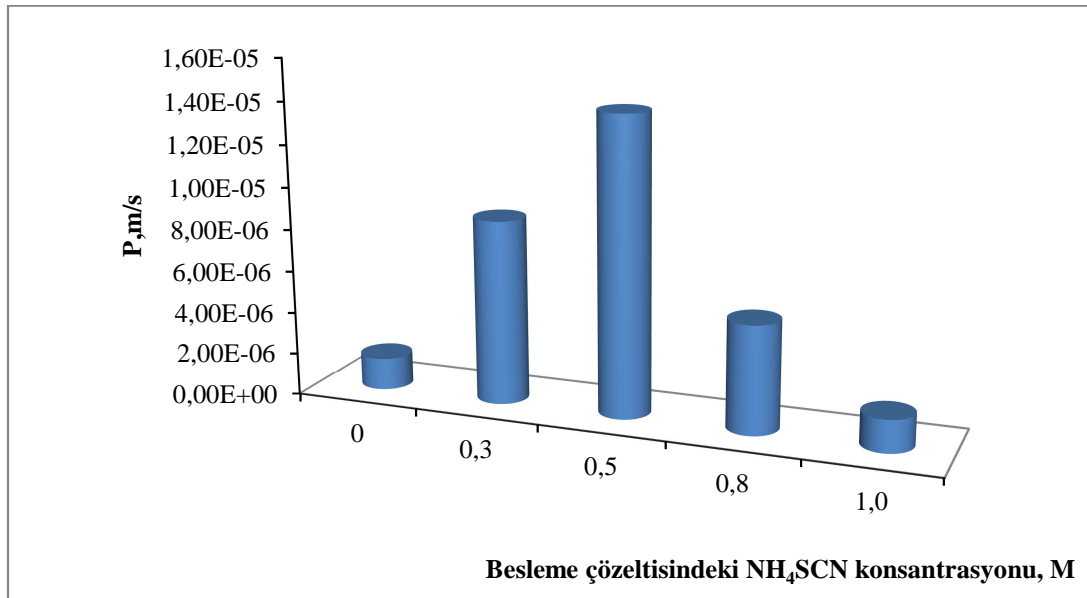


Şekil 6.26. Besleme çözeltisindeki  $\text{NH}_4\text{SCN}$  konsantrasyonunun  $\text{Co (II)}$  ve  $\text{Ni (II)}$  ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma): Modifiyer (TBP): %15 w/w; Ekstraktant cinsi: Aliquat 336; Ekstraktant konsantrasyonu: %25; Çözücü: Diklorometan; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 1M  $\text{NH}_3$  + 1M TEA; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 300 mg/L; Plastikleştirici (NPPE): 0,2 mL; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; Besleme Çözeltisi pH: 4; Polimer cinsi: CTA; CTA: 480 mg; Membran kalınlığı: 25  $\mu\text{m}$

- $\text{Ni (II)}$  ekstraksiyonu gerçekleşmediği için şekillerde gösterilmemiştir.



Şekil 6.27. Besleme çözeltisindeki NH<sub>4</sub>SCN Konsantrasyon Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi başlangıç kütle akısı (J<sub>0</sub>): Modifiyer (TBP): %15 w/w; Ekstraktant cinsi: Aliquat 336; Ekstraktant konsantrasyonu: %25; Çözücü: Diklorometan; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 1M NH<sub>3</sub> + 1M TEA; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 300 mg/L; Plastikleştirici (NPPE): 0,2 mL; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; Besleme Çözeltisi pH: 4; Polimer cinsi: CTA; CTA: 480 mg; Membran kalınlığı: 25 µm



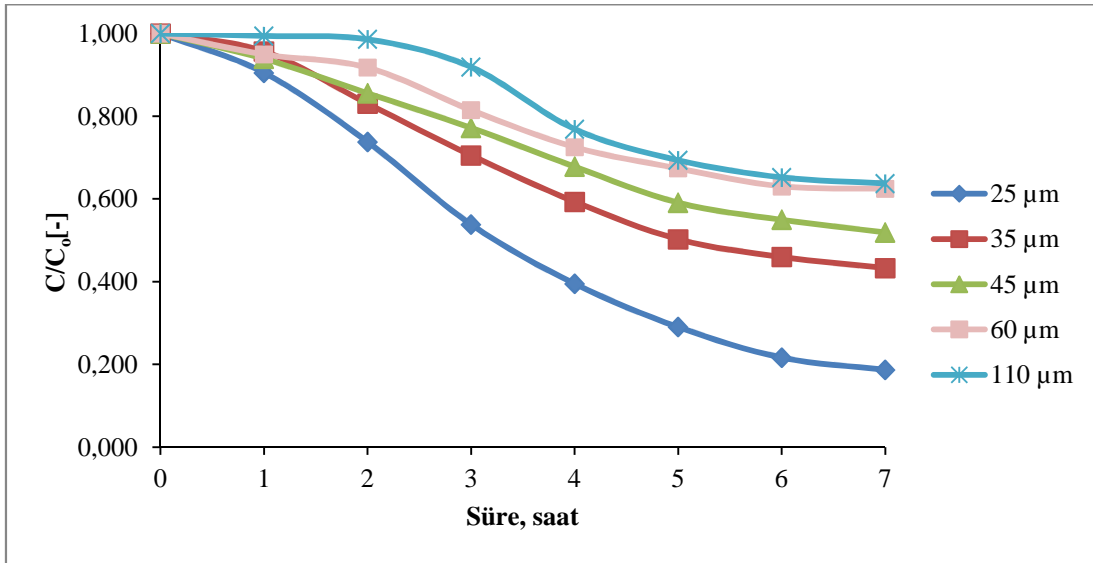
Şekil 6.28. Besleme çözeltisindeki NH<sub>4</sub>SCN konsantrasyon Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi permeasyon katsayısı (P): Modifiyer (TBP): %15 w/w; Ekstraktant cinsi: Aliquat 336; Ekstraktant konsantrasyonu: %25; Çözücü: Diklorometan; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 1M NH<sub>3</sub> + 1M TEA; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 300 mg/L; Plastikleştirici (NPPE): 0,2 mL; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; Besleme Çözeltisi pH: 4; Polimer cinsi: CTA; CTA: 480 mg; Membran kalınlığı: 25 µm

Tablo 6.15. Membran kalınlığının Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (besleme): Modifiyer (TBP): %15 w/w; Ekstraktant cinsi: Aliquat 336; pH: 4; Ekstraktant konsantrasyonu: %25; Çözücü: Diklorometan; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 1M NH<sub>3</sub> + 1M TEA; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 300 mg/L; Plastikleştirici (NPPE): 0,2 mL; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; NH<sub>4</sub>SCN konsantrasyonu: 0,5 M; Polimer cinsi: CTA; CTA: 480 mg

Süre	Membran kalınlığının Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme fazı)											
	25				35				45			
	Co		Ni		Co		Ni		Co		Ni	
	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co()	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)
0	300,0	1,000	300,0	1,000	300,0	1,000	300,0	1,000	300,0	1,000	300,0	1,000
1	271,5	0,905	299,5	0,998	282,7	0,957	299,4	0,998	281,7	0,939	299,5	0,998
2	221,4	0,738	298,8	0,996	244,2	0,831	298,8	0,996	256,7	0,856	298,8	0,996
3	161,5	0,538	298,7	0,996	211,6	0,705	298,7	0,996	231,6	0,772	298,7	0,996
4	118,5	0,395	298,2	0,994	178,0	0,593	298,2	0,994	203,4	0,678	298,2	0,994
5	87,1	0,290	297,8	0,993	150,7	0,503	297,8	0,993	177,2	0,591	297,8	0,993
6	64,9	0,216	297,5	0,992	137,9	0,460	297,5	0,992	164,9	0,550	297,5	0,992
7	56,0	0,187	297,4	0,992	129,9	0,433	297,4	0,992	155,7	0,519	297,4	0,992
Süre	Membran kalınlığının Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme fazı)											
	60				110							
	Co		Ni		Co		Ni					
	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co()	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)				
0	300,0	1,000	300,0	1,000	300,0	1,000	300,0	1,000				
1	284,9	0,950	300,0	1,000	298,2	0,994	271,5	0,905				
2	275,3	0,918	300,0	1,000	295,8	0,986	221,4	0,738				
3	244,5	0,815	300,0	1,000	275,8	0,919	161,5	0,538				
4	217,6	0,725	300,0	1,000	230,7	0,769	118,5	0,395				
5	202,2	0,674	299,9	1,000	208,1	0,694	87,1	0,290				
6	189,2	0,630	299,9	1,000	195,6	0,652	64,9	0,216				
7	187,4	0,625	299,8	1,000	191,2	0,637	56,0	0,187				

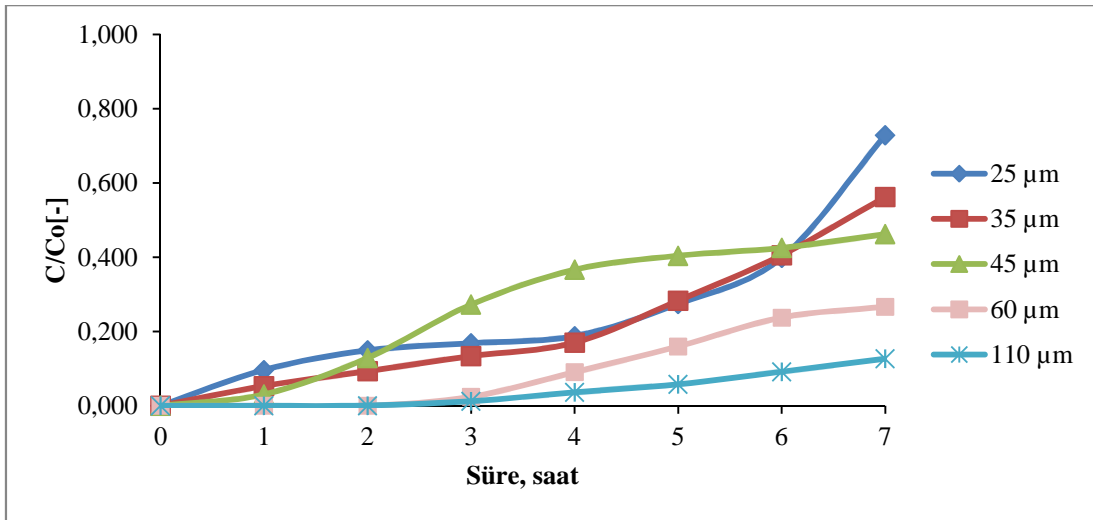
Tablo 6.16. Membran kalınlığının Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma): Modifiyer (TBP): %15 w/w; Ekstraktant cinsi: Aliquat 336; pH: 4; Ekstraktant konsantrasyonu: %25; Çözücü: Diklorometan; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 1M NH<sub>3</sub> + 1M TEA; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 300 mg/L; Plastikleştirici (NPPE): 0,2 mL; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; NH<sub>4</sub>SCN konsantrasyonu: 0,5 M; Polimer cinsi: CTA; CTA: 480 mg

Süre	Membran kalınlığının Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma fazı)											
	25				35				45			
	Co		Ni		Co		Ni		Co		Ni	
	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co()	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1	28,975	0,097	0,000	0,000	16,025	0,053	0,000	0,000	9,225	0,031	0,001	0,000
2	44,775	0,149	0,056	0,000	27,975	0,093	0,077	0,000	38,625	0,129	0,087	0,000
3	50,538	0,168	0,063	0,000	40,125	0,134	0,086	0,000	81,763	0,273	0,097	0,000
4	56,363	0,188	0,070	0,000	51,063	0,170	0,096	0,000	109,963	0,367	0,107	0,000
5	82,338	0,274	0,077	0,000	85,000	0,283	0,106	0,000	121,250	0,404	0,117	0,000
6	119,688	0,399	0,091	0,000	121,875	0,406	0,125	0,000	127,625	0,425	0,137	0,000
7	218,750	0,729	0,099	0,000	168,750	0,563	0,136	0,000	138,763	0,463	0,149	0,000
Süre	Membran kalınlığının Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma fazı)											
	60				110							
	Co		Ni		Co		Ni					
	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co()	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)				
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000				
1	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000				
2	0,000	0,000	0,084	0,000	0,150	0,000	0,060	0,000				
3	7,250	0,024	0,095	0,000	3,688	0,012	0,068	0,000				
4	27,225	0,091	0,105	0,000	10,913	0,036	0,075	0,000				
5	48,013	0,160	0,116	0,000	17,350	0,058	0,083	0,000				
6	71,338	0,238	0,137	0,000	27,550	0,092	0,098	0,000				
7	80,050	0,267	0,149	0,000	38,050	0,127	0,107	0,000				



Şekil 6.29. Membran kalınlığının Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (besleme): Modifiyer (TBP): %15 w/w; Ekstraktant cinsi: Aliquat 336; pH: 4; Ekstraktant konsantrasyonu: %25; Çözücü: Diklorometan; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 1M NH<sub>3</sub> + 1M TEA; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 300 mg/L; Plastikleştirici (NPPE): 0,2 mL; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; NH<sub>4</sub>SCN konsantrasyonu: 0,5 M; Polimer cinsi: CTA; CTA: 480 mg

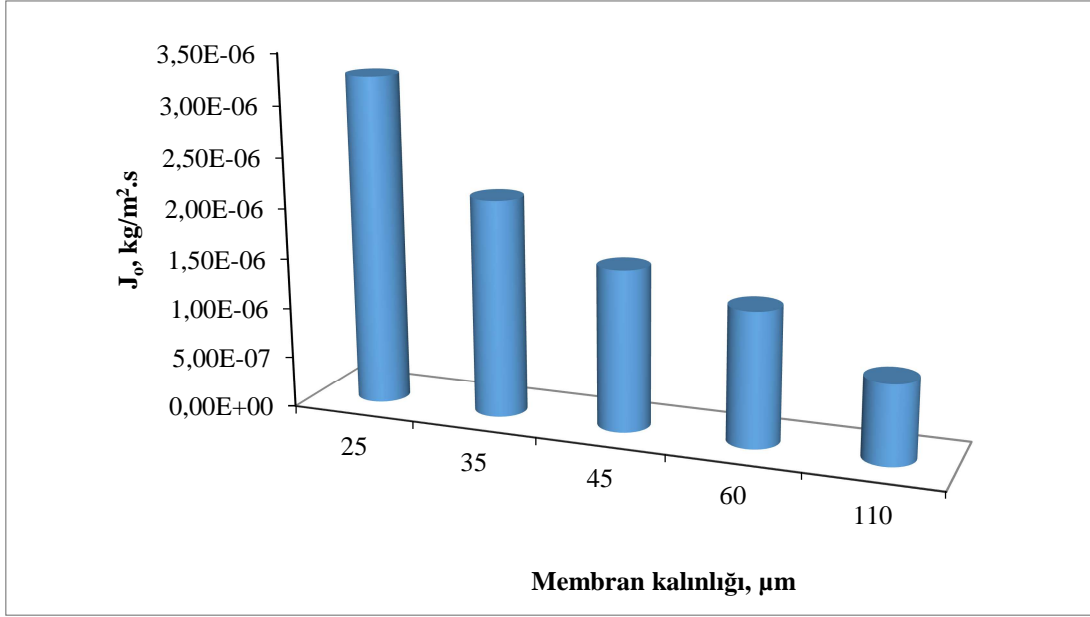
- Ni (II) ekstraksiyonu gerçekleşmediği için şekillerde gösterilmemiştir.



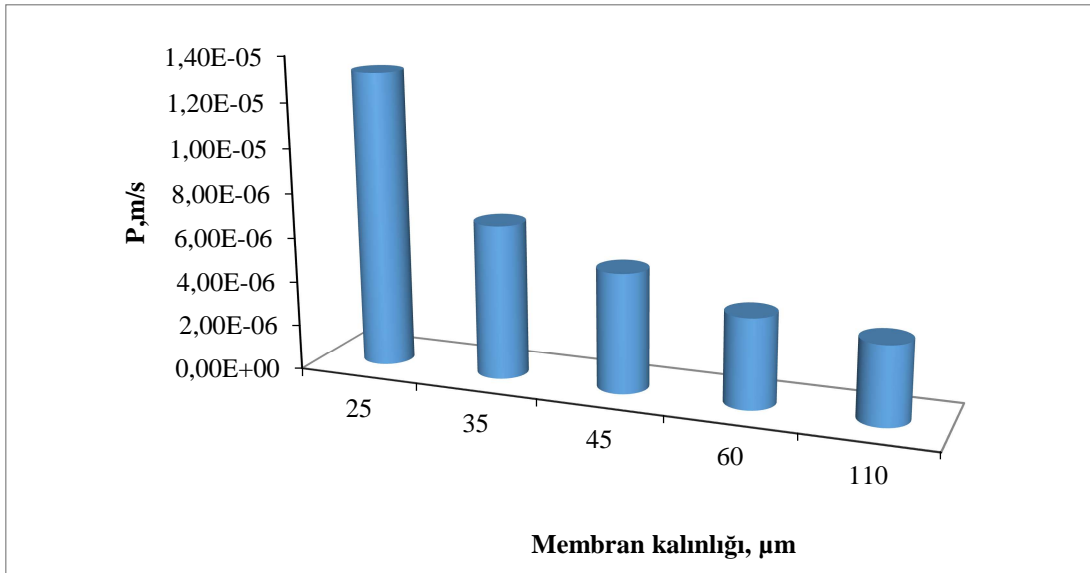
Şekil 6.30. Membran kalınlığının Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma): Modifiyer (TBP): %15 w/w; Ekstraktant cinsi: Aliquat 336; pH: 4; Ekstraktant konsantrasyonu: %25; Çözücü: Diklorometan; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 1M NH<sub>3</sub> + 1M TEA; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 300 mg/L; Plastikleştirici (NPPE): 0,2 mL; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; NH<sub>4</sub>SCN konsantrasyonu: 0,5 M; Polimer cinsi: CTA; CTA: 480 mg

- Ni (II) ekstraksiyonu gerçekleşmediği için şekillerde gösterilmemiştir.





Şekil 6.31. Membran kalınlığının Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi başlangıç kütle akısı ( $J_0$ ): Modifiyer (TBP): %15 w/w; Ekstraktant cinsi: Aliquat 336; pH: 4; Ekstraktant konsantrasyonu: %25; Çözücü: Diklorometan; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 1M  $\text{NH}_3$  + 1M TEA; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 300 mg/L; Plastikleştirici (NPPE): 0,2 mL; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL;  $\text{NH}_4\text{SCN}$  konsantrasyonu: 0,5 M; Polimer cinsi: CTA; CTA: 480 mg



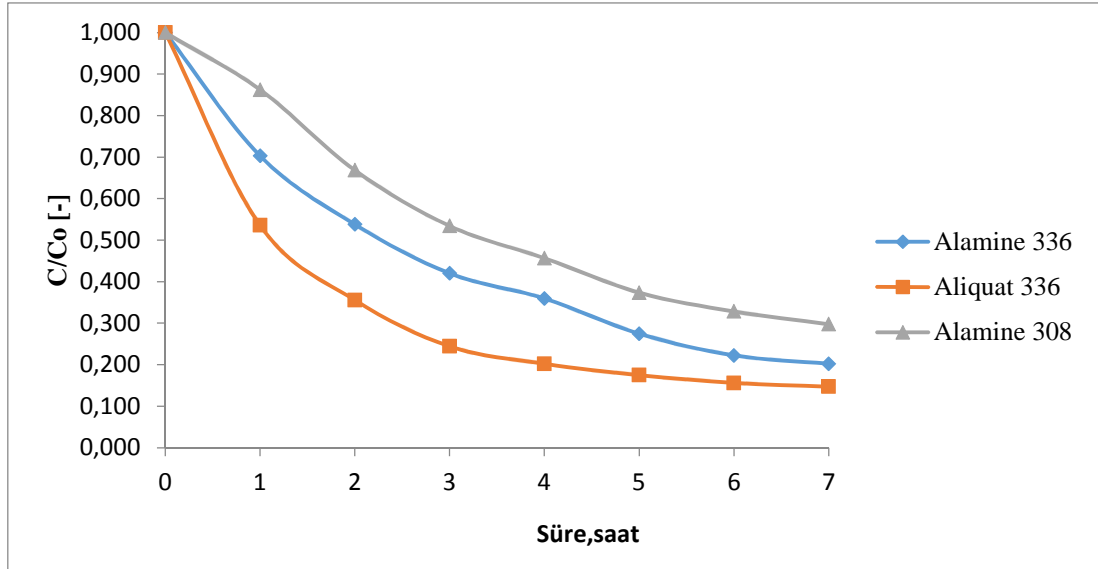
Şekil 6.32. Membran kalınlığının Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi permeasyon katsayısı (P): Modifiyer (TBP): %15 w/w; Ekstraktant cinsi: Aliquat 336; pH:4; Ekstraktant konsantrasyonu: %25; Çözücü: Diklorometan; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 1M  $\text{NH}_3$  + 1M TEA; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 300 mg/L; Plastikleştirici (NPPE): 0,2 mL; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL;  $\text{NH}_4\text{SCN}$  konsantrasyonu: 0,5 M; Polimer cinsi: CTA; CTA: 480 mg

Tablo 6.17. Ekstraktant cinsinin Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme): Modifiyer (TBP): %15 w/w; pH: 4; Ekstraktant konsantrasyonu: %25; Çözücü: Diklorometan; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 1M NH<sub>3</sub> + 1M TEA; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 300 mg/L; Plastikleştirici (NPPE): 0,2 mL; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; NH<sub>4</sub>SCN konsantrasyonu: 0,5 M; Polimer cinsi: CTA; CTA: 480 mg; Membran kalınlığı: 25 µm

Süre	Ekstraktant cinsinin Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme fazı)											
	Alamine 336				Aliquat 336				Alamine 308			
	Co		Ni		Co		Ni		Co		Ni	
	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co()	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)
0	300,0	1,000	300,0	1,000	300,0	1,000	300,0	1,000	300,0	1,000	300,0	1,000
1	210,9	0,703	298,3	0,995	158,3	0,536	299,4	0,998	258,7	0,862	298,5	0,995
2	161,4	0,538	298,1	0,994	104,6	0,356	299,2	0,998	200,5	0,668	298,3	0,994
3	126,0	0,420	297,1	0,990	73,3	0,244	297,9	0,993	160,2	0,534	297,6	0,992
4	107,8	0,360	296,0	0,987	60,6	0,202	297,4	0,991	137,0	0,457	295,9	0,986
5	82,4	0,275	296,0	0,987	52,5	0,175	297,2	0,991	112,0	0,373	295,1	0,984
6	66,7	0,222	295,3	0,984	46,8	0,156	296,3	0,988	98,5	0,328	294,2	0,981
7	60,7	0,202	294,9	0,983	44,2	0,147	295,7	0,986	89,3	0,298	293,4	0,978

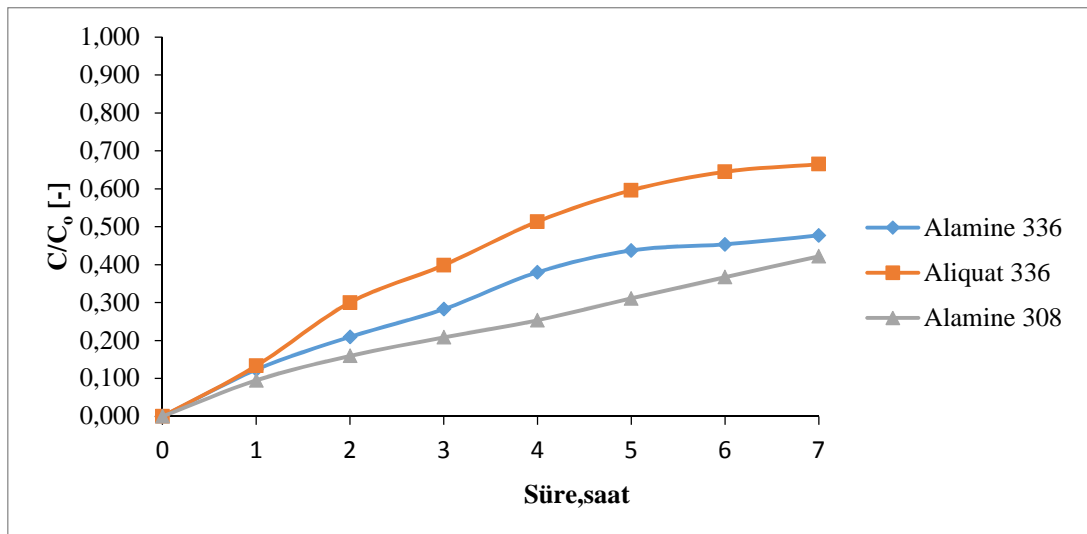
Tablo 6.18. Ekstraktant cinsinin Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma): Modifiyer (TBP): %15 w/w; pH: 4; Ekstraktant konsantrasyonu: %25; Çözücü: Diklorometan; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 1M NH<sub>3</sub> + 1M TEA; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 300 mg/L; Plastikleştirici (NPPE): 0,2 mL; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; NH<sub>4</sub>SCN konsantrasyonu: 0,5 M; Polimer cinsi: CTA; CTA: 480 mg; Membran kalınlığı: 25 µm

Süre	Ekstraktant cinsinin Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma fazı)											
	Alamine 336				Aliquat 336				Alamine 308			
	Co		Ni		Co		Ni		Co		Ni	
	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co()	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1	36,936	0,123	0,000	0,000	39,991	0,133	0,000	0,000	28,486	0,095	0,000	0,000
2	62,855	0,210	0,000	0,000	90,009	0,300	0,000	0,000	47,791	0,159	0,000	0,000
3	84,776	0,283	0,323	0,001	119,584	0,399	0,002	0,000	62,449	0,208	0,021	0,000
4	113,978	0,380	0,554	0,002	154,034	0,513	0,003	0,000	76,018	0,253	0,036	0,000
5	131,235	0,437	0,657	0,002	178,750	0,596	0,004	0,000	93,324	0,311	0,043	0,000
6	136,045	0,454	0,727	0,002	193,440	0,645	0,005	0,000	110,078	0,367	0,047	0,000
7	143,114	0,477	0,853	0,003	199,469	0,665	0,006	0,000	126,506	0,422	0,056	0,000



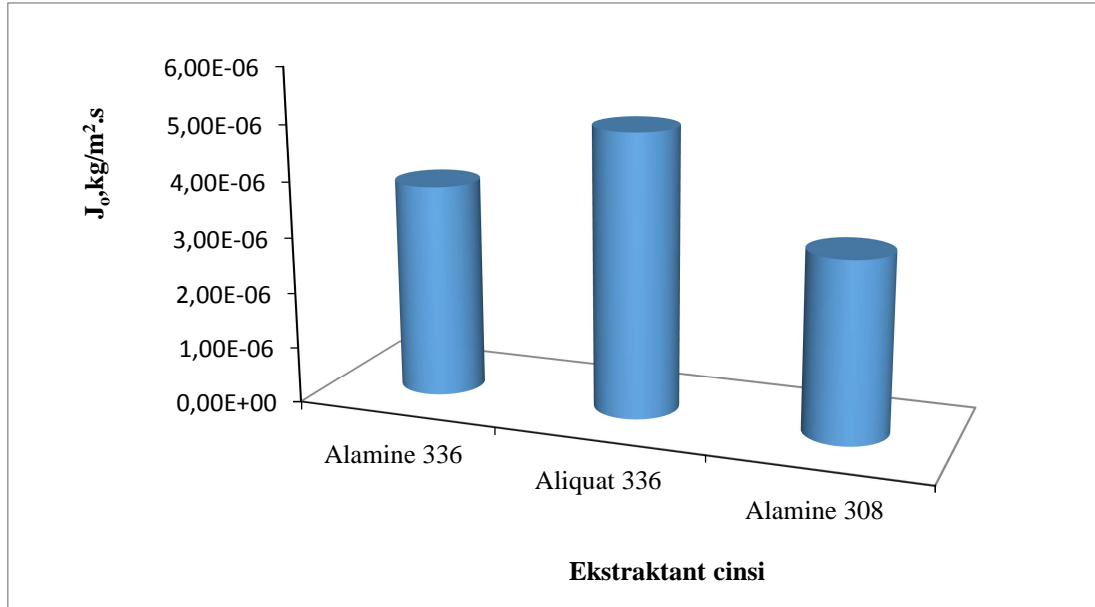
Şekil 6.33. Ekstraktant cinsinin Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme): Modifiyer (TBP): %15 w/w; pH: 4; Ekstraktant konsantrasyonu: %25; Çözücü: Diklorometan; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 1M NH<sub>3</sub> + 1M TEA; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 300 mg/L; Plastikleştirici (NPPE): 0,2 mL; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; NH<sub>4</sub>SCN konsantrasyonu: 0,5 M; Polimer cinsi: CTA; CTA: 480 mg; Membran kalınlığı: 25 µm

- Ni (II) ekstraksiyonu gerçekleşmediği için şekillerde gösterilmemiştir.

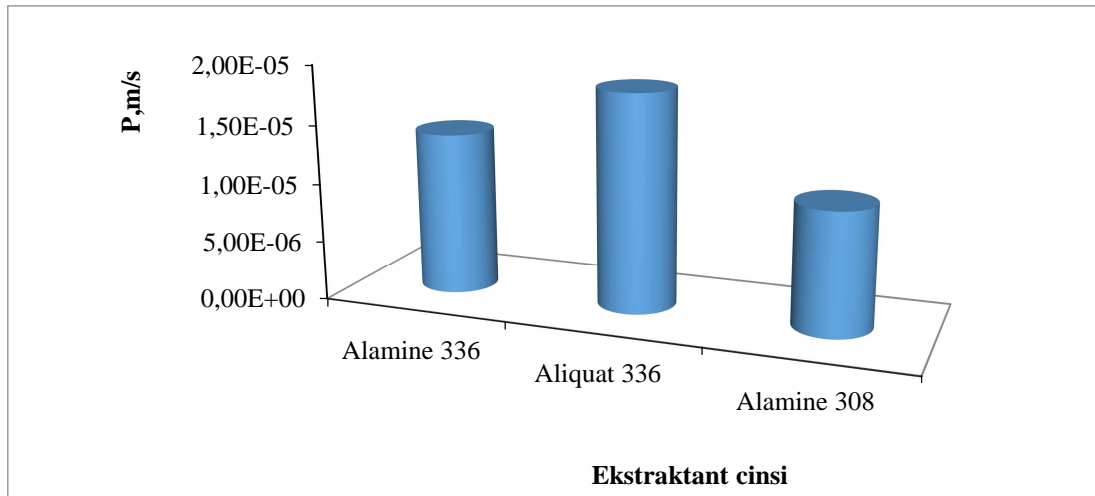


Şekil 6.34. Ekstraktant cinsinin Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma): Modifiyer (TBP): %15 w/w; pH: 4; Ekstraktant konsantrasyonu: %25; Çözücü: Diklorometan; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 1M NH<sub>3</sub> + 1M TEA; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 300 mg/L; Plastikleştirici (NPPE): 0,2 mL; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; NH<sub>4</sub>SCN konsantrasyonu: 0,5 M; Polimer cinsi: CTA; CTA: 480 mg; Membran kalınlığı: 25 µm

- Ni (II) ekstraksiyonu gerçekleşmediği için şekillerde gösterilmemiştir.



Şekil 6.35. Ekstraktant cinsinin Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi başlangıç kütle akısı ( $J_0$ ): Modifiyer (TBP): %15 w/w; pH: 4; Ekstraktant konsantrasyonu: %25; Çözücü: Diklorometan; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 1M  $NH_3$  + 1M TEA; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 300 mg/L; Plastikleştirici (NPPE): 0,2 mL; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL;  $NH_4SCN$  konsantrasyonu: 0,5 M; Polimer cinsi: CTA; CTA: 480 mg; Membran kalınlığı: 25  $\mu$ m



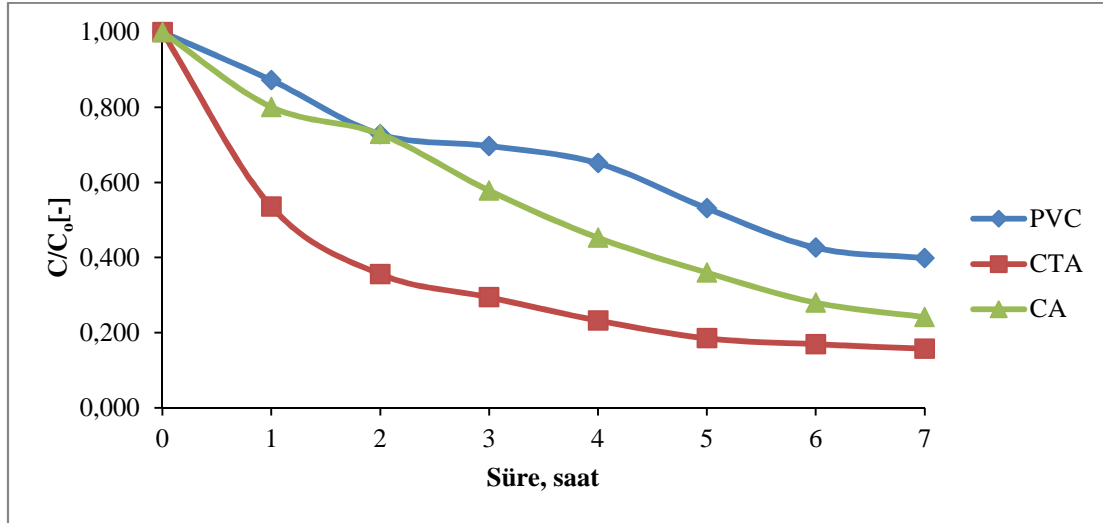
Şekil 6.36. Ekstraktant cinsinin Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi permeasyon katsayısı (P): Modifiyer (TBP):%15 w/w; pH:4; Ekstraktant Konsantrasyonu: %25; Çözücü: Diklorometan; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 1M  $NH_3$  + 1M TEA; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 300 mg/L; Plastikleştirici (NPPE): 0,2 mL; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL;  $NH_4SCN$  konsantrasyonu: 0,5 M; Polimer Cinsi: CTA; CTA: 480 mg; Membran kalınlığı: 25  $\mu$ m

Tablo 6.19. Polimer cinsinin Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme): Modifiyer (TBP): %15 w/w; Ekstraktant cinsi: Aliquat 336; pH:4; Ekstraktant konsantrasyonu: %25; Çözücü: Diklorometan; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 1M NH<sub>3</sub> + 1M TEA; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 300 mg/L; Plastikleştirici (NPPE): 0,2 mL; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; NH<sub>4</sub>SCN konsantrasyonu: 0,5 M; Polimer miktarı: 480 mg; Membran Kalınlığı: 25 µm

Süre	Polimer cinsinin Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme fazı)											
	PVC				CTA				CA			
	Co		Ni		Co		Ni		Co		Ni	
	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co()	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)
0	300,0	1,000	300,0	1,000	300,0	1,000	300,0	1,000	300,0	1,000	300,0	1,000
1	261,7	0,872	298,3	0,995	158,3	0,536	299,4	0,998	240,3	0,801	298,5	0,995
2	218,5	0,728	298,1	0,994	104,6	0,356	299,2	0,998	218,6	0,729	298,2	0,994
3	209,1	0,697	297,1	0,990	88,3	0,294	297,9	0,993	173,4	0,578	297,6	0,992
4	195,3	0,651	296,0	0,987	69,6	0,232	297,4	0,991	135,8	0,453	295,9	0,986
5	159,2	0,531	296,0	0,987	55,5	0,185	297,2	0,991	108,0	0,360	295,1	0,984
6	127,8	0,426	295,3	0,984	50,7	0,169	296,3	0,988	83,9	0,280	294,1	0,981
7	119,6	0,399	294,9	0,983	47,2	0,157	295,7	0,986	72,4	0,241	293,4	0,978

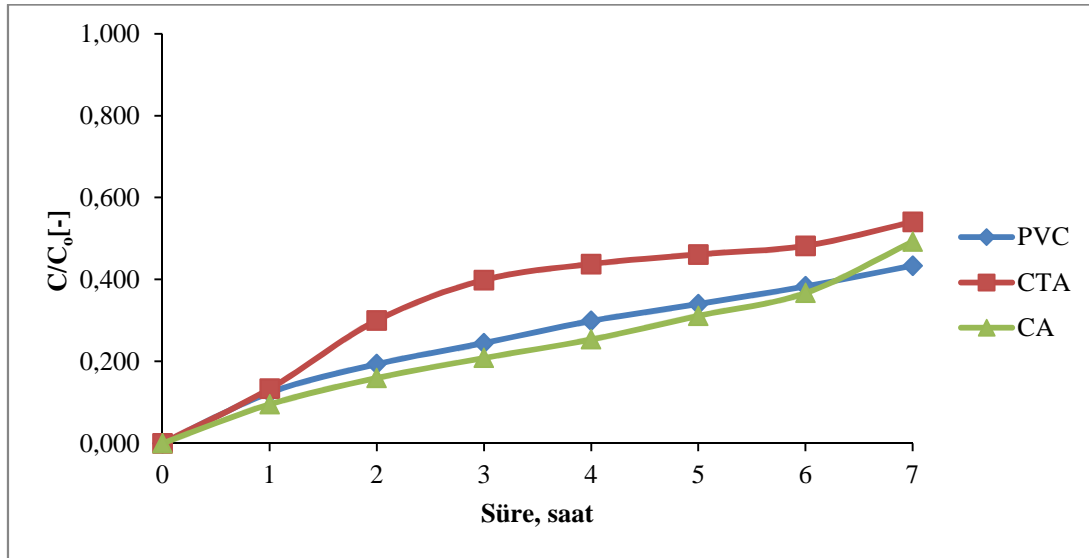
Tablo 6.20. Polimer cinsinin Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma): Modifiyer (TBP): %15 w/w; Ekstraktant cinsi: Aliquat 336; pH: 4; Ekstraktant konsantrasyonu: %25; Çözücü: Diklorometan; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 1M NH<sub>3</sub> + 1M TEA; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 300 mg/L; Plastikleştirici (NPPE): 0,2 mL; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; NH<sub>4</sub>SCN konsantrasyonu: 0,5 M; Polimer miktarı: 480 mg; Membran kalınlığı: 25 µm

Süre	Polimer cinsinin Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma fazı)											
	PVC				CTA				CA			
	Co		Ni		Co		Ni		Co		Ni	
	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co()	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1	36,936	0,123	0,000	0,000	39,991	0,133	0,000	0,000	28,486	0,095	0,000	0,000
2	57,980	0,193	0,000	0,000	90,009	0,300	0,000	0,000	47,791	0,159	0,000	0,000
3	73,401	0,245	0,003	0,000	119,584	0,399	0,001	0,000	62,449	0,208	0,210	0,000
4	89,603	0,299	0,006	0,000	131,284	0,438	0,001	0,000	76,018	0,253	0,360	0,001
5	101,985	0,340	0,007	0,000	138,320	0,461	0,001	0,000	93,324	0,311	0,428	0,001
6	114,920	0,383	0,007	0,000	144,690	0,482	0,002	0,000	110,078	0,367	0,473	0,001
7	130,114	0,434	0,009	0,000	162,094	0,540	0,002	0,000	147,631	0,492	0,563	0,001



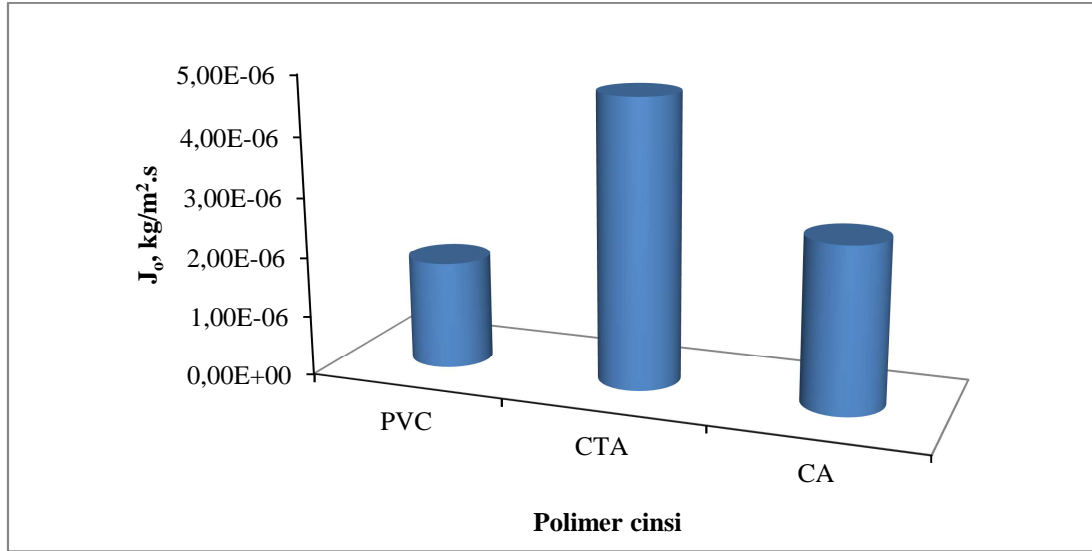
Şekil 6.37. Polimer cinsinin Co(II) ve Ni(II) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme): Modifiyer (TBP): %15 w/w; Ekstraktant cinsi: Aliquat 336; pH: 4; Ekstraktant konsantrasyonu: %25; Çözücü: Diklorometan; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 1M NH<sub>3</sub> + 1M TEA; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 300 mg/L; Plastikleştirici (NPPE): 0,2 mL; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; NH<sub>4</sub>SCN konsantrasyonu: 0,5 M; Polimer miktarı: 480 mg; Membran kalınlığı: 25 µm

- Ni(II) ekstraksiyonu gerçekleşmediği için şekillerde gösterilmemiştir.

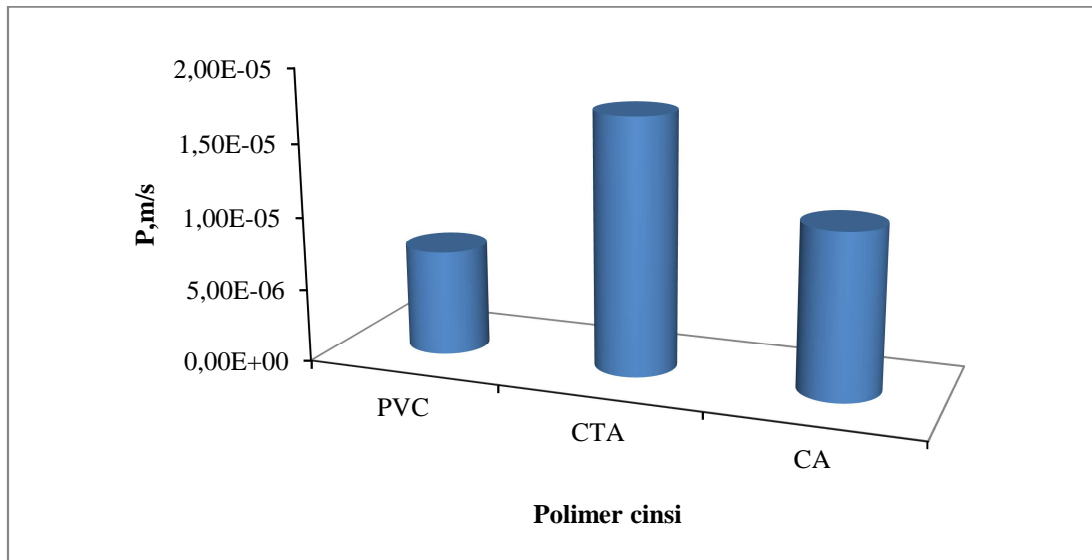


Şekil 6.38. Polimer cinsinin Co(II) ve Ni(II) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma): Modifiyer (TBP): %15 w/w; Ekstraktant cinsi: Aliquat 336; pH: 4; Ekstraktant konsantrasyonu: %25; Çözücü: Diklorometan; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 1M NH<sub>3</sub> + 1M TEA; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 300 mg/L; Plastikleştirici (NPPE): 0,2 mL; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; NH<sub>4</sub>SCN konsantrasyonu: 0,5 M; Polimer miktarı: 480 mg; Membran kalınlığı: 25 µm

- Ni(II) ekstraksiyonu gerçekleşmediği için şekillerde gösterilmemiştir.



Şekil 6.39. Polimer cinsinin Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi başlangıç kütle akısı ( $J_0$ ): Modifiyer (TBP): %15 w/w; Ekstraktant cinsi: Aliquat 336; pH: 4; Ekstraktant konsantrasyonu: %25; Çözücü: Diklorometan; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 1M  $NH_3$  + 1M TEA; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 300 mg/L; Plastikleştirici (NPPE): 0,2 mL; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL;  $NH_4SCN$  konsantrasyonu: 0,5 M; Polimer miktarı: 480 mg; Membran kalınlığı: 25  $\mu$ m



Şekil 6.40. Polimer cinsinin Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi permeasyon katsayısı (P): Modifiyer (TBP): %15 w/w; Ekstraktant cinsi: Aliquat 336; pH: 4; Ekstraktant konsantrasyonu: %25; Çözücü: Diklorometan; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 1M  $NH_3$  + 1M TEA; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 300 mg/L; Plastikleştirici (NPPE): 0,2 mL; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL;  $NH_4SCN$  konsantrasyonu: 0,5 M; Polimer miktarı: 480 mg; Membran kalınlığı: 25  $\mu$ m

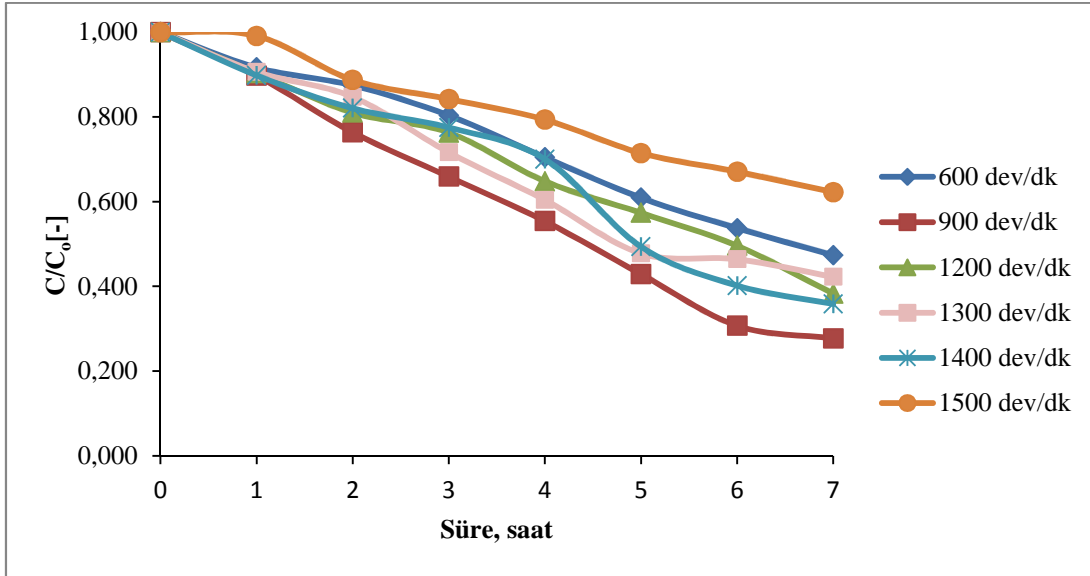
Tablo 6.21. Besleme karıştırma hızının Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme): Modifiyer (TBP): %15 w/w; Ekstraktant cinsi: Aliquat 336; pH: 4; Ekstraktant konsantrasyonu: %25; Çözücü: Diklorometan; Sıyırma çözeltili karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltili konsantrasyonu: 1M NH<sub>3</sub> + 1M TEA; Besleme çözeltili konsantrasyonu: 300 mg/L; Plastikleştirici (NPPE): 0,2 mL; Besleme çözeltili hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltili hacmi: 250 mL; NH<sub>4</sub>SCN konsantrasyonu: 0,5 M; Polimer cinsi: CTA; CTA: 480 mg; Membran kalınlığı: 25 µm

Süre	Besleme çözeltili karıştırma hızının Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme fazı)											
	600				900				1200			
	Co		Ni		Co		Ni		Co		Ni	
	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(0)	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)
0	300,0	1,000	300,0	1,000	300,0	1,000	300,0	1,000	300,0	1,000	300,0	1,000
1	275,0	0,917	299,1	0,997	265,1	0,897	299,4	0,998	271,1	0,903	298,5	0,995
2	262,4	0,874	298,8	0,996	224,6	0,764	299,3	0,998	243,1	0,810	298,2	0,994
3	241,0	0,803	297,9	0,993	197,7	0,659	298,0	0,993	228,9	0,763	297,6	0,992
4	211,4	0,704	296,7	0,989	166,1	0,554	297,5	0,991	194,5	0,648	295,9	0,986
5	182,7	0,609	296,7	0,989	128,6	0,429	297,3	0,991	172,0	0,573	295,1	0,984
6	161,2	0,537	296,1	0,987	92,1	0,307	296,3	0,988	148,8	0,496	294,1	0,981
7	142,0	0,473	295,6	0,986	83,0	0,277	295,7	0,986	114,8	0,383	293,4	0,978
Süre	Besleme çözeltili karıştırma hızının Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme fazı)											
	1300				1400				1500			
	Co		Ni		Co		Ni		Co		Ni	
	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(0)	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)
0	300,0	1,000	300,0	1,000	300,0	1,000	300,0	1,000	300,0	1,000	300,0	1,000
1	272,0	0,907	298,1	0,994	269,5	0,898	299,4	0,998	297,4	0,991	299,6	0,999
2	254,1	0,847	296,0	0,987	246,2	0,821	298,0	0,993	266,2	0,887	299,2	0,997
3	214,9	0,716	295,1	0,984	232,5	0,775	297,5	0,992	252,7	0,842	296,9	0,990
4	181,2	0,604	295,0	0,983	210,1	0,700	297,3	0,991	238,1	0,794	296,2	0,987
5	143,3	0,478	294,7	0,982	148,1	0,493	296,9	0,990	214,4	0,715	296,1	0,987
6	139,2	0,464	294,4	0,981	120,6	0,402	296,2	0,987	201,2	0,671	295,4	0,985
7	126,7	0,422	293,7	0,979	107,5	0,358	295,5	0,985	186,7	0,622	295,2	0,984



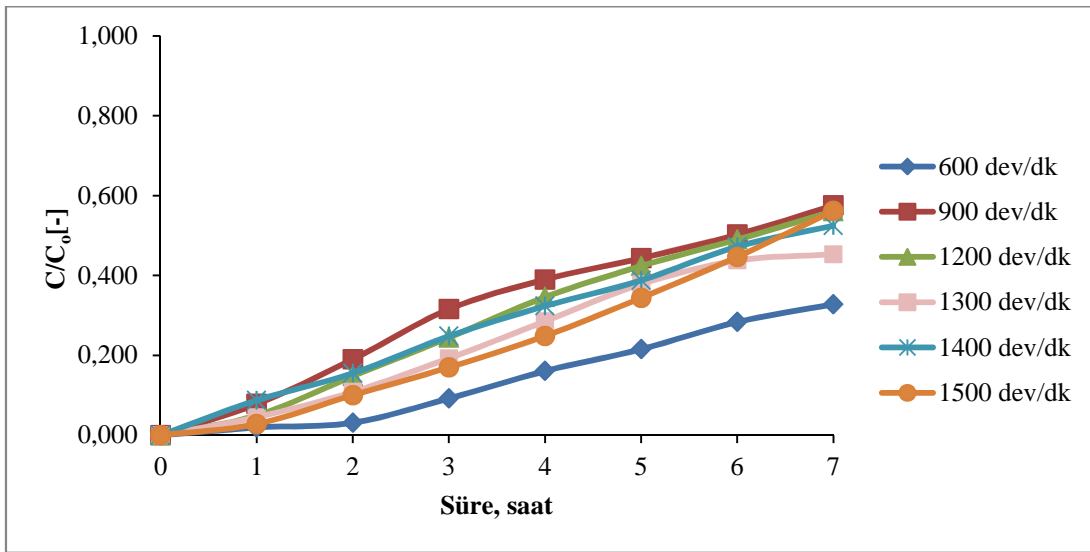
Tablo 6.22. Besleme karıştırma hızının Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma): Modifiyer (TBP): %15 w/w; Ekstraktant cinsi: Aliquat 336; pH: 4; Ekstraktant konsantrasyonu: %25; Çözücü: Diklorometan; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 1M NH<sub>3</sub> + 1M TEA; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 300 mg/L; Plastikleştirici (NPPE): 0,2 mL; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; NH<sub>4</sub>SCN konsantrasyonu: 0,5 M; Polimer cinsi: CTA; CTA: 480 mg; Membran kalınlığı: 25 µm

Süre	Besleme çözeltisi karıştırma hızının Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma fazı)											
	600				900				1200			
	Co		Ni		Co		Ni		Co		Ni	
	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co( )	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1	5,834	0,019	0,000	0,000	23,462	0,078	0,000	0,000	14,874	0,050	0,000	0,000
2	9,436	0,031	0,000	0,000	57,051	0,190	0,000	0,000	44,367	0,148	0,000	0,000
3	27,643	0,092	0,325	0,001	94,652	0,316	0,007	0,000	73,351	0,244	0,007	0,000
4	48,223	0,161	0,558	0,002	116,941	0,390	0,012	0,000	103,791	0,346	0,012	0,000
5	64,636	0,215	0,662	0,002	132,945	0,443	0,015	0,000	127,167	0,424	0,014	0,000
6	85,061	0,284	0,732	0,002	150,700	0,502	0,017	0,000	147,027	0,490	0,016	0,000
7	98,409	0,328	0,859	0,003	172,509	0,575	0,020	0,000	168,285	0,561	0,019	0,000
Süre	Besleme çözeltisi karıştırma hızının Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma fazı)											
	1300				1400				1500			
	Co		Ni		Co		Ni		Co		Ni	
	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co( )	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1	13,530	0,045	0,000	0,000	26,222	0,087	0,000	0,000	8,386	0,028	0,000	0,000
2	32,595	0,109	0,000	0,000	46,550	0,155	0,000	0,000	26,684	0,100	0,000	0,000
3	57,735	0,192	0,000	0,000	74,438	0,248	0,000	0,000	42,924	0,170	0,000	0,000
4	85,605	0,285	0,000	0,000	97,048	0,323	0,000	0,000	59,206	0,249	0,000	0,000
5	113,565	0,379	0,000	0,000	116,396	0,388	0,000	0,000	73,752	0,344	0,000	0,000
6	131,205	0,437	0,000	0,000	141,694	0,472	0,000	0,000	89,908	0,447	0,000	0,000
7	135,885	0,453	0,014	0,000	157,416	0,525	0,001	0,000	104,944	0,562	0,015	0,000



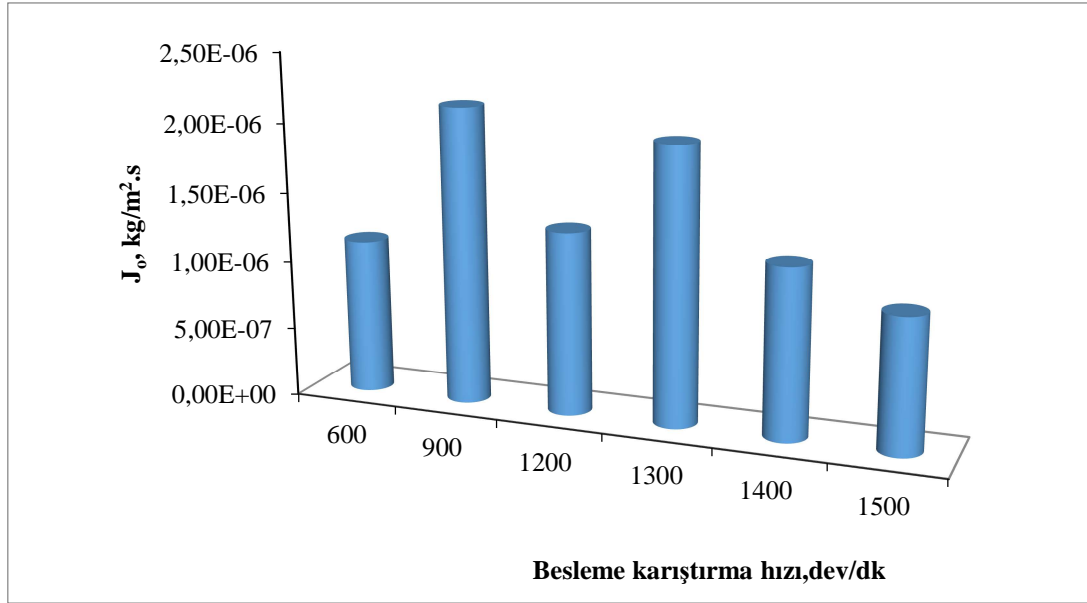
Şekil 6.41. Besleme karıştırma hızının Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme): Modifiyer (TBP): %15 w/w; Ekstraktant cinsi: Aliquat 336; pH: 4; Ekstraktant konsantrasyonu: %25; Çözücü: Diklorometan; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 1M NH<sub>3</sub> + 1M TEA; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 300 mg/L; Plastikleştirici (NPPE): 0,2 mL; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; NH<sub>4</sub>SCN konsantrasyonu: 0,5 M; Polimer cinsi: CTA; CTA: 480 mg; Membran kalınlığı: 25 µm

- Ni (II) ekstraksiyonu gerçekleşmediği için şekillerde gösterilmemiştir.

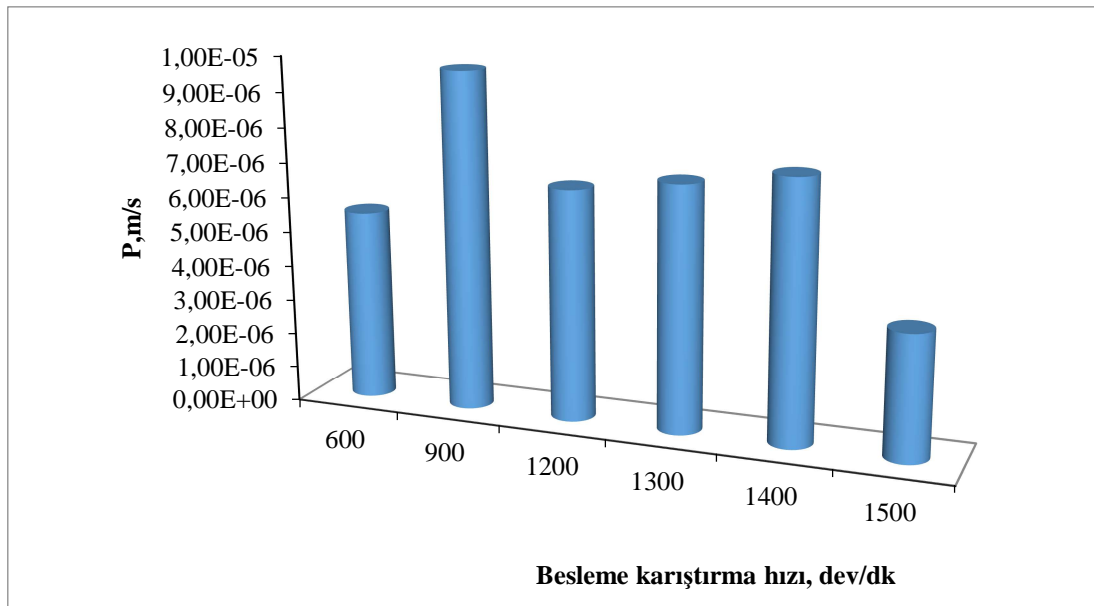


Şekil 6.42. Besleme karıştırma hızının Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma): Modifiyer (TBP): %15 w/w; Ekstraktant cinsi: Aliquat 336; pH: 4; Ekstraktant konsantrasyonu: %25; Çözücü: Diklorometan; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 1M NH<sub>3</sub> + 1M TEA; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 300 mg/L; Plastikleştirici (NPPE): 0,2 mL; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; NH<sub>4</sub>SCN konsantrasyonu: 0,5 M; Polimer cinsi: CTA; CTA: 480 mg; Membran kalınlığı: 25 µm

- Ni (II) ekstraksiyonu gerçekleşmediği için şekillerde gösterilmemiştir.



Şekil 6.43. Besleme karıştırma hızının Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi başlangıç kütle akısı ( $J_0$ ): Modifiyer (TBP): %15 w/w; Ekstraktant cinsi: Aliquat 336; pH: 4; Ekstraktant konsantrasyonu: %25; Çözücü: Diklorometan; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 1M NH<sub>3</sub> + 1M TEA; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 300 mg/L; Plastikleştirici (NPPE): 0,2 mL; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; NH<sub>4</sub>SCN konsantrasyonu: 0,5 M; Polimer cinsi: CTA; CTA: 480 mg; Membran kalınlığı: 25  $\mu$ m



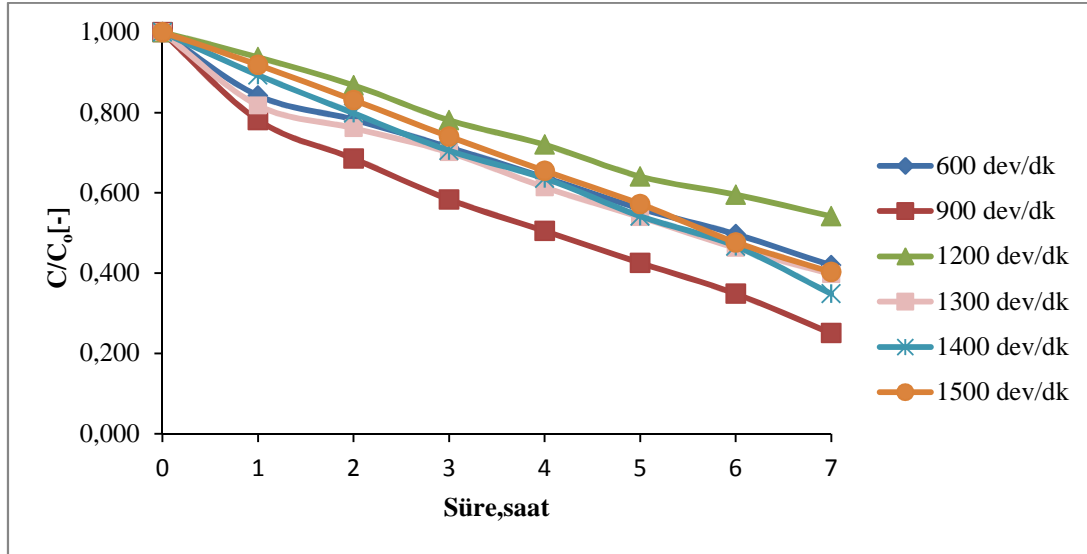
Şekil 6.44. Besleme karıştırma hızının Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi permeasyon katsayısı (P): Modifiyer (TBP): %15 w/w; Ekstraktant cinsi: Aliquat 336; pH: 4; Ekstraktant konsantrasyonu: %25; Çözücü: Diklorometan; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 1M NH<sub>3</sub> + 1M TEA; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 300 mg/L; Plastikleştirici (NPPE): 0,2 mL; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; NH<sub>4</sub>SCN konsantrasyonu: 0,5 M; Polimer cinsi: CTA; CTA: 480 mg; Membran kalınlığı: 25  $\mu$ m

Tablo 6.23. Sıyırma karıştırma hızının Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme): Modifiyer (TBP): %15 w/w; Ekstraktant cinsi: Aliquat 336; pH: 4; Ekstraktant konsantrasyonu: %25; Çözücü: Diklorometan; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 1M NH<sub>3</sub> + 1M TEA; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 300 mg/L; Plastikleştirici (NPPE): 0,2 mL; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; NH<sub>4</sub>SCN konsantrasyonu: 0,5 M; Polimer cinsi:CTA; CTA: 480 mg; Membran kalınlığı: 25 µm

Süre	Sıyırma çözeltisi karıştırma hızının Co (II) ve Ni(II) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme fazı)											
	600				900				1200			
	Co		Ni		Co		Ni		Co		Ni	
	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(0)	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)
0	300,0	1,000	300,0	1,000	300,0	1,000	300,0	1,000	300,0	1,000	300,0	1,000
1	252,8	0,842	299,1	0,997	230,9	0,781	297,7	0,992	281,4	0,938	299,1	0,997
2	234,8	0,783	297,1	0,990	201,5	0,685	296,7	0,989	260,3	0,868	298,7	0,996
3	214,0	0,713	296,3	0,988	175,0	0,583	296,6	0,989	234,3	0,781	298,2	0,994
4	191,5	0,638	294,2	0,981	151,5	0,505	296,6	0,988	216,0	0,720	296,6	0,989
5	168,2	0,561	293,2	0,977	127,7	0,426	296,4	0,988	192,2	0,641	295,3	0,984
6	149,1	0,497	291,9	0,973	104,5	0,348	296,3	0,987	178,6	0,595	294,7	0,983
7	125,8	0,419	290,7	0,969	75,1	0,250	296,1	0,987	162,5	0,542	293,8	0,979
Süre	Sıyırma çözeltisi karıştırma hızının Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme fazı)											
	1300				1400				1500			
	Co		Ni		Co		Ni		Co		Ni	
	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(0)	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)
0	300,0	1,000	300,0	1,000	300,0	1,000	300,0	1,000	300,0	1,000	300,0	1,000
1	245,4	0,818	297,6	0,992	268,0	0,893	299,3	0,997	275,7	0,919	299,3	0,997
2	228,3	0,761	296,8	0,990	239,4	0,798	298,6	0,995	249,4	0,831	298,6	0,995
3	210,2	0,701	294,8	0,983	211,5	0,705	297,7	0,992	222,0	0,740	297,7	0,992
4	184,2	0,614	293,9	0,980	190,8	0,636	296,9	0,989	196,5	0,655	296,9	0,989
5	161,8	0,539	292,1	0,974	162,6	0,542	296,4	0,988	171,6	0,572	296,4	0,988
6	138,8	0,463	292,0	0,973	140,1	0,467	296,2	0,987	143,0	0,477	296,2	0,987
7	119,1	0,397	291,0	0,970	104,5	0,348	296,1	0,987	120,8	0,403	295,8	0,986

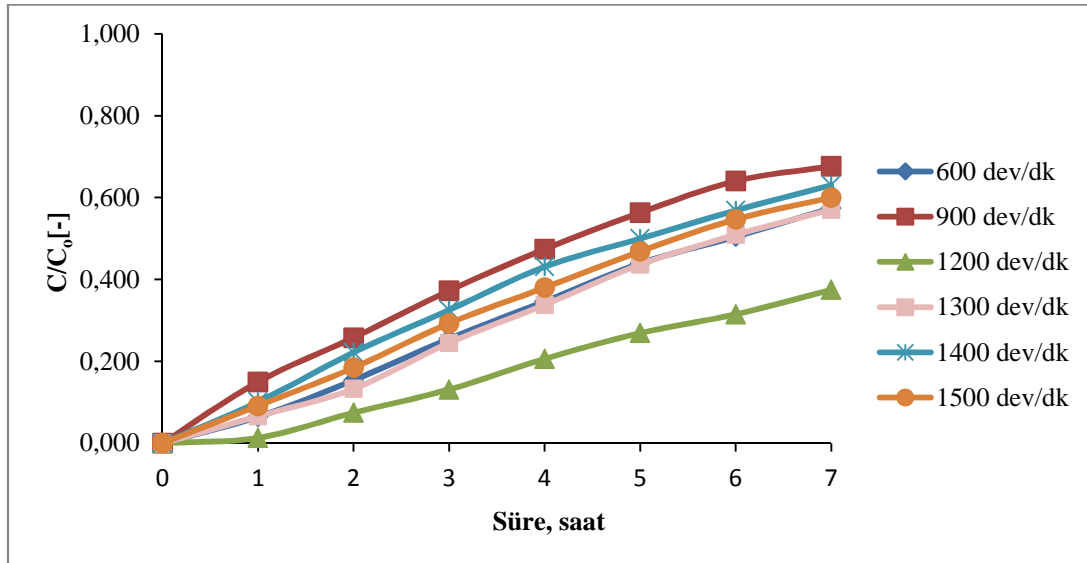
Tablo 6.24 Sıyırma karıştırma hızının Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma): Modifiyer (TBP): %15 w/w; Ekstraktant cinsi: Aliquat 336; pH: 4; Ekstraktant konsantrasyonu: %25; Çözücü: Diklorometan; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 1M NH<sub>3</sub> + 1M TEA; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 300 mg/L; Plastikleştirici (NPPE): 0,2 mL; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; NH<sub>4</sub>SCN konsantrasyonu: 0,5 M; Polimer cinsi: CTA; CTA: 480 mg; Membran kalınlığı: 25 µm

Süre	Sıyırma çözeltisi karıştırma hızının Co (II) ve Ni(II) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma fazı)											
	600				900				1200			
	Co		Ni		Co		Ni		Co		Ni	
	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co()	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1	19,429	0,065	0,000	0,000	44,881	0,150	0,000	0,000	3,919	0,013	0,000	0,000
2	46,147	0,154	0,000	0,000	77,333	0,258	0,000	0,000	22,296	0,074	0,000	0,000
3	76,601	0,255	0,393	0,001	111,783	0,373	0,343	0,001	39,345	0,131	0,427	0,001
4	103,898	0,346	0,673	0,002	142,161	0,474	0,752	0,003	61,763	0,206	0,732	0,001
5	131,791	0,439	0,800	0,003	168,879	0,563	0,867	0,003	80,734	0,269	0,869	0,002
6	151,356	0,504	0,884	0,003	192,089	0,640	0,995	0,003	94,459	0,315	0,961	0,002
7	172,310	0,574	1,083	0,004	202,871	0,676	1,020	0,003	112,454	0,375	1,144	0,002
Süre	Sıyırma çözeltisi karıştırma hızının Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma fazı)											
	1300				1400				1500			
	Co		Ni		Co		Ni		Co		Ni	
	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co()	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)	C,mg/L	C/Co(-)
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1	19,779	0,066	0,000	0,000	30,302	0,101	0,000	0,000	27,389	0,091	0,000	0,000
2	39,925	0,133	0,000	0,000	66,536	0,222	0,000	0,000	55,327	0,184	0,000	0,000
3	73,536	0,245	0,000	0,000	97,615	0,325	0,000	0,000	87,886	0,293	0,000	0,000
4	101,382	0,338	0,000	0,000	129,259	0,431	0,000	0,000	114,009	0,380	0,000	0,000
5	130,876	0,436	0,000	0,000	149,938	0,500	0,000	0,000	140,529	0,468	0,000	0,000
6	152,729	0,509	0,168	0,001	170,571	0,569	0,168	0,001	164,075	0,547	0,180	0,001
7	171,166	0,571	0,183	0,001	189,161	0,631	0,184	0,001	179,996	0,600	0,196	0,001



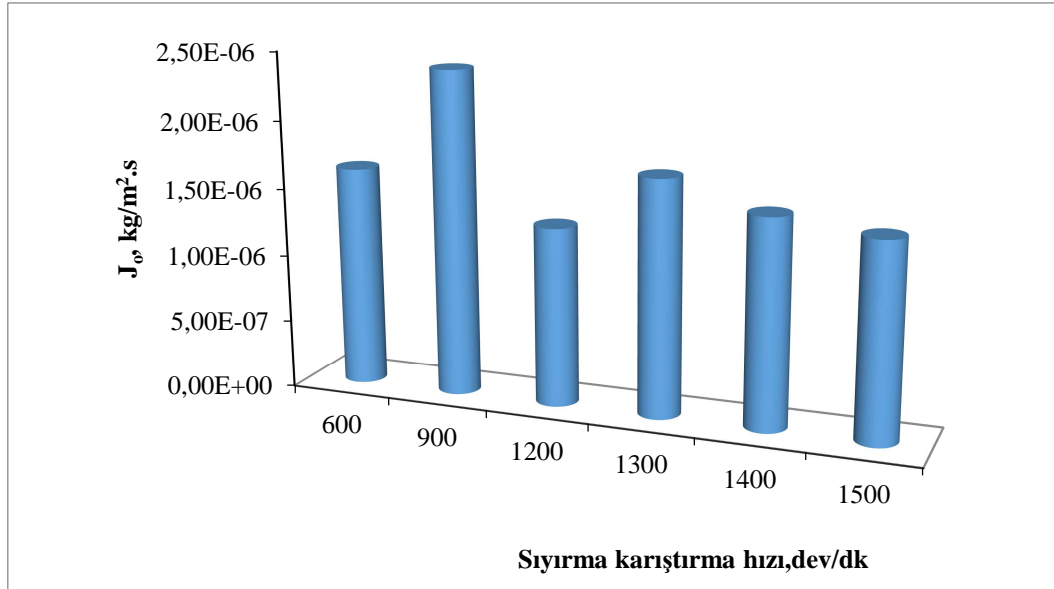
Şekil 6.45. Sıyırma karıştırma hızının Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme): Modifiyer (TBP): %15 w/w; Ekstraktant cinsi: Aliquat 336; pH: 4; Ekstraktant konsantrasyonu: %25; Çözücü: Diklorometan; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 1M NH<sub>3</sub> + 1M TEA; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 300 mg/L; Plastikleştirici (NPPE): 0,2 mL; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; NH<sub>4</sub>SCN konsantrasyonu: 0,5 M; Polimer cinsi: CTA; CTA: 480 mg; Membran kalınlığı: 25 µm

- Ni (II) ekstraksiyonu gerçekleşmediği için şekillerde gösterilmemiştir.

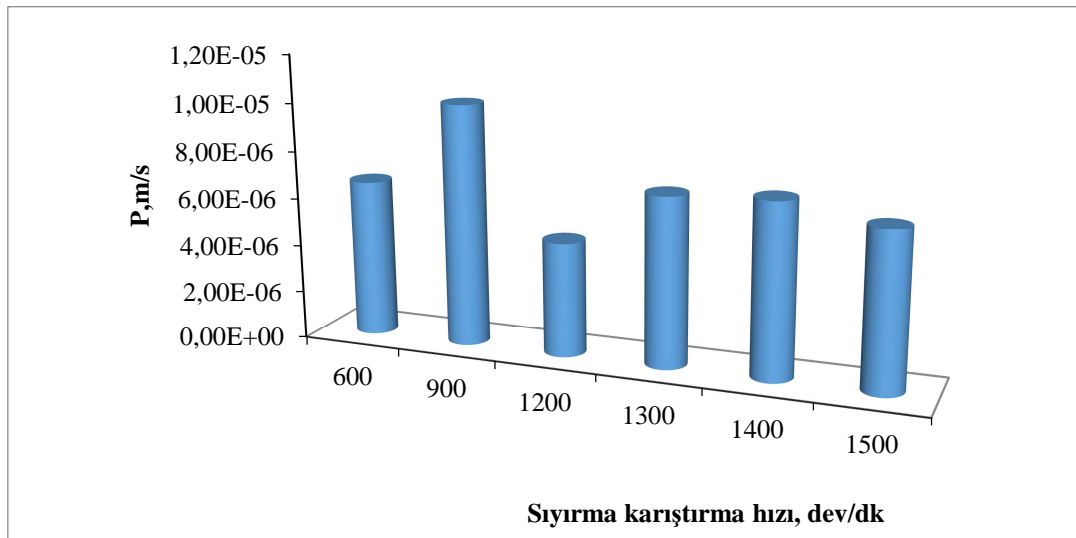


Şekil 6.46 Sıyırma karıştırma hızının Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma): Modifiyer (TBP): %15 w/w; Ekstraktant cinsi: Aliquat 336; pH: 4; Ekstraktant konsantrasyonu: %25; Çözücü: Diklorometan; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 1M NH<sub>3</sub> + 1M TEA; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 300 mg/L; Plastikleştirici (NPPE): 0,2 mL; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; NH<sub>4</sub>SCN konsantrasyonu: 0,5 M; Polimer cinsi: CTA; CTA: 480 mg; Membran kalınlığı: 25 µm

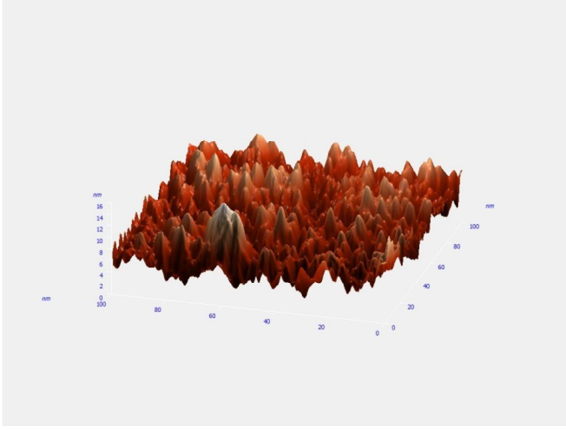
- Ni (II) ekstraksiyonu gerçekleşmediği için şekillerde gösterilmemiştir.



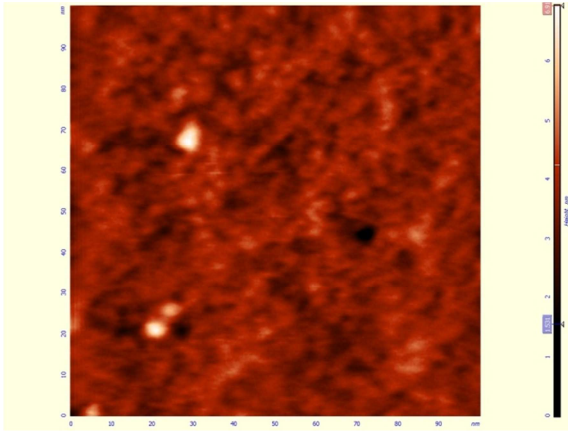
Şekil 6.47. Sıyırma karıştırma hızının Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi başlangıç kütle akısı ( $J_0$ ): Modifiyer (TBP): %15 w/w; Ekstraktant cinsi: Aliquat 336; pH: 4; Ekstraktant konsantrasyonu: %25; Çözücü: Diklorometan; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 1M  $\text{NH}_3$  + 1M TEA; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 300 mg/L; Plastikleştirici (NPPE): 0,2 mL; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL;  $\text{NH}_4\text{SCN}$  konsantrasyonu: 0,5 M; Polimer Cinsi: CTA; CTA: 480 mg; Membran kalınlığı: 25  $\mu\text{m}$



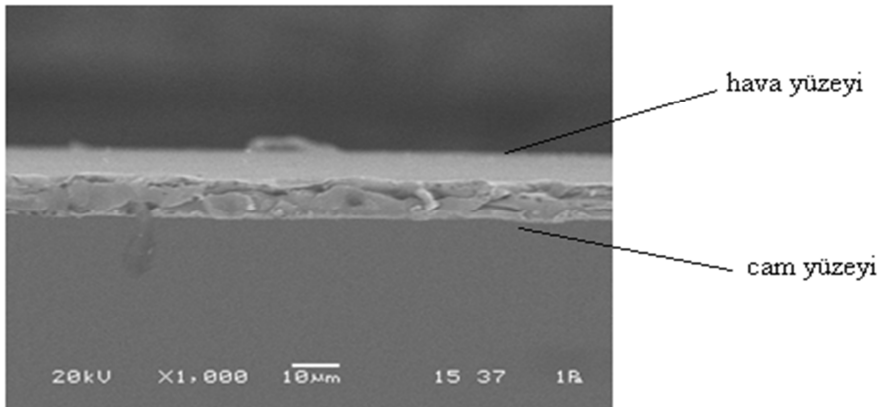
Şekil 6.48. Sıyırma karıştırma hızının Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi permeasyon katsayısı (P): Modifiyer (TBP): %15 w/w; Ekstraktant cinsi: Aliquat 336; pH: 4; Ekstraktant konsantrasyonu: %25; Çözücü: Diklorometan; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 1M  $\text{NH}_3$  + 1M TEA; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 300 mg/L; Plastikleştirici (NPPE): 0,2 mL; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL;  $\text{NH}_4\text{SCN}$  konsantrasyonu: 0,5 M; Polimer cinsi: CTA; CTA: 480 mg; Membran kalınlığı: 25  $\mu\text{m}$



Şekil 6.49. CTA-diklorometan- AFM görüntüsü 3 boyutlu

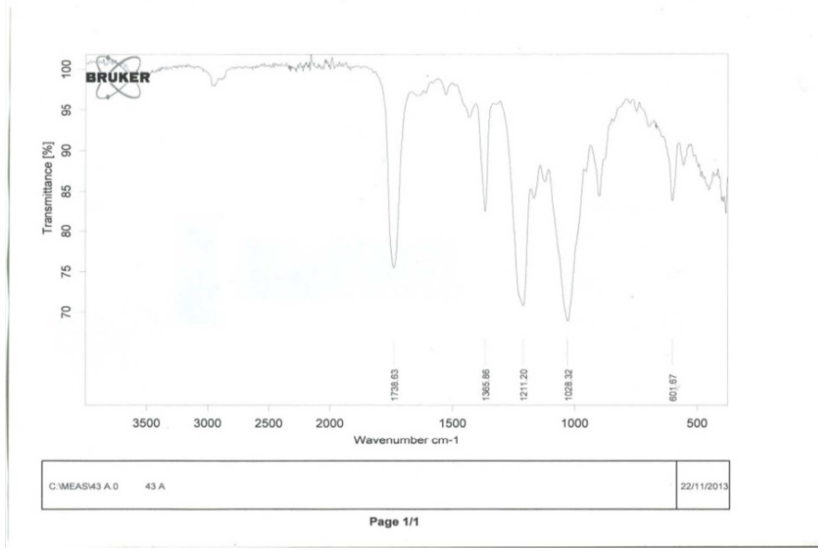


Şekil 6.50. CTA-diklorometan- AFM görüntüsü 2 boyutlu

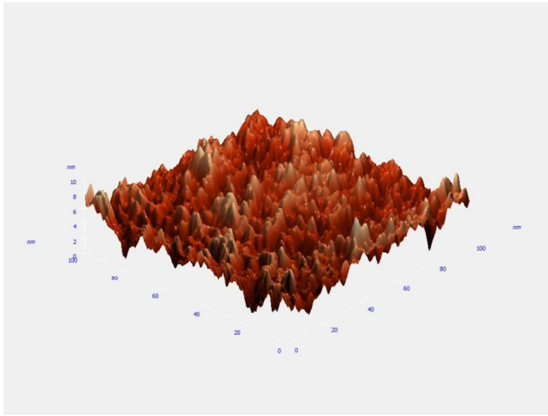


Şekil 6.51. CTA-diklorometan-SEM görüntüsü

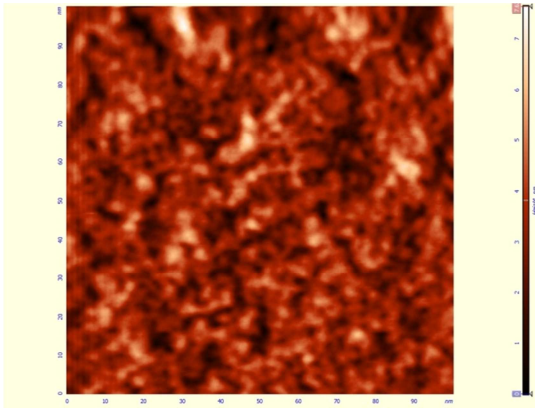




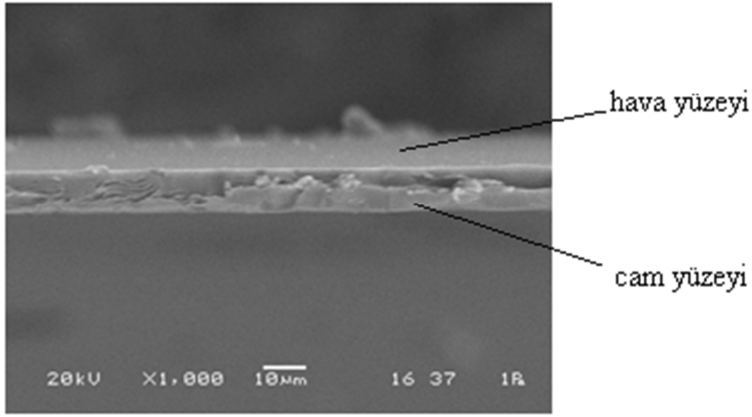
Şekil 6.52. CTA-diklorometan- FTIR görüntüsü



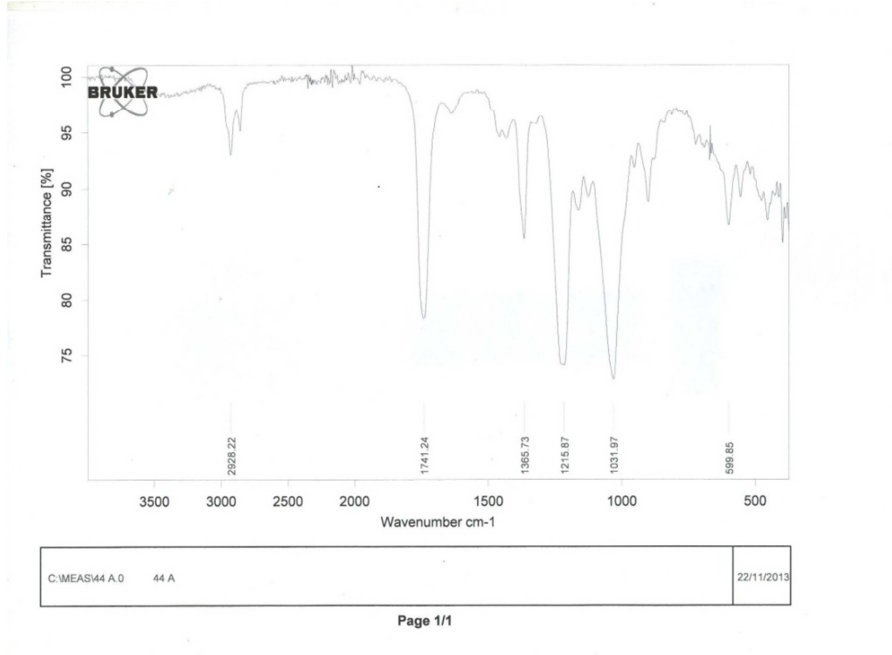
Şekil 6.53. CTA ve Aliquat 336'ya ait AFM görüntüsü 3 boyutlu



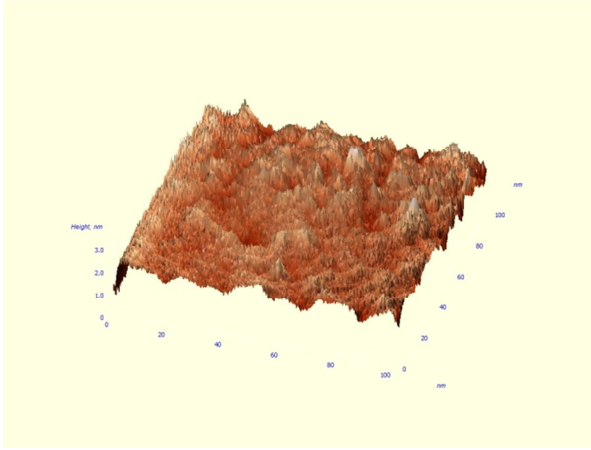
Şekil 6.54. CTA ve Aliquat 336'ya ait AFM görüntüsü 2 boyutlu



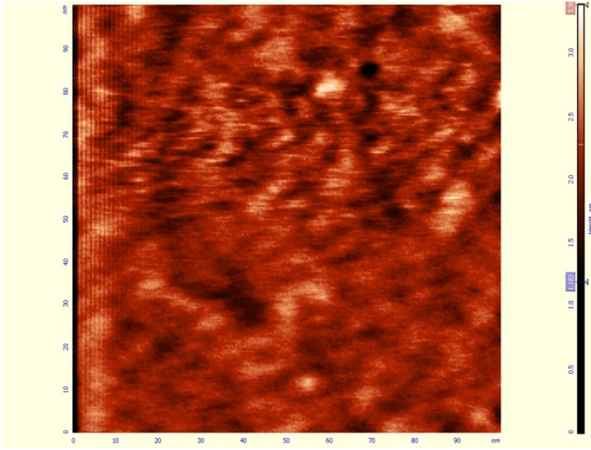
Şekil 6.55. CTA ve Aliquat 336'ya ait SEM görüntüsü



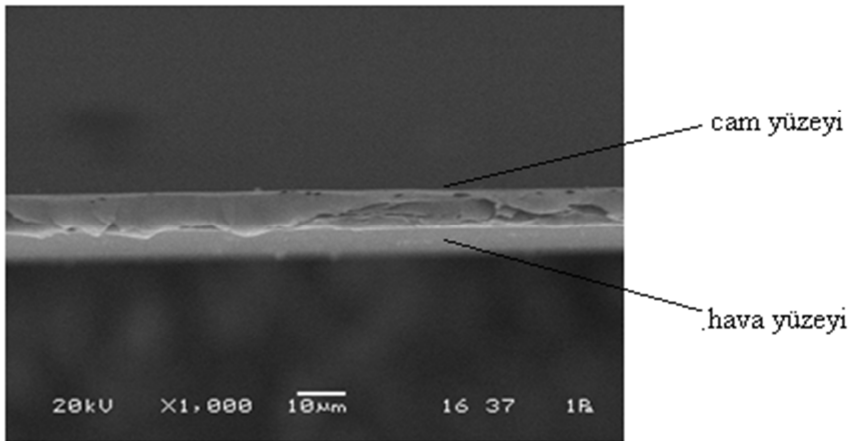
Şekil 6.56. CTA ve Aliquat 336'ya ait FTIR görüntüsü



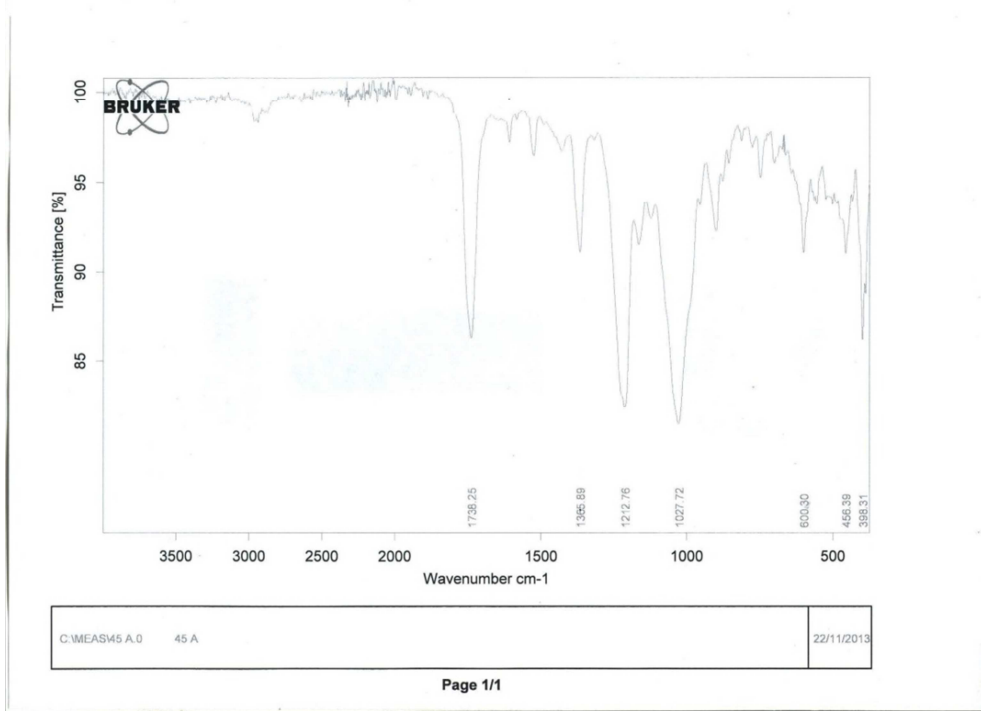
Şekil 6.57. CTA ve TBP'a ait AFM görüntüsü 3 boyutlu



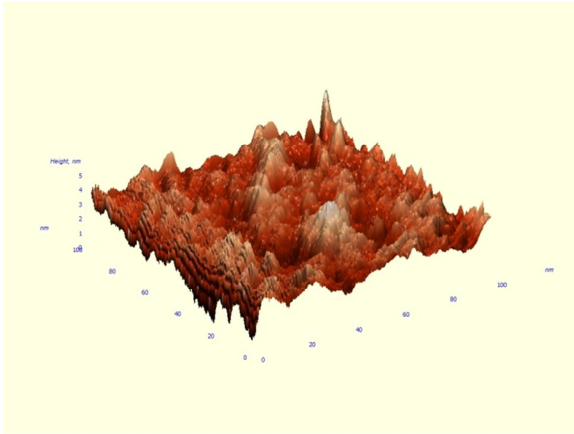
Şekil 6.58. CTA ve TBP'a ait AFM görüntüsü 2 boyutlu



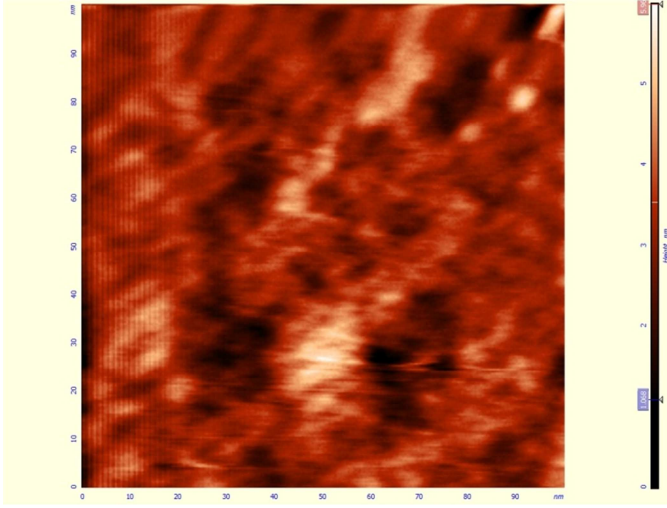
Şekil 6.59. CTA ve TBP'a ait SEM görüntüsü



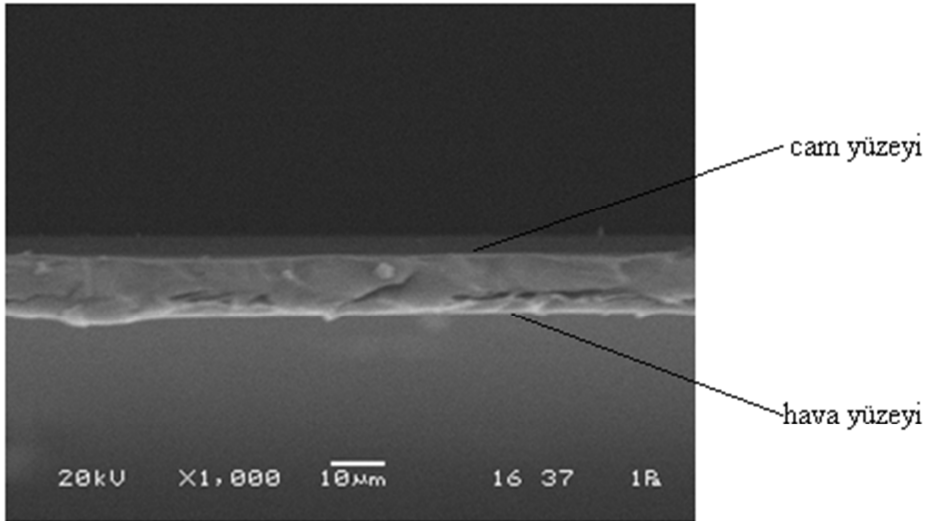
Şekil 6.60. CTA ve TBP'a ait FT-IR görüntüsü



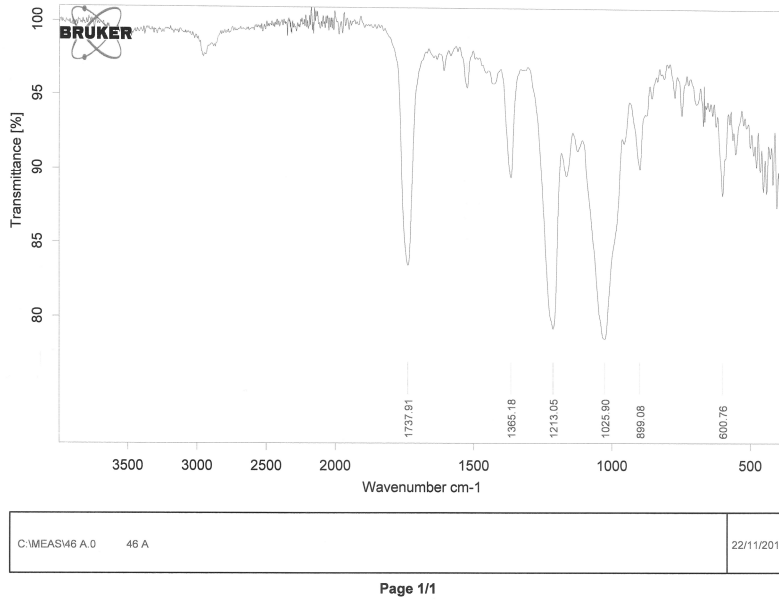
Şekil 6.61. CTA - NPPE'ye ait AFM görüntüsü 3 boyutlu



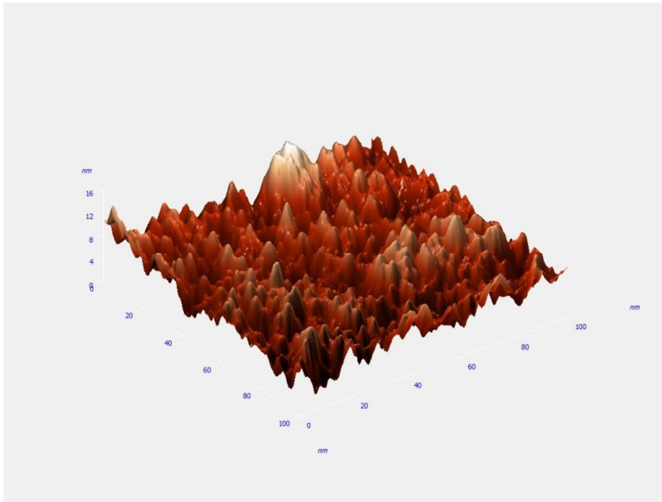
Şekil 6.62. CTA - NPPE'ye ait AFM görüntüsü 2 boyutlu



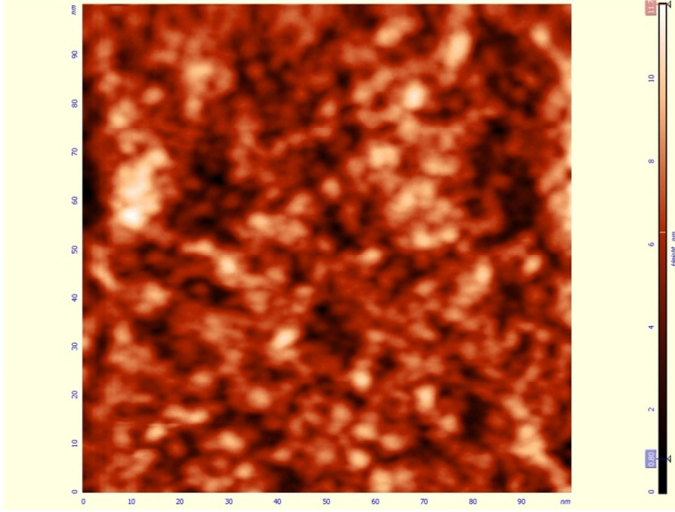
Şekil 6.63. CTA NPPE'ye ait SEM görüntüsü



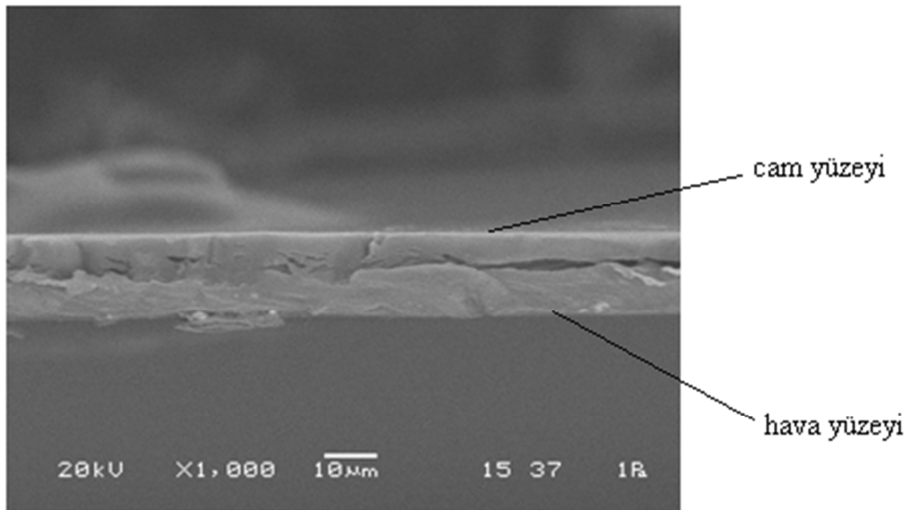
Şekil 6.64. CTA - NPPE'ye ait FT-IR görüntüsü



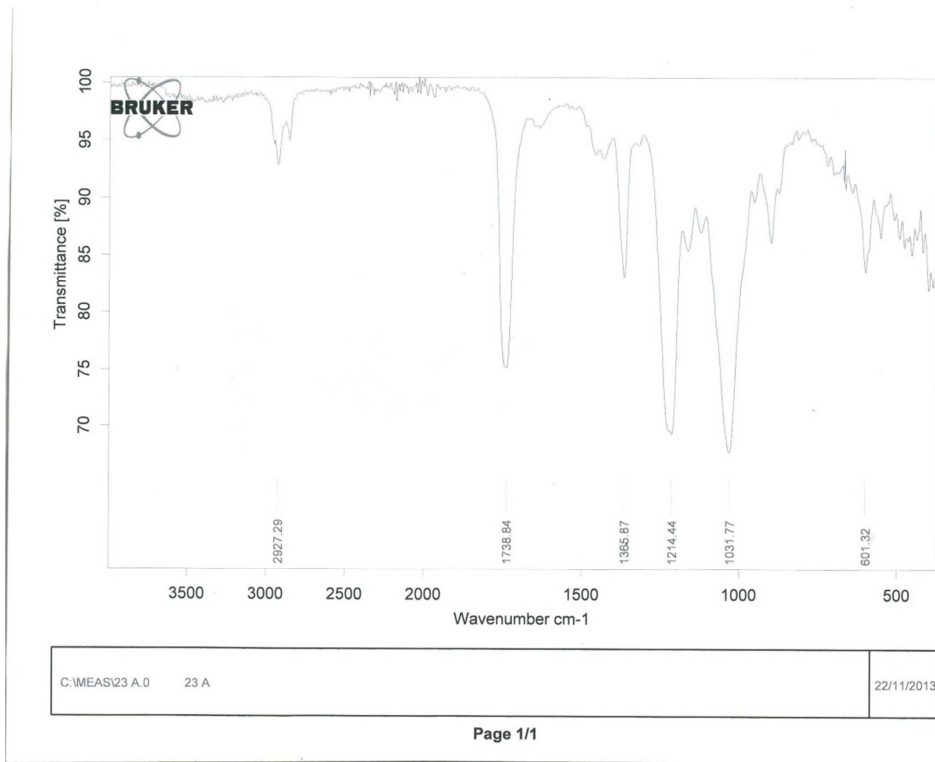
Şekil 6.65. CTA -TBP-Aliquat 336 ve NPPE'ye ait AFM görüntüsü 3 boyutlu



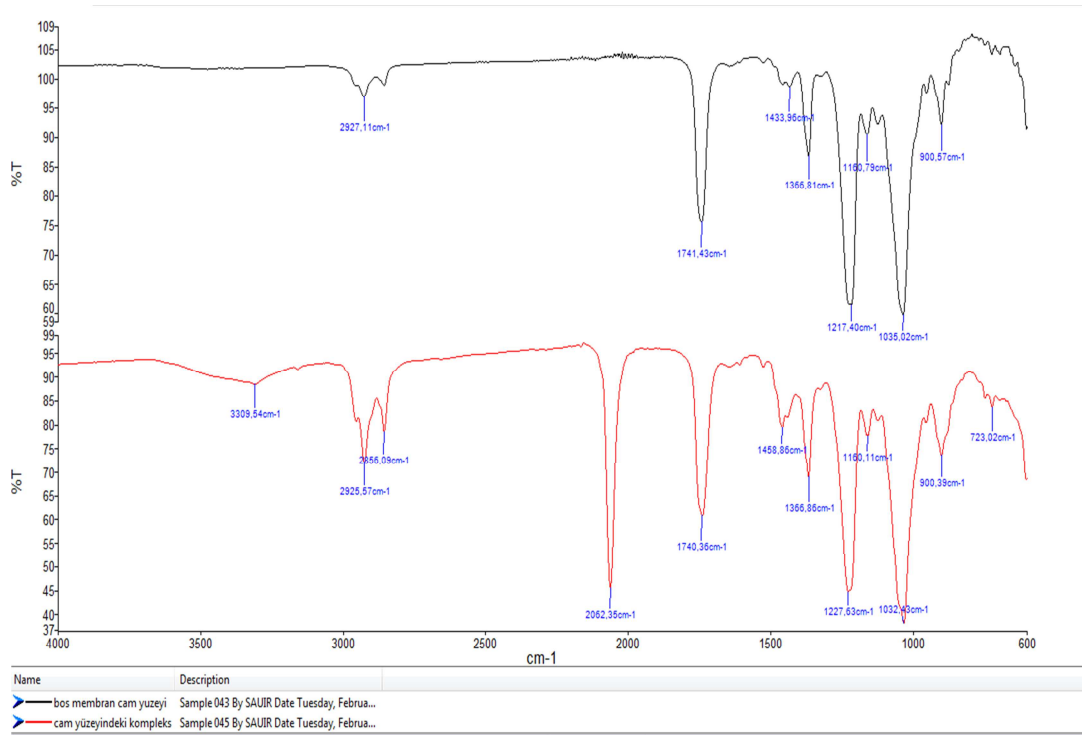
Şekil 6.66. CTA –TBP-Aliquat 336 ve NPPE'ye ait AFM görüntüsü 2 boyutlu



Şekil 6.67. CTA –TBP-Aliquat 336 ve NPPE'ye ait SEM görüntüsü

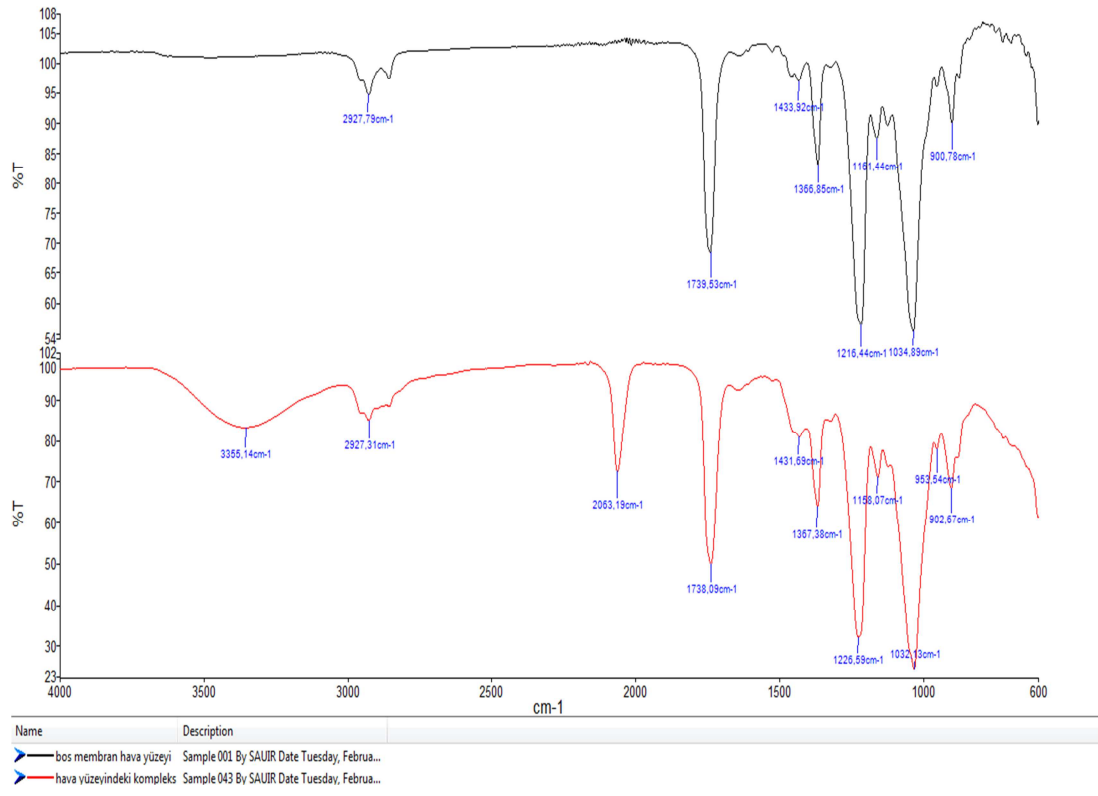


Şekil 6.68. CTA –TBP–Aliquat 336 ve NPPE'ye ait FT-IR görüntüsü



Şekil 6.69. Deney öncesindeki membran cam yüzeyi ile deney sonundaki membran cam yüzeyine ait FT-IR görüntüsü





Şekil 6.70. Deney öncesindeki membran hava yüzeyi ile deney sonundaki membran hava yüzeyine ait FT-IR görüntüsü

Tablo 6.25. Optimum şartlar ( Eşit molar konsantrasyonda) Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme): Modifiyer (TBP): %25 w/w; Ekstraktant konsantrasyonu (Aliquat 336): %25; Çözücü: Diklorometan; pH: 4; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 1M NH<sub>3</sub> + 1M TEA; Polimer cinsi: CTA; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; NH<sub>4</sub>SCN konsantrasyonu: 0,5 M; CTA: 480 mg; Membran kalınlığı: 25 µm

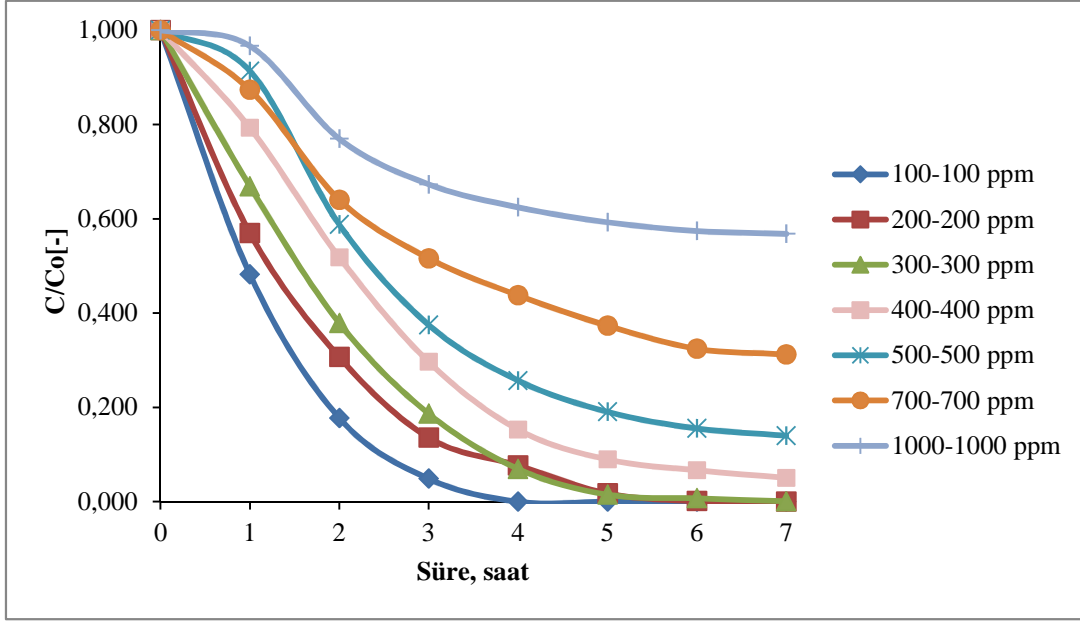
Süre	Optimum şartlar (Eşit molar konsantrasyonda) Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (besleme fazı)															
	100				200				300				400			
	Co		Ni		Co		Ni		Co		Ni		Co		Ni	
	C,mg/L	C/C <sub>0</sub> (-)	C,mg/L	C/C <sub>0</sub> (-)	C,mg/L	C/C <sub>0</sub> (-)	C,mg/L	C/C <sub>0</sub> (-)	C,mg/L	C/C <sub>0</sub> (-)	C,mg/L	C/C <sub>0</sub> (-)	C,mg/L	C/C <sub>0</sub> (-)	C,mg/L	C/C <sub>0</sub> (-)
0	100,0290	1,000	100,0	1,000	200,0	1,000	200,0	1,000	300,0	1,000	300,0	1,000	400,0	1,000	400,0	1,000
1	48,2	0,482	99,8	0,998	112,3	0,570	199,9	1,000	200,7	0,669	299,9	1,000	317,1	0,793	399,7	0,999
2	17,8	0,177	99,7	0,997	60,1	0,307	199,8	0,999	113,6	0,379	299,9	1,000	207,2	0,518	399,6	0,999
3	4,9	0,049	99,4	0,994	27,1	0,136	199,7	0,999	56,0	0,187	299,8	1,000	118,6	0,296	399,6	0,999
4	0,0	0,000	100,0	1,000	15,4	0,077	199,6	0,998	20,8	0,069	299,8	0,999	61,1	0,153	399,5	0,999
5	0,0	0,000	99,9	0,999	3,5	0,017	199,6	0,998	4,5	0,015	299,7	0,999	35,8	0,090	399,4	0,999
6	0,0	0,000	99,9	0,999	0,3	0,001	199,5	0,998	2,2	0,007	299,7	0,999	26,7	0,067	399,3	0,998
7	0,0	0,000	99,7	0,997	0,0	0,000	199,5	0,998	0,3	0,001	299,6	0,999	20,2	0,050	399,3	0,998

Süre	Tablo 6.25 Optimum şartlar (Eşit molar konsantrasyonda) Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (besleme fazı) (devamı)											
	500				700				1000			
	Co		Ni		Co		Ni		Co		Ni	
	C,mg/L	C/C <sub>0</sub> (-)	C,mg/L	C/C <sub>0</sub> (-)	C,mg/L	C/C <sub>0</sub> (-)	C,mg/L	C/C <sub>0</sub> (-)	C,mg/L	C/C <sub>0</sub> (-)	C,mg/L	C/C <sub>0</sub> (-)
0	500,0	1,000	500,0	1,000	700,0	1,000	700,0	1,000	1000,0	1,000	1000,0	1,000
1	456,8	0,914	499,8	1,000	611,6	0,874	699,7	1,000	966,7	0,967	1000,0	1,000
2	293,9	0,588	499,7	0,999	448,1	0,640	699,5	0,999	769,7	0,770	999,9	1,000
3	187,4	0,375	499,5	0,999	361,4	0,516	699,4	0,999	666,5	0,673	999,7	1,000
4	128,4	0,257	499,4	0,999	306,3	0,438	699,3	0,999	624,5	0,624	999,6	1,000
5	95,3	0,191	499,1	0,998	261,4	0,373	699,1	0,999	592,7	0,593	999,6	1,000
6	77,7	0,155	499,0	0,998	227,0	0,324	699,0	0,999	574,3	0,574	999,5	0,999
7	70,0	0,140	498,9	0,998	218,7	0,312	699,0	0,998	568,0	0,568	999,4	0,999

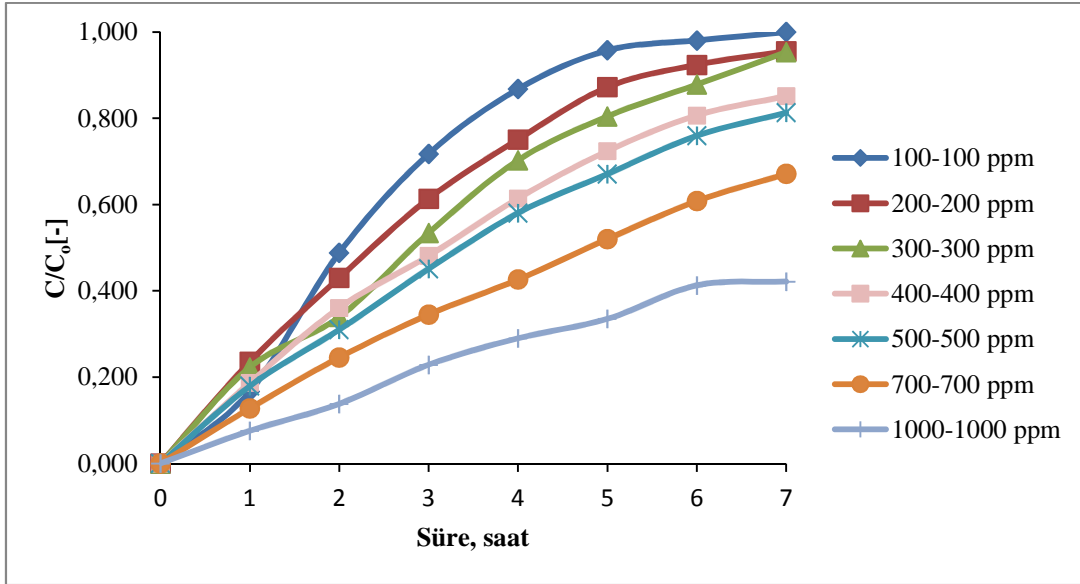
Tablo 6.26. Optimum şartlar ( Eşit molar konsantrasyonda) Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma): Modifiyer (TBP): %25 w/w; Ekstraktant konsantrasyonu (Aliquat 336): %25; Çözücü: Diklorometan; pH: 4; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 1M NH<sub>3</sub> + 1M TEA; Polimer cinsi: CTA; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; NH<sub>4</sub>SCN konsantrasyonu: 0,5 M; CTA: 480 mg; Membran kalınlığı: 25 µm

Süre	Optimum şartlar ( Eşit molar konsantrasyonda) Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma fazı)															
	100				200				300				400			
	Co		Ni		Co		Ni		Co		Ni		Co		Ni	
	C,mg/L	C/C <sub>0</sub> (-)	C,mg/L	C/C <sub>0</sub> (-)	C,mg/L	C/C <sub>0</sub> (-)	C,mg/L	C/C <sub>0</sub> (-)	C,mg/L	C/C <sub>0</sub> (-)	C,mg/L	C/C <sub>0</sub> (-)	C,mg/L	C/C <sub>0</sub> (-)	C,mg/L	C/C <sub>0</sub> (-)
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1	16,706	0,167	0,000	0,000	47,141	0,236	0,000	0,000	66,896	0,223	0,000	0,000	74,939	0,187	0,000	0,000
2	48,844	0,488	0,002	0,000	86,130	0,431	0,002	0,000	101,904	0,340	0,004	0,000	144,261	0,361	0,000	0,000
3	71,775	0,718	0,003	0,000	122,760	0,614	0,004	0,000	160,256	0,534	0,006	0,000	192,502	0,481	0,000	0,000
4	86,813	0,868	0,003	0,000	150,249	0,751	0,005	0,000	210,816	0,703	0,007	0,000	245,744	0,614	0,000	0,000
5	95,775	0,957	0,004	0,000	174,471	0,872	0,006	0,000	241,296	0,804	0,008	0,000	289,532	0,724	0,000	0,000
6	98,063	0,980	0,004	0,000	184,800	0,924	0,007	0,000	263,474	0,878	0,009	0,000	322,669	0,807	0,006	0,000
7	100,013	1,000	0,004	0,000	191,103	0,955	0,007	0,000	286,048	0,954	0,010	0,000	340,599	0,852	0,011	0,000
Süre	Tablo 6.26 Optimum şartlar ( Eşit molar konsantrasyonda) Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma fazı) (devamı)															
	500				700				1000							
	Co		Ni		Co		Co		Ni		Co					
	C,mg/L	C/C <sub>0</sub> (-)	C,mg/L	C,mg/L	C/C <sub>0</sub> (-)	C,mg/L	C,mg/L	C/C <sub>0</sub> (-)	C,mg/L	C,mg/L	C/C <sub>0</sub> (-)	C,mg/L				
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000					
1	89,666	0,179	0,000	0,000	89,374	0,128	0,000	0,000	75,795	0,076	0,000	0,000				
2	155,198	0,310	0,000	0,000	172,061	0,246	0,000	0,000	138,110	0,138	0,000	0,000				
3	225,596	0,451	0,000	0,000	241,624	0,345	0,000	0,000	228,969	0,229	0,001	0,000				
4	290,249	0,580	0,000	0,000	298,501	0,426	0,000	0,000	290,100	0,290	0,001	0,000				
5	335,478	0,671	0,000	0,000	364,041	0,520	0,001	0,000	335,304	0,335	0,001	0,000				
6	379,742	0,759	0,008	0,000	425,756	0,608	0,009	0,000	412,798	0,413	0,011	0,000				
7	406,496	0,813	0,013	0,000	469,945	0,671	0,015	0,000	421,682	0,422	0,019	0,000				



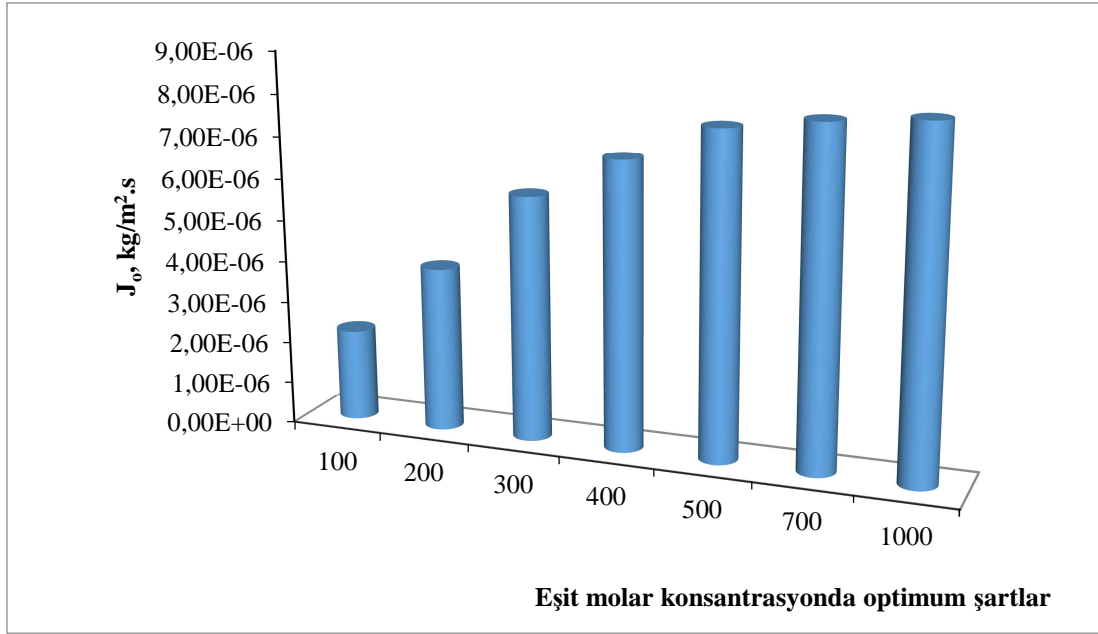
Şekil 6.71. Optimum şartlar ( Eşit molar konsantrasyonda) Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (besleme): Modifiyer (TBP): %25 w/w; Ekstraktant konsantrasyonu (Aliquat 336): %25; Çözücü: Diklorometan; pH: 4; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 1M NH<sub>3</sub> + 1M TEA; Polimer cinsi: CTA; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; NH<sub>4</sub>SCN konsantrasyonu: 0,5 M; CTA: 480 mg; Membran kalınlığı: 25 µm

- Ni (II) ekstraksiyonu gerçekleşmediği için şekillerde gösterilmemiştir.

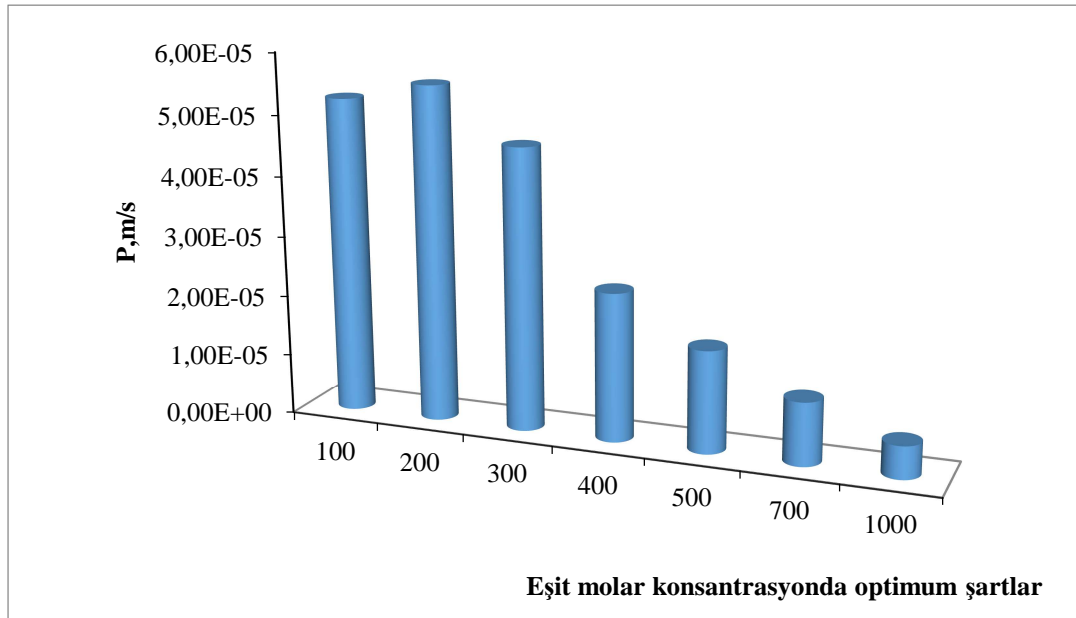


Şekil 6.72. Optimum şartlar ( Eşit molar konsantrasyonda) Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (sıyırma): Modifiyer (TBP): %25 w/w; Ekstraktant konsantrasyonu (Aliquat 336): %25; Çözücü: Diklorometan; pH: 4; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 1M NH<sub>3</sub> + 1M TEA; Polimer cinsi: CTA; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; NH<sub>4</sub>SCN konsantrasyonu: 0,5 M; CTA: 480 mg; Membran kalınlığı: 25 µm

- Ni (II) ekstraksiyonu gerçekleşmediği için şekillerde gösterilmemiştir.



Şekil 6.73. Optimum şartlar ( Eşit molar konsantrasyonda) Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi başlangıç kütle akısı ( $J_0$ ): Modifiyer (TBP): %25 w/w; Ekstraktant konsantrasyonu (Aliquat 336): %25; Çözücü: Diklorometan; pH: 4; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 1M NH<sub>3</sub> + 1M TEA; Polimer cinsi: CTA; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; NH<sub>4</sub>SCN konsantrasyonu: 0,5 M; CTA: 480 mg; Membran kalınlığı: 25 µm



Şekil 6.74. Optimum şartlar ( Eşit molar konsantrasyonda) Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi permeasyon katsayısı (P): Modifiyer (TBP): %25 w/w; Ekstraktant konsantrasyonu (Aliquat 336): %25; Çözücü: Diklorometan; pH: 4; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 1M NH<sub>3</sub> + 1M TEA ; Polimer cinsi: CTA; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; NH<sub>4</sub>SCN konsantrasyonu: 0,5 M; CTA: 480 mg; Membran kalınlığı: 25 µm

Tablo 6.27. Optimum şartlar ( Eşit molar olmayan konsantrasyonda) Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (besleme): Modifiyer (TBP): %25 w/w; Ekstraktant konsantrasyonu (Aliquat 336): %25; Çözücü: Diklorometan; pH: 4; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 1M NH<sub>3</sub> + 1M TEA; Polimer cinsi: CTA; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; NH<sub>4</sub>SCN konsantrasyonu: 0,5 M; CTA: 480 mg; Membran kalınlığı: 25 µm

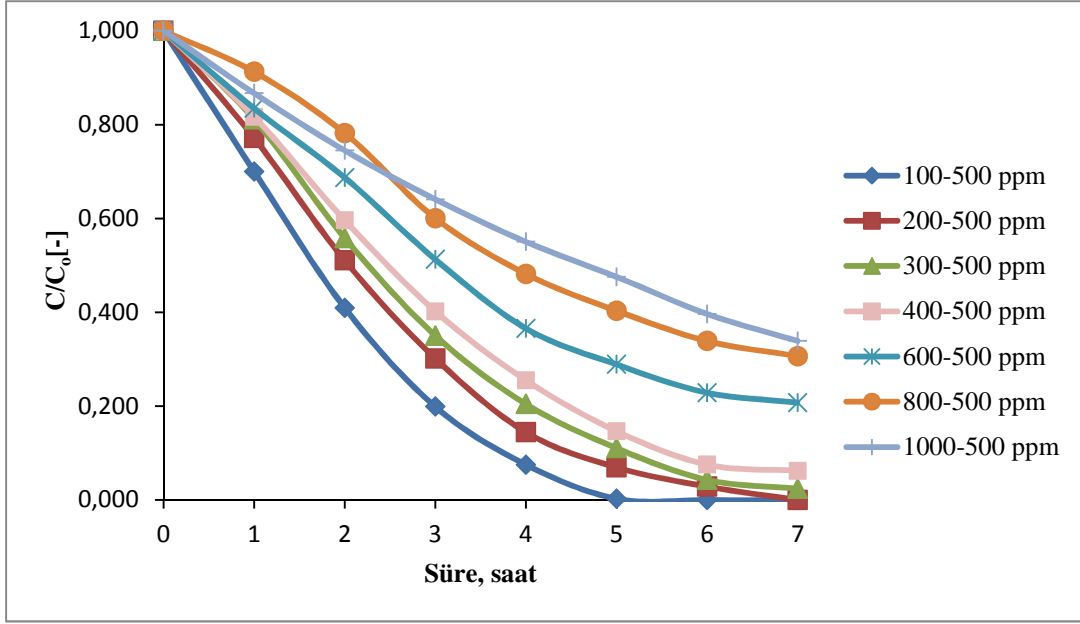
Süre	Optimum şartlar ( Eşit olmayan konsantrasyonda) Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (besleme fazı)															
	100/500				200/500				300/500				400/500			
	Co		Ni		Co		Ni		Co		Ni		Co		Ni	
	C,mg/L	C/C <sub>0</sub> (-)	C,mg/L	C/C <sub>0</sub> (-)	C,mg/L	C/C <sub>0</sub> (-)	C,mg/L	C/C <sub>0</sub> (-)	C,mg/L	C/C <sub>0</sub> (-)	C,mg/L	C/C <sub>0</sub> (-)	C,mg/L	C/C <sub>0</sub> (-)	C,mg/L	C/C <sub>0</sub> (-)
0	100,000	1,000	500,0	1,000	200,0	1,000	500,0	1,000	300,0	1,000	500,0	1,000	400,0	1,000	500,0	1,000
1	70,0	0,700	499,9	1,000	152,1	0,772	499,8	1,000	243,4	0,811	499,5	0,999	326,6	0,817	499,4	0,999
2	41,0	0,410	499,8	1,000	100,1	0,511	499,7	0,999	167,5	0,558	498,6	0,997	238,4	0,596	499,1	0,998
3	19,9	0,199	499,6	0,999	60,3	0,301	499,5	0,999	105,1	0,350	498,5	0,997	160,8	0,402	498,6	0,997
4	7,5	0,075	499,5	0,999	28,9	0,144	499,2	0,999	61,3	0,204	497,9	0,996	102,0	0,255	498,6	0,997
5	0,3	0,003	499,2	0,998	13,9	0,070	499,0	0,998	33,1	0,110	497,8	0,996	58,6	0,146	498,5	0,997
6	0,0	0,000	499,1	0,998	5,7	0,029	498,8	0,998	12,9	0,043	497,7	0,995	30,2	0,075	498,3	0,997
7	0,0	0,000	499,0	0,998	0,0	0,000	498,6	0,997	7,2	0,024	497,6	0,995	24,9	0,062	498,3	0,997

Süre	Tablo 6.27 Optimum şartlar ( Eşit olmayan konsantrasyonda) Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (besleme fazı) (devamı)											
	600/500				800/500				1000/500			
	Co		Ni		Co		Co		Ni		Co	
	C,mg/L	C/C <sub>0</sub> (-)	C,mg/L	C,mg/L	C/C <sub>0</sub> (-)	C,mg/L	C,mg/L	C/C <sub>0</sub> (-)	C,mg/L	C,mg/L	C/C <sub>0</sub> (-)	C,mg/L
0	600,0	1,000	500,0	1,000	800,0	1,000	500,0	1,000	1000,0	1,000	500,0	1,000
1	500,8	0,835	499,7	1,000	730,0	0,912	499,6	0,999	866,8	0,867	499,9	1,000
2	412,3	0,687	499,6	0,999	625,4	0,782	499,4	0,999	744,9	0,745	499,9	1,000
3	307,6	0,513	499,4	0,999	480,3	0,600	499,3	0,999	634,5	0,641	499,9	1,000
4	219,3	0,365	499,3	0,999	385,3	0,482	499,3	0,999	550,2	0,550	499,9	1,000
5	173,3	0,289	499,0	0,998	322,5	0,403	499,2	0,998	475,4	0,475	499,9	1,000
6	137,1	0,229	498,9	0,998	271,0	0,339	499,1	0,998	396,1	0,396	499,8	1,000
7	124,5	0,207	498,9	0,998	245,2	0,306	499,1	0,998	338,9	0,339	499,8	1,000

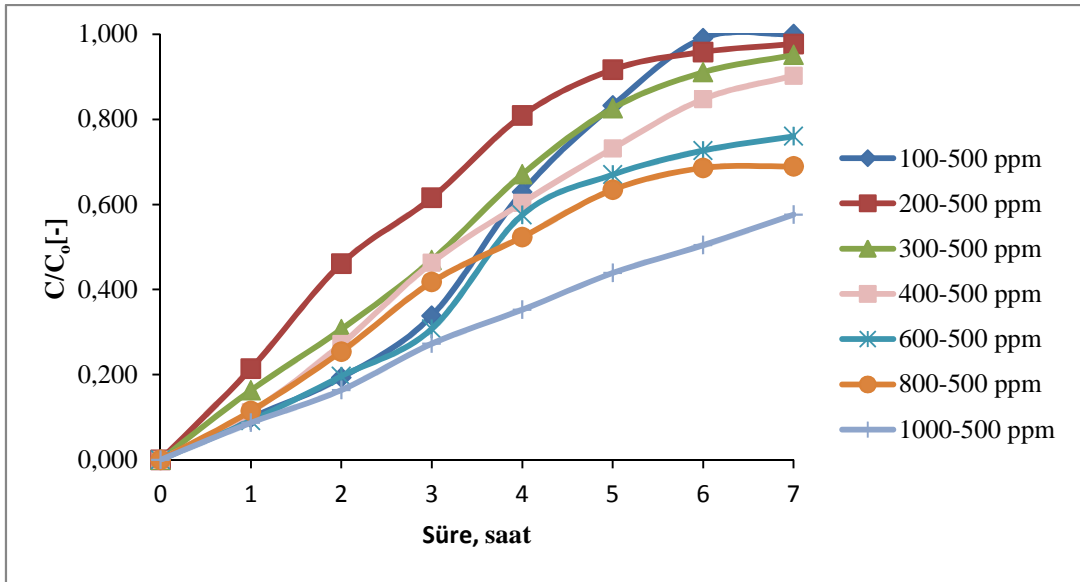
Tablo 6.28. Optimum şartlar ( Eşit molar olmayan konsantrasyonda) Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma): Modifiyer (TBP): %25 w/w; Ekstraktant konsantrasyonu (Aliquat 336): %25; Çözücü: Diklorometan; pH: 4; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 1M NH<sub>3</sub> + 1M TEA; Polimer cinsi: CTA; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; NH<sub>4</sub>SCN konsantrasyonu: 0,5 M; CTA: 480 mg; Membran kalınlığı: 25 µm

Süre	Optimum şartlar ( Eşit olmayan konsantrasyonda) Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma fazı)															
	100/500				200/500				300/500				400/500			
	Co		Ni		Co		Ni		Co		Ni		Co		Ni	
	C,mg/L	C/C <sub>0</sub> (-)	C,mg/L	C/C <sub>0</sub> (-)	C,mg/L	C/C <sub>0</sub> (-)	C,mg/L	C/C <sub>0</sub> (-)	C,mg/L	C/C <sub>0</sub> (-)	C,mg/L	C/C <sub>0</sub> (-)	C,mg/L	C/C <sub>0</sub> (-)	C,mg/L	C/C <sub>0</sub> (-)
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1	9,875	0,099	0,000	0,000	42,826	0,214	0,000	0,000	49,035	0,163	0,000	0,000	44,753	0,112	0,000	0,000
2	19,318	0,193	0,324	0,001	92,190	0,461	0,319	0,001	91,969	0,307	0,245	0,000	108,687	0,272	0,053	0,000
3	33,849	0,338	0,556	0,001	123,116	0,615	0,547	0,001	140,775	0,469	0,420	0,001	185,111	0,463	0,100	0,000
4	62,942	0,629	0,660	0,001	161,798	0,809	0,650	0,001	201,254	0,671	0,499	0,001	241,625	0,604	0,135	0,000
5	83,258	0,833	0,730	0,001	183,372	0,917	0,718	0,001	247,788	0,826	0,551	0,001	292,613	0,732	0,175	0,000
6	99,068	0,991	0,869	0,002	191,702	0,958	0,855	0,002	273,220	0,911	0,656	0,001	338,933	0,847	0,198	0,000
7	99,999	1,000	0,892	0,002	195,412	0,977	0,878	0,002	285,350	0,951	0,674	0,001	360,927	0,902	0,225	0,000
Süre	Tablo 6.28 Optimum şartlar ( Eşit olmayan konsantrasyonda) Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma fazı) (devamı)															
	600/500				800/500				1000/500							
	Co		Ni		Co		Co		Ni		Co					
	C,mg/L	C/C <sub>0</sub> (-)	C,mg/L	C,mg/L	C/C <sub>0</sub> (-)	C,mg/L	C,mg/L	C/C <sub>0</sub> (-)	C,mg/L	C,mg/L	C/C <sub>0</sub> (-)	C,mg/L	C,C	C,C	C,C	C,C
	0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	1	54,991	0,092	0,000	0,000	91,719	0,115	0,000	0,000	87,096	0,087	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	2	117,896	0,196	0,003	0,000	203,438	0,254	0,018	0,000	163,806	0,164	0,013	0,000	0,000	0,000	0,000
	3	184,623	0,308	0,005	0,000	334,141	0,418	0,035	0,000	272,817	0,273	0,025	0,000	0,000	0,000	0,000
	4	345,238	0,575	0,007	0,000	418,594	0,523	0,047	0,000	352,539	0,353	0,034	0,000	0,000	0,000	0,000
5	401,999	0,670	0,009	0,000	507,500	0,634	0,061	0,000	438,745	0,439	0,044	0,000	0,000	0,000	0,000	
6	435,920	0,727	0,010	0,000	548,516	0,686	0,069	0,000	504,119	0,504	0,049	0,000	0,000	0,000	0,000	
7	456,038	0,760	0,011	0,000	551,469	0,689	0,079	0,000	576,289	0,576	0,056	0,000	0,000	0,000	0,000	



Şekil 6.75. Optimum şartlar ( Eşit molar olmayan konsantrasyonda) Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (besleme): Modifiyer (TBP): %25 w/w; Ekstraktant konsantrasyonu ( Aliquat 336): %25; Çözücü: Diklorometan; pH: 4; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 1M NH<sub>3</sub> + 1M TEA; Polimer cinsi: CTA; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; NH<sub>4</sub>SCN konsantrasyonu: 0,5 M; CTA: 480 mg; Membran kalınlığı: 25 µm

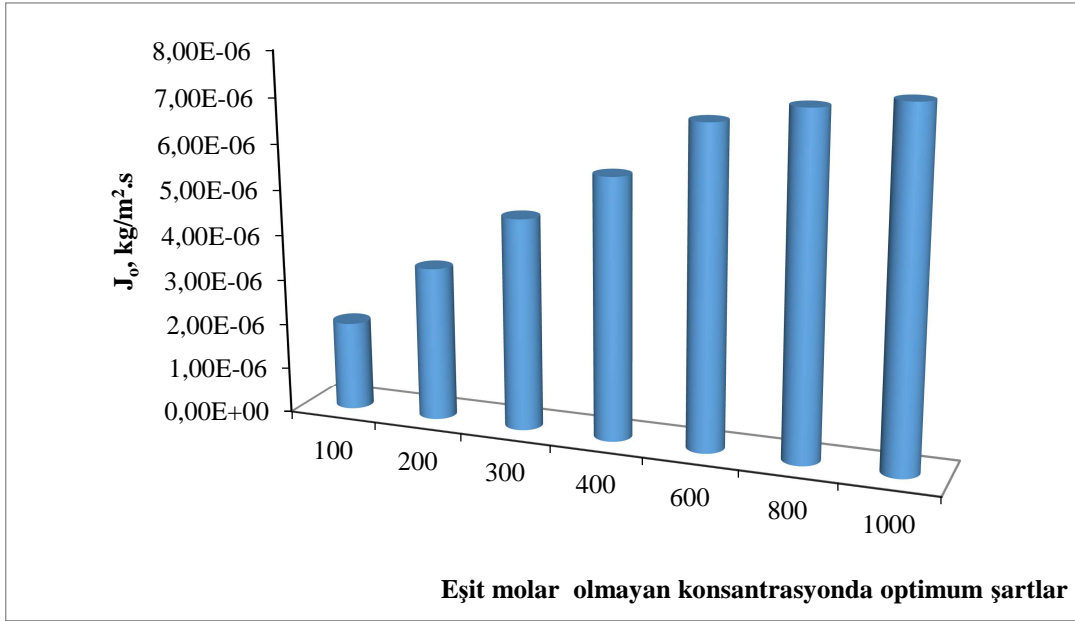
- Ni (II) ekstraksiyonu gerçekleşmediği için şekillerde gösterilmemiştir.



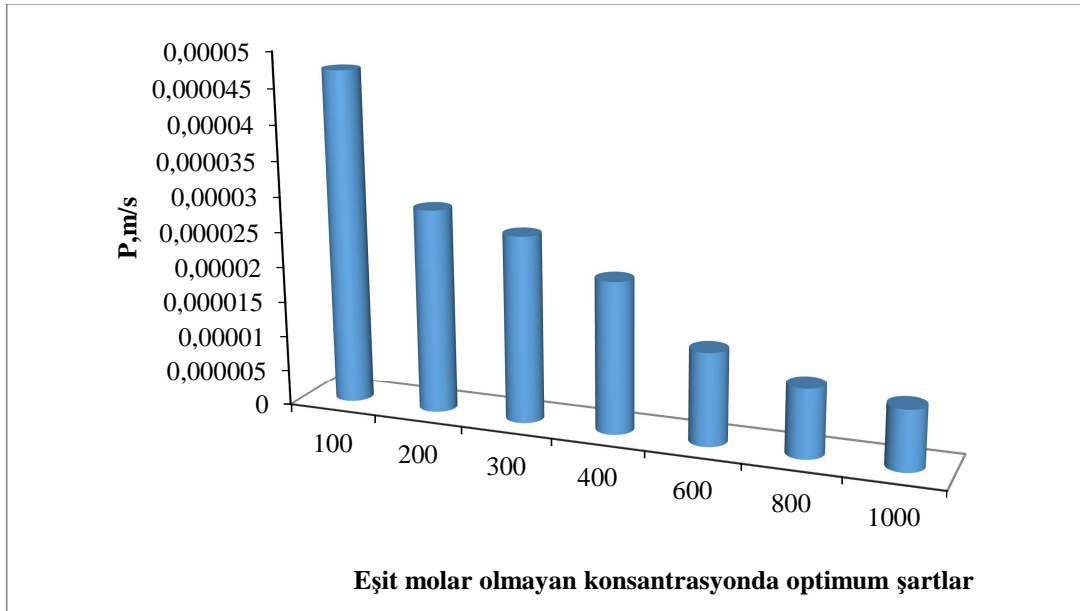
Şekil 6.76. Optimum şartlar ( Eşit molar olmayan konsantrasyonda) Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi (sıyırma): Modifiyer (TBP): %25 w/w; Ekstraktant konsantrasyonu ( Aliquat 336): %25; Çözücü: Diklorometan; pH: 4; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 1M NH<sub>3</sub> + 1M TEA ; Polimer cinsi: CTA; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; NH<sub>4</sub>SCN konsantrasyonu: 0,5 M; CTA: 480 mg; Membran kalınlığı: 25 µm

- Ni (II) ekstraksiyonu gerçekleşmediği için şekillerde gösterilmemiştir.





Şekil 6.77. Optimum şartlar ( Eşit molar olmayan konsantrasyonda) Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi başlangıç kütle akısı ( $J_0$ ): Modifiyer (TBP): %25 w/w; Ekstraktant konsantrasyonu (Aliquat 336): %25; Çözücü: Diklorometan; pH: 4; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 1M  $NH_3$  + 1M TEA; Polimer cinsi: CTA; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL;  $NH_4SCN$  konsantrasyonu: 0,5 M; CTA: 480 mg; Membran kalınlığı: 25  $\mu m$



Şekil 6.78. Optimum şartlar ( Eşit molar olmayan konsantrasyonda) Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi permeasyon katsayısı (P):Modifiyer (TBP): %25 w/w; Ekstraktant konsantrasyonu ( Aliquat 336): %25; Çözücü: Diklorometan; pH: 4; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 1M  $NH_3$  + 1M TEA ; Polimer cinsi: CTA; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL;  $NH_4SCN$  konsantrasyonu: 0,5 M; CTA: 480 mg; Membran kalınlığı: 25  $\mu m$

Tablo 6.29. Optimum şartlarda ( Eşit molar konsantrasyonda) Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi

Konsantrasyon	Kütle akısı, $J_o$	Permeasyon,P	Verim, $\eta$	Ayırma Faktörü, $\beta$
100	2,20E-06	5,23E-05	100	24996,00
200	3,97E-06	5,54E-05	100	27300,43
300	5,88E-06	4,66E-05	99,9	28604,80
400	6,90E-06	2,45E-05	95	30963,55
500	7,76E-06	1,69E-05	86	31268,92
700	8,04E-06	1,03E-05	68,8	31329,67
1000	8,21E-06	5,34E-06	43,2	22193,79

Tablo 6.30. Optimum şartlarda ( Eşit molar olmayan konsantrasyonda) Co (II) ve Ni (II) ekstraksiyonuna etkisi

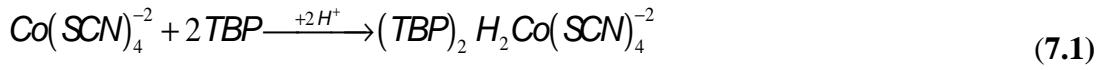
Konsantrasyon (sabit Ni:500ppm)	Kütle akısı, $J_o$	Permeasyon,P	Verim, $\eta$	Ayırma Faktörü, $\beta$
100	1,95E-06	4,72626E-05	100	560,55
200	3,37E-06	2,89085E-05	100	556,40
300	4,64E-06	2,64E-05	97,6	705,62
400	5,69E-06	2,13E-05	93,8	2005,15
600	6,95E-06	1,30E-05	79,3	3454,83
800	7,37E-06	9,62E-06	69,4	4362,89
1000	7,60E-06	8,41E-06	66,1	5002,51

## BÖLÜM 7. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

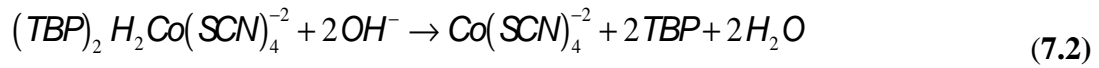
### 7.1. TBP Konsantrasyonu

TBP konsantrasyonunun Co (II) ekstraksiyon hızına veya verimine etkisi besleme fazı için Tablo 6.1 ile Şekil 6.1’de, sıyırma fazında ise Tablo 6.2 ile Şekil 6.2’de gösterilmektedir. Başlangıç kütle akısı ( $J_o$ ) ve permeasyon katsayısı (P)’nin TBP konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi sırasıyla Şekil 6.3 ve Şekil 6.4’ de gösterilmiştir. TBP konsantrasyonu, % 0 w/w ile % 30 w/w arasında değiştirilmiştir. Tablo 6.1 ve Şekil 6.1’ den en yüksek ekstraksiyon veriminin %25 (w/w) ile 7 saatte % 70 olarak elde edilmiştir.

Membran arayüzü:



Sıyırma :



Denklem 7.1 ve 7.2’ de görüldüğü gibi TBP konsantrasyonu artışı ile kobalt (II) akısı artmaktadır.

### 7.2. Plastikleştirici Miktarı

Plastikleştirici miktarı Co (II) ekstraksiyon hızına veya verimine etkisi besleme fazı için Tablo 6.3 ile Şekil 6.5’de, sıyırma fazında ise Tablo 6.4 ile Şekil 6.6’de gösterilmektedir. Şekil 6.7’de ise besleme çözeltisine ait başlangıç kütle akıları ( $J_o$ ) görülmektedir. Şekil 6.8’de ise besleme çözeltisine ait permeasyon katsayıları (P) görülmektedir. Plastikleştirici miktarı, 0,1 mL ile 0,5 mL arasında değiştirilmiş olup, Tablo 6.3 ve Şekil 6.5’ den en yüksek verim % 74,3 olarak 0,2 mL değerinde elde

edilmiştir. 0,2 mL üzerindeki bir hacim kütle transferini azaltır. Bu sınır değerden sonra plastikleştirici konsantrasyonu arttıkça metal iyonunun taşınımı sırasında ek bir bariyer meydana gelmektedir.

### 7.3. Ekstraktant Konsantrasyonu

Ekstraktant konsantrasyonu Co (II) ekstraksiyon hızına veya verimine etkisi besleme fazı için Tablo 6.5 ile Şekil 6.9'da, sıyırma fazında ise Tablo 6.6 ile Şekil 6.10'da gösterilmektedir. Şekil 6.9'da besleme çözeltisinden membran yüzeyine kobaltın geçtiği görülmektedir. Şekil 6.10'da membran içerisinden sıyırma çözeltisine kobaltın geçtiği görülmektedir. Şekil 6.11'de ise besleme çözeltisine ait başlangıç kütle akıları ( $J_0$ ) görülmektedir. Şekil 6.12'de ise besleme çözeltisine ait permeasyon katsayıları (P) görülmektedir. Ekstraktant konsantrasyonu, % 0 ile %35 (w/w) arasında değiştirilmiş olup, Tablo 6.5 ve Şekil 6.9' den en yüksek verim % 74,9 olarak %25 (w/w) değerinde elde edilmiştir. Aliquat 336 miktarı arttıkça ekstraksiyonda artmaktadır. Aliquat 336 konsantrasyonu optimum değeri aştığında, kobalt (II)- Aliquat 336 kompleksinin membranda doygunluğu ile sonuçlanır. Membrandaki yüksek viskozitede membrandaki iyon taşıyıcı kompleksin difüzyonunu önler. Membranın taşıyıcı ile doyması membran yüzeyinde taşıyıcının birikmesine sebep olur. Bu da membranın aktivitesini azaltır. Membran yüzeyinin homojen yapısını bozar [158].

### 7.4. Sıyırma Çözeltisi Cinsi ve Konsantrasyonu

Sıyırma Çözeltisi Co (II) ekstraksiyon hızına veya verimine etkisi besleme fazı için Tablo 6.7 ile Şekil 6.13 ve Şekil 6.17' de, sıyırma fazında ise Tablo 6.8 ile Şekil 6.14 ve Şekil 6.18' de gösterilmektedir. Şekil 6.13 ve Şekil 6.17' de besleme çözeltisinden membran yüzeyine kobaltın geçtiği görülmektedir. Şekil 6.14 ve Şekil 6.18' de membran içerisinden sıyırma çözeltisine kobaltın geçtiği görülmektedir. Şekil 6.15 ve Şekil 6.19'da ise besleme çözeltisine ait başlangıç kütle akıları ( $J_0$ ) görülmektedir. Şekil 6.16 ve Şekil 6.20' de ise besleme çözeltisine ait permeasyon katsayıları (P) görülmektedir. Sıyırma çözeltisi, 1 M  $\text{NH}_3$  + 1 M TEA karışımı ve 1 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ile 3 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  arasında değiştirilmiş olup, Tablo 6.7 ve Tablo 6.9 ve Şekil 6.13 ve Şekil

6.17' den en yüksek verim % 71,3 ile , 1 M NH<sub>3</sub> + 1 M TEA karışımında elde edilmiştir.

Membran sıyırma arayüzeyi kobaltı membrandan sıyırma çözeltilisine ekstrakte edebilmek için bazik karakterde olmalıdır. Bu sebepten çeşitli konsantrasyonlarda amonyak çözeltileri denenmiştir. Amonyak konsantrasyonu yüksek olduğunda sıyırma çözeltilisini membran fazını geçerek besleme çözeltilisinin pH' sını yükseltmektedir. pH' daki bu yükseliş ekstraksiyonu engellemektedir. Bu sorunu aşmak için amonyak konsantrasyonu azaltılmış ve amonyak trietanolamin ile birlikte kullanılmıştır.

### 7.5. Besleme Çözeltisi pH'sı

Besleme çözeltilisinin pH'sı Co (II) ekstraksiyon hızına veya verimine etkisi besleme fazı için Tablo 6.11 ile Şekil 6.21'de, sıyırma fazında ise Tablo 6.12 ile Şekil 6.22'de gösterilmektedir. Şekil 6.21'de besleme çözeltilisinden membran yüzeyine kobaltın geçtiği görülmektedir. Şekil 6.22'de membran içerisinden sıyırma çözeltilisine kobaltın geçtiği görülmektedir. Şekil 6.23'de ise besleme çözeltilisine ait başlangıç kütle akıları (J<sub>0</sub>) görülmektedir. Şekil 6.24'de ise besleme çözeltilisine ait permeasyon katsayıları (P) görülmektedir. Besleme çözeltilisinin pH'sı, pH 3-6 arasında değiştirilmiş olup, Tablo 6.11 ile Şekil 6.21'den en yüksek verim % 75,6 olarak pH 4 değerinde elde edilmiştir.

pH 4' de sadece anyonik türler ekstrakte edilebilir. [114] Denklem (3.1)' den H<sup>+</sup> iyonu konsantrasyonunun artmasıyla oluşan kompleksin,  $[(R_4N^+)_2 \cdot Co(SCN)_4]^{-2}$  konsantrasyonu artar. Kuarterner amonyum tuzunun iyon değişim karakterinden dolayı membran fazda  $[(R_4N^+)_2 \cdot Co(SCN)_4]^{-2}$  olduğu denklem 3.1' de gözükmemektedir. Denklem 3.2' deki sıyırma reaksiyonunda gösterildiği gibi bazik ortamda da kompleks kolayca bozular. pH farkındaki azalma transfer hızında da azalmaya sebep olur. Kobalt iyonun transferindeki en önemli etken pH farkıdır. Maksimum ekstraksiyon pH 4'de elde edilir. pH' ı sabit tutabilmek için sodyum asetat-asetik asit tamponu kullanılır.

### 7.6. Besleme Çözeltisindeki NH<sub>4</sub>SCN Konsantrasyonu

Besleme çözeltisindeki NH<sub>4</sub>SCN konsantrasyonu Co (II) ekstraksiyon hızına veya verimine etkisi besleme fazı için Tablo 6.13 ile Şekil 6.25’de, sıyırma fazında ise Tablo 6.14 ile Şekil 6.26’da gösterilmektedir. Şekil 6.25’de besleme çözeltisinden membran yüzeyine kobaltın geçtiği görülmektedir. Şekil 6.26’da membran içerisinden sıyırma çözeltisine kobaltın geçtiği görülmektedir. Şekil 6.27’de ise besleme çözeltisine ait başlangıç kütle akıları (J<sub>0</sub>) görülmektedir. Şekil 6.28’de ise besleme çözeltisine ait permeasyon katsayıları (P) görülmektedir. Besleme çözeltisindeki NH<sub>4</sub>SCN konsantrasyonu, %0-1,0 M arasında değiştirilmiş olup, Tablo 6.13 ile Şekil 6.25’den en yüksek verim % 79,3 olarak % 0,5 M değerinde elde edilmiştir.

NH<sub>4</sub>SCN konsantrasyonu optimum değeri aştığında,  $[Co(SCN)_4]^{-2}$  kompleksinin doygunluğu ulaştığı için akı bu değerden sonra azalır.

### 7.7. Membran Kalınlığı

Membran kalınlığının Co (II) ekstraksiyon hızına veya verimine etkisi besleme fazı için Tablo 6.15 ile Şekil 6.29’ da, sıyırma fazında ise Tablo 6.16 ile Şekil 6.30’da gösterilmektedir. CTA + Aliquat 336 + TBP + NPPE bileşimindeki membran farklı kalınlıklarda (25-35-45-60-110 µm) kullanılıp, besleme çözeltisinden membran içerisine kobaltın geçişi gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.29’ da besleme çözeltisinden membran yüzeyine kobaltın geçtiği görülmektedir. Şekil 6.30’ da membran içerisinden sıyırma çözeltisine kobaltın geçtiği görülmektedir. Şekil 6.31’ de ise besleme çözeltisine ait başlangıç kütle akıları (J<sub>0</sub>) görülmektedir. Şekil 6.32’ de ise besleme çözeltisine ait permeasyon katsayıları (P) görülmektedir. Tablo 6.15 ile Şekil 6.29’ dan geçişteki en yüksek verim % 81,3 ile 25 µm membranda elde edilmiştir. Bu sonuçta membran kalınlığı azaldıkça difüzyon hızının arttığını düşündürmektedir.

### 7.8. Ekstraktant Cinsi

Ekstraktant cinsinin Co (II) ekstraksiyon hızına veya verimine etkisi besleme fazı için Tablo 6.17 ile Şekil 6.33'de, sıyırma fazında ise Tablo 6.18 ile Şekil 6.34'de gösterilmektedir. Ekstraktant (Alamine 336, Alamine 308 ve Aliquat 336) kullanılmış olup, besleme çözeltisinden membran içerisine kobaltın geçişi gerçekleşmektedir. Şekil 6.33'de besleme çözeltisinden membran yüzeyine kobaltın geçtiği görülmektedir. Şekil 6.34'de membran içerisinden sıyırma çözeltisine kobaltın geçtiği görülmektedir. Şekil 6.35'de ise besleme çözeltisine ait başlangıç kütle akıları ( $J_0$ ) görülmektedir. Şekil 6.36'da ise besleme çözeltisine ait permeasyon katsayıları (P) görülmektedir. Tablo 6.17 ile Şekil 6.33'den geçişteki en yüksek verim % 85,3 ile Aliquat 336'da elde edilmiştir. Aliquat 336 azot atomunda iyon çifti içermemesine rağmen, bazik taşıyıcı olarak değerlendirilir. Aliquat 336 konsantrasyonu arttıkça, membran iletkenliği ve dielektrik sabitinde artma, membran direncinde ise azalma gözükür [108]. Amonyum yapısı sürekli pozitif bir yüke sahip olduğu için primer, sekonder ve tersiyer aminlerden daha geniş bir pH aralığında farklı anyonlarla tuz oluşturabildiği için Aliquat 336'daki akı daha yüksektir [159].

### 7.9. Polimer Cinsi

Polimer cinsinin Co (II) ekstraksiyon hızına veya verimine etkisi besleme fazı için Tablo 6.19 ile Şekil 6.37'de, sıyırma fazında ise Tablo 6.20 ile Şekil 6.38'de gösterilmektedir. Şekil 6.37'de besleme çözeltisinden membran yüzeyine kobaltın geçtiği görülmektedir. Şekil 6.38'de membran içerisinden sıyırma çözeltisine kobaltın geçtiği görülmektedir. Şekil 6.39'da ise besleme çözeltisine ait başlangıç kütle akıları ( $J_0$ ) görülmektedir. Şekil 6.40'da ise besleme çözeltisine ait permeasyon katsayıları (P) görülmektedir. Polimer cinsi olarak, CTA, PVC ve CA kullanılmış olup, Tablo 6.19 ile Şekil 6.37'den en yüksek verim % 84,3 olarak CTA polimerinde elde edilmiştir. Bunun sebebi de polimerlerin farklı kimyasal yapılarıdır.

### 7.10. Besleme Karıştırma Hızı

Besleme karıştırma hızının Co (II) ekstraksiyon hızına veya verimine etkisi besleme fazı için Tablo 6.21 ile Şekil 6.41’de, sıyırma fazında ise Tablo 6.22 ile Şekil 6.42’de gösterilmektedir. Şekil 6.41’de besleme çözeltisinden membran yüzeyine kobaltın geçtiği görülmektedir. Şekil 6.42’de membran içerisinden sıyırma çözeltisine kobaltın geçtiği görülmektedir. Şekil 6.43’de ise besleme çözeltisine ait başlangıç kütle akıları ( $J_0$ ) görülmektedir. Şekil 6.44’de ise besleme çözeltisine ait permeasyon katsayıları (P) görülmektedir. Besleme karıştırma hızı, 600 devir/dakika ile 1500 devir/dakika arasında değiştirilmiş olup, Tablo 6.21 ile Şekil 6.41’den en yüksek verim % 72,3 olarak 900 devir/dakika değerinde elde edilmiştir. Besleme çözeltisi karıştırma hızının artmasıyla, besleme-membran arayüzeyine yakın sıvı fazın sınır tabakasının kalınlığında azalma meydana gelir. Bunun sonucunda kobaltın ekstraksiyon hızı artar.

### 7.11. Sıyırma Karıştırma Hızı

Sıyırma karıştırma hızının Co (II) ekstraksiyon hızına veya verimine etkisi besleme fazı için Tablo 6.23 ile Şekil 6.45’de, sıyırma fazında ise Tablo 6.24 ile Şekil 6.46’da gösterilmektedir. Şekil 6.45’de besleme çözeltisinden membran yüzeyine kobaltın geçtiği görülmektedir. Şekil 6.46’de membran içerisinden sıyırma çözeltisine kobaltın geçtiği görülmektedir. Şekil 6.47’de ise besleme çözeltisine ait başlangıç kütle akıları ( $J_0$ ) görülmektedir. Şekil 6.48’de ise besleme çözeltisine ait permeasyon katsayıları (P) görülmektedir. Sıyırma karıştırma hızı, 600 devir/dakika ile 1500 devir/dakika arasında değiştirilmiş olup, Tablo 6.23 ile Şekil 6.45’den en yüksek verim % 75 olarak 900 devir/dakika değerinde elde edilmiştir.

### 7.12. Membran Karakterizasyonu

PIM’lerin önemli özelliklerinden biri membran malzemesinin mikro yapısıdır. Bu yapı polimer matriks içerisinde taşıyıcının dağılımını belirler ve membran verimliliğini etkiler. Sonuç olarak, bu konuyu netleştirmek amacıyla önemli araştırma çalışmaları tahsis edilmiştir.



Yüzey karakterizasyonu için çeşitli teknikler olsa da bu çalışmalarda, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) en sık kullanılan olmuştur. SEM ve AFM çalışmalarından elde edilen sonuçlar polimerik bileşimin membran morfolojisi üzerine dikkate değer etkisine işaret etmektedir [1].

Hazırlanan membranın yüzey morfolojisini karakterize etmek için SEM ve AFM tekniği kullanıldı. Şekil 6.49'da CTA- diklorometan'a ait AFM görüntüsü (3 boyutlu), Şekil 6.50'de CTA- diklorometan'a ait AFM görüntüsü (2 boyutlu) verilmiştir. Görüntülerde partikül boyutları eş boyuttadır ve homojen bir dağılım görülmektedir. Şekil 6.51'de ise CTA-diklorometan'a ait SEM görüntüsü verilmiştir. Şekil 6.52'de CTA- diklorometan'a FTIR görüntüsü görülmektedir.

Şekil 6.53'de CTA ve Aliquat 336'ya ait AFM görüntüsü (3 boyutlu), Şekil 6.54'de CTA ve Aliquat 336'ya ait AFM görüntüsü (2 boyutlu) verilmiştir. Şekil 6.55'de CTA ve Aliquat 336'ya ait SEM görüntüsü, Şekil 6.56'da CTA ve Aliquat 336'ya ait FTIR görüntüsü görülmektedir.

Şekil 6.57'de CTA ve TBP'a ait AFM görüntüsü (3 boyutlu), Şekil 6.58'de CTA ve TBP'a ait AFM görüntüsü (2 boyutlu), Şekil 6.59'da CTA ve TBP'a ait SEM görüntüsü, Şekil 6.60 CTA ve TBP'a ait FT-IR görüntüsü görülmektedir.

Şekil 6.61'de CTA - NPPE'ye ait AFM görüntüsü (3 boyutlu), Şekil 4. 62'de CTA - NPPE'ye ait AFM görüntüsü (2 boyutlu), Şekil 6.63'de CTA - NPPE'ye ait SEM görüntüsü, Şekil 6.64'de CTA - NPPE'ye ait FT-IR görüntüsü verilmiştir.

Şekil 6.65'de CTA –TBP-Aliquat 336 ve NPPE'ye ait AFM görüntüsü (3 boyutlu), Şekil 6.66'da CTA –TBP-Aliquat 336 ve NPPE'ye ait AFM görüntüsü (2 boyutlu), Şekil 6.67'de CTA –TBP-Aliquat 336 ve NPPE'ye ait SEM görüntüsü, Şekil 6.68'de CTA –TBP-Aliquat 336 ve NPPE'ye ait FT-IR görüntüsü verilmektedir.

Çalışmamızda membranlar, hiçbir belirgin gözenekliliğe sahip olmamakla beraber, yoğun, ince filmler olarak karakterize edilmiştir. Bu tür membran numunelerin, SEM analizi öncesi için, altın, krom veya karbon gibi iletken bir malzemedan ince bir tabaka ile kaplanmış ve kuru olmasına dikkat edilmiştir. AFM kullanılarak elde edilen sonuçlar, SEM ile elde edilenlerle uyum içindedir. PIM genellikle bir cam yüzey üzerine dökülmüş olduğu için, cam tarafındaki zar yüzey morfolojisi havaya maruz kalan yüzeyi ile oldukça farklı olabilir. Bu farklılık Şekil 6.69 ve Şekil 6.70’de görülmektedir. SEM görüntüsünün parçacık boyutu dağılımı membrana eşdeğer gibi görünmektedir. Bugüne kadar membran içinde taşıyıcı ve plastikleştirici sıklığının saptanması net bir şekilde mümkün olmamasına rağmen hem SEM hem de AFM teknikleri çok yönlü olan membran yüzeyinin ve membran iç yapısı bir dereceye kadar iyi bir görsel teyit sağlayabilir [1].

Alınan görüntülerde membran yüzey morfolojisinde de açık ve koyu bölgeler mevcuttur. Farklı çözücü buharlaşma hızı [45,39] veya gözenekli membranlar için zarın gözenekleri NPPE veya TBP + Aliquate 336 [46,47] tarafından doldurulmuş olan gözenekli bir yapıya sahip olan membranlar bu bölgeleri meydana gelmiştir. İki AFM resmi arasındaki karşılaştırma sonucu PIM içerisinde taşıyıcının varlığında membranların yüzeyleri arasındaki farkları göstermiştir.

AFM kullanılarak kuru membran yüzeyinin karakterizasyonu yapıldığında, membranın genel yüzey koşulları hakkında kıymetli fiziksel ve kimyasal bilgiler sağlanmasına rağmen, membranın cam ve hava yüzeyi arasındaki ekstraksiyon performansı farkının nedenlerini kanıtlayacak deneysel veri sıyırma fazdaki ekstraksiyonun besleme fazına oranla daha az olmasıdır [160].

Şekil 6.68’de CTA –TBP–Aliquat 336 ve NPPE’ye ait FT-IR görüntüsündeki 2927  $\text{cm}^{-1}$ ’deki band  $-\text{CH}_2$  ve  $-\text{CH}_3$  içerisindeki C-H gerilme titreşim bandı olarak atfedilmiştir. 1738  $\text{cm}^{-1}$ ’deki band ise CTA içerisindeki C=O gerilme titreşim bandına aittir.

P–O, C–O ve C–N titreşimleri aynı bölgede absorplanmaktadır. Örnek olarak, 1250  $\text{cm}^{-1}$  ve 1100  $\text{cm}^{-1}$ ’de hem CTA hem de TBP görülmektedir. CTA, Aliquat 336 ve

TBP gibi saf komponentler aynı bölgede gelmektedir. Bu piklerde bize dört bileşiğin herhangi yeni bir kovalent bağ oluşturmadığını göstermektedir.

Polimerik membrana ait deney sonunda alınan FTIR görüntülerinden de kobalt tiyosiyanat kompleksinin varlığı ispat edilmiştir. Şekil 6.69'de deney öncesindeki membran cam yüzeyi ile deney sonundaki membran cam yüzeyine ait FT-IR görüntüsü görülmektedir. Şekil 6.70'de ise deney öncesindeki membran hava yüzeyi ile deney sonundaki membran hava yüzeyine ait FT-IR görüntüsü görülmektedir. Bu görüntüler besleme ve sıyırma ekstraksiyon verimlerinin arasındaki farkı desteklemektedir.

### 7.13. Optimum Şartlar (Eşit Molar Konsantrasyonda)

Optimum şartlarda besleme çözeltisindeki kobalt ve nikel konsantrasyonu 100 mg/L ile 1000 mg/L arasında değiştirilerek ekstraksiyon hızına etkisi besleme çözeltisi için Tablo 6.25 ile Şekil 6.71'de, sıyırma çözeltisi için ise Tablo 6.26 ve Şekil 6.72'de verilmektedir. Başlangıç kütle akısı ( $J_0$ )'nin ve permeasyon katsayısı (P)'nin besleme çözeltisi kobalt konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi sırasıyla Şekil 6.73 ve Şekil 6.74'de gösterilmiştir. Kobaltın 100 mg/L ve 200 mg/L'lik çözeltilerinde elde edilen ekstraksiyon verimi %100 olarak bulunmuştur. 300 mg/L'lik çözeltilerinde elde edilen ekstraksiyon verimi % 99,9 olarak bulunmuştur. Görüldüğü gibi kobalt düşük besleme konsantrasyonlarında daha kısa sürelerde ekstrakte olmaktadır. Konsantrasyon arttıkça ekstraksiyon veriminin düşmesi su-membran arayüzeyinde meydana gelen membran-metal kompleks geçişinin yoğun olmasındandır. Membran su arayüzeyinde oluşan kompleks miktarı ne kadar yoğunsa (buda kobalt konsantrasyonuna bağlıdır) membran içerisinde taşınım o ölçüde azalmaktadır. Tablo 6.29'da Başlangıç kütle akısı ( $J_0$ )'sı, permeasyon katsayısı (P), verim ve ayırma faktörleri görülmektedir.

#### 7.14. Optimum Şartlar (Eşit Molar Olmayan Konsantrasyonda)

Optimum şartlarda besleme çözeltisindeki kobalt konsantrasyonu 100 mg/L ile 1000 mg/L arasında değiştirilerek, nikel konsantrasyonu ise 500 mg/L'de sabit tutularak ekstraksiyon hızına etkisi besleme çözeltisi için Tablo 6.27 ile Şekil 6.75'de, sıyırma çözeltisi için ise Tablo 6.28 ve Şekil 6.76'da verilmektedir. Başlangıç kütle akısı ( $J_0$ )'nin ve permeasyon katsayısı (P)'nin besleme çözeltisi kobalt konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi sırasıyla Şekil 6.77 ve Şekil 6.78'de gösterilmiştir. Tablo 6.29'da başlangıç kütle akısı ( $J_0$ )'sı, permeasyon katsayısı (P), verim ve ayırma faktörleri görülmektedir.

#### 7.15. Seçicilik

Eşit molar ve eşit molar olmayan (sabit Ni konsantrasyonunda) kobalt ve nikel içeren besleme çözeltilerinden kobaltın seçici olarak nikelden ayrılması deneysel olarak incelendi. Kobaltın nikel göre ayrılma faktörü veya seçiciliği ( $\alpha_{Co/Ni}$ ) (başlangıç besleme konsantrasyonuna dayanan) hesaplanarak Tablo 6.29 ve 6.30'da gösterilmektedir.

Hesaplanan  $\alpha_{Co/Ni}$  doğruluğundan kobaltın nikel göre seçiciliğinin nispeten yüksek olduğu ve söz konusu ayırmanın, yani kobaltı nikelden seçici olarak ayırmanın mümkün olabildiği bulunmuştur.

#### 7.16. Optimum Şartlar

Yukarıdaki deneysel parametrelerin incelenmesinden optimum şartlar elde edilmiştir:

1. Modifiyer (TBP) konsantrasyonu: % 25 w/w
2. Plastikleştirici (NPPE) konsantrasyonu: 0,2 mL
3. Ekstraktant (Aliquat 336) konsantrasyonu: % 25 (w/w)
4. Sıyırma Çözeltisi: 1 M  $NH_3$  + 1 M TEA
5. Besleme çözeltisi pH'ı : 4.0

6.  $\text{NH}_4\text{SCN}$  konsantrasyonu: 0.5 M
7. Membran kalınlığı: 25  $\mu\text{m}$
8. Ekstraktant cinsi: Aliquat 336
9. Polimer cinsi: CTA
10. Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak
11. Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 900 dev/dak

### 7.17. Öneriler

Bu araştırma kapsamında aşağıdaki deneysel çalışmaların yapılması konunun daha iyi anlaşılması yönünden faydalı olacaktır.

1. İncelenen deneysel parametrelere ilaveten, membranın stabilitesine yönelik deneyler yapılabilir.
2. Deney düzeneği ısı kontrollü tasarlanabilir.
3. Farklı sıcaklıklardaki denge sabitleri bulunarak, ekstraksiyon ve sıyırma reaksiyonlarına ait entalpiler, serbest enerji ve entropiler hesaplanabilir.
4. SEM, AFM tekniklerine ilaveten TGA (termogravimetrik analiz cihazı) ile de membran morfolojisi incelenebilir.
5. Elde edilen deneysel sonuçlar, geliştirilen bir matematiksel model ile karşılaştırılabilir.

## KAYNAKLAR

- [1] NGHIEM, L.D., MORNANE, P., POTTER, I.D., PERERA, J. M., CATTRALL, R.W., KOLEV, S.D., Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs), *Journal of Membrane Science* 281:7–41, 2006.
- [2] SASTRE, A.M., KUMAR, A., SHUKLA, J.P., SINGH R.K., Improved techniques in liquid membrane separations: an overview, *Sep. Purif. Meth.* 27 (2):213-298, 1998.
- [3] SCHOW, A.J., PETERSON, R.T., LAMB, J.D., Polymer inclusion membranes containing macrocyclic carriers for use in cation separations, *J. Membr. Sci.* 111 (2):291–295, 1996.
- [4] SUGIURA, M., Coupled-ion transport through a solvent polymeric membrane, *J. Colloid Interf. Sci.* 81 (2):385–389, 1981.
- [5] LEGIN, A., MAKARYCHEV-MIKHAILOV, S., KIRSANOV, D., MORTENSEN, J., VLASOV, Y., Solvent polymeric membranes based on tridodecylmethylammonium chloride studied by potentiometry and electrochemical impedance spectroscopy, *Anal. Chim. Acta* 514 (1):107–113, 2004.
- [6] THUNHORST, K.L., NOBLE, R.D., BOWMAN, C.N., Properties of the transport of alkali metal salts through polymeric membranes containing benzo- 18-crown-6 crown ether functional groups, *J. Membr. Sci.* 156 (2): 293–302, 1999.
- [7] GHERROU, A., KERDJOU DJ, H., MOLINARI ,R., SETA, P., DRIOLI, E., Fixed sites plasticized cellulose triacetate membranes containing crown ethers for silver (I), copper (II) and gold (III) ions transport, *J. Membr. Sci.* 228 (2):149–157, 2004.
- [8] AROUS, O., KERDJOU DJ, H., SETA, P., Comparison of carrier-facilitated silver (i) and copper (ii) ions transport mechanisms in a supported liquid membrane and in a plasticized cellulose triacetate membrane, *J. Membr. Sci.* 241 (2):177–185, 2004.

- [9] FONTAS, C., TAYEB, R., TINGRY, S., HIDALGO, M., SETA, P., Transport of platinum (IV) through supported liquid membrane (SLM) and polymeric plasticized membrane (PPM), *J. Membr. Sci.* 263 (1–2):96–102, 2005.
- [10] GHERROU, A, KERDJOU DJ, H, MOLINARI, R., SETA, P., Preparation and characterization of polymeric plasticized membranes (PPM) embedding a crown ether carrier application to copper ions transport, *Mater. Sci. Eng. C* 25 (4):436–443, 2005.
- [11] TAYEB, R., FONTAS, C., DHAHBI, M., TINGRY, S., SETA, P., Cd(II) transport across supported liquid membranes (SLM) and polymeric plasticized membranes (PPM) mediated by Lasalocid A, *Sep. Purif. Technol.* 42 (2):189–193, 2005.
- [12] BROMBERG, L., LEVIN, G., KEDEM, O., Transport of metals through gelled supported liquid membranes containing carrier, *J. Membr. Sci.* 71 (1/2):41–50, 1992.
- [13] WANG L., PAIMIN, R., CATTRALL, R.W., WEI, S., KOLEV, S.D., The extraction of cadmium (II) and copper (II) from hydrochloric acid solutions using an Aliquat 336/PVC membranes, *J. Membr. Sci.* 176 (1):105–111, 2000.
- [14] ARGIROPOULOS, G., CATTRALL, R.W., HAMILTON, I.C., KOLEV, S.D., PAIMIN, R., The study of a membrane for extracting gold (III) from hydrochloric acid solutions, *J. Membr. Sci.* 138 (2):279–285, 1998.
- [15] KEBICHE-SENHADKI, 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* 258:59–65, 2010.
- [16] KOZLOWSKA, J., KOZLOWSKI, C.A., KOZIOL, J.J., Transport of Zn (II), Cd (II), and Pb (II) across CTA plasticized membranes containing organophosphorous acids as an ion carriers, *Sep. Purif. Technol.* 57: 430, 2007.
- [17] 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* 78:795–799, 2009.
- [18] THAKUR, N.V, Extraction studies of base metals (Mn, Cu, Co and Ni) using the extractant 2-ethylhexyl 2-ethylhexyl phosphonic acid, *PC 88A Hydrometallurgy* 48: 125-131, 1998.

- [19] KOMASAWA, I., OTAKE, T., HATTORI, I., Separation of cobalt and nickel using solvent extraction with acidic organophosphorus compounds, *J. Chem. Eng. Jpn.* 16:384–388, 1983.
- [20] CHANG, C. Y., Purification of Synthetic Laterite leach solution by solvent extraction using D2EHPA, *Hydrometallurgy* 56:39-386, 2000.
- [21] RITCEY, G. M., Commercial Process for Nickel and Cobalt T. C. Lo, M.H.I. Baird, C. Hanson (Eds.), *Handbook of Solvent Extraction*, Wiley, New York, 673-687, 1983.
- [22] GEFVERT, D.L., Dioxime kinetic enhancer for solvent extraction of gallium from basic aqueous solutions thereof, US Patent No. 4855114 August, 1989.
- [23] PUVVADA, G.V.K., Liquid-liquid extraction of gallium from bayer process liquor using Kelex 100 in the presence of surfactants, *Hydrometallurgy*, 52:9-19, 1999.
- [24] PUVVADA, G.V.K., CHANDRASEKHAR, P.R., Solvent extraction of gallium from an indian bayer process liquor using Kelex 100, *Minerals Eng.*, 9:1049-1058, 1996.
- [25] SATO, M., TSUKUDA, T., HOZAWA M., Effect of coexisting aluminum on solvent extraction of gallium from mixed aqueous solutions with 2-bromodecanoic acid, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 30(2): 210-214, 1997.
- [26] COTTON, F. A. WILKINSON, G., *Advanced Inorganic Chemistry*, 4th, Ed., Wiley, New York, 326-351, 1980.
- [27] PARHI, P.K., Supported liquid membrane principle and its practices a short review, *Hindawi Publishing Corporation Journal of Chemistry*, Article ID 618236, 11, 2013.
- [28] MALIK., M. A., HASHIM, M. A., and NABI, F., Ionic liquids in supported liquid membrane technology, *Chemical Engineering Journal*, vol. 171, no. 1, pp. 242–254, 2011.
- [29] KEMPERMAN, A. J. B., BARGEMAN, D., BOOMGAARD, T., and STRATHMANN, H., Stability of supported liquid membranes: state of the art, *Separation Science and Technology*, vol. 31, no. 20, pp. 2733–2762, 1996.
- [30] LOZANO, L. J., GODINEZA, C., RIOSA, A. P., FERNÁNDEZA, F. J., SEGADO, H. S. S., and ALGUACIL, F. J., Recent advances in supported ionic liquid membrane technology, *Journal of Membrane Science*, vol. 376, pp. 1–14, 2011.



- [31] SAF, A.O., 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* 377:241– 248, 2011.
- [32] SGARLATA, C., ARENA, G., LONGO, E., ZHANG, D., YANG, Y., BARTSCH, R.A., Heavy metal separation with polymer inclusion membranes, *Journal of Membrane Science* 323:444–451, 2008.
- [33] KOZLOWSKA, J., KOZLOWSKI, C.A., KOZIOL, J.J., Transport of Zn (II), Cd (II), and Pb (II) across CTA plasticized membranes containing organophosphorous acids as an ion carriers, *Sep. Purif. Technol.* 57:430, 2007.
- [34] CHO, Y., XU, C., CATTRALL, R.W., KOLEV, S.D., A polymer inclusion membrane for extracting thiocyanate from weakly alkali solutions, *J. Membr. Sci.* 367: 85-90, 2011.
- [35] YILDIZ, Y., MANZAK, A., TUTKUN, O., Synergistic extraction of cobalt and nickel ions by supported liquid membranes with a mixture of TIOA and TBP, *Desalination and Water Treatment*, 1-8, 2013.
- [36] CUI F., JIANG Y., FIELD R.W., *Membrane Technology*, Elsevier, 1-12, Oxford, UK, 2010.
- [37] NAZARENKO A.Y., LAMB J.D., Selective transport of lead (II) and strontium (II) through a crown ether-based polymer inclusion membrane containing dialkyl-naphthalenesulfonic acid, *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry.* 29:247-258, 1997.
- [38] KOZLOWSKI C., APOSTOLUK W., WALKOWIAK E., KITA A., Removal of Cr (VI), Zn (II) and Cd (II) ions by transport across polymer inclusion membranes with basic ion carriers, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 36:115-122, 2002.
- [39] BOURGET, C., JAKOVLJEVIC, B., NUCCIARONE, D., CYANEX(R) 301 binary extractant systems in cobalt/nickel recovery from acidic sulphate solutions, *Hydrometallurgy* 77 (3/4) 203, 2005.
- [40] JUANG, R.-S., KAO, H.-C., Extraction separation of Co (II)/Ni (II) from concentrated HCl solutions in rotating disc and hollow-fiber membrane contactors, *Sep. Purif. Technol.* 42 (1) 65, 2005.
- [41] SAYED, M., Uranium extraction from gattar sulfate leach liquor using Aliquat-336 in a liquid emulsion membrane process, *Hydrometallurgy* 68 (1–3) 51, 2003.

- [42] RYDBERG, J., CHOPPIN, G.R., MUSIKAS, C., SEKINE, T., Solvent extraction equilibria, in: J. Rydberg, et al. (Eds.), *Solvent Extraction Principles and Practice*, Marcel Dekker, Inc., New York, 2004.
- [43] WHITE, K.M., SMITH, B.D., DUGGAN, P.J., SHEAHAN, S.L., TYNDALL, E.M., Mechanism of facilitated saccharide transport through plasticized cellulose triacetate membranes, *J. Membr. Sci.* 194 (2) 165–175, 2001.
- [44] RIGGS, J.A., SMITH, B.D., Facilitated transport of small carbohydrates through plasticized cellulose triacetate membranes. Evidence for fixedsite jumping transport mechanism, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (11) 2765–2766, 1997.
- [45] MUNRO, T.A., SMITH, B.D., Facilitated transport of amino acids by fixedsite jumping, *Chem. Commun.* 22, 2167–2168, 1997.
- [46] JENKINS, I.L., Solvent extraction chemistry in the atomic energy industry-a review, *Hydrometallurgy* 4 (1) 1–20, 1979.
- [47] ARGIROPOULOS, G., CATTRALL, R.W., HAMILTON, I.C., KOLEV, S.D., PAIMIN, R., The study of a membrane for extracting gold (III) from hydrochloric acid solutions, *J. Membr. Sci.* 138 (2) 279–285, 1998.
- [48] SAKAI, Y., CATTRALL, R.W., POTTER, I.D., KOLEV, S.D., PAIMIN, R., Transport of thiourea through an Aliquat 336/polyvinyl chloride membrane, *Sep. Sci. Technol.* 35 (13) 1979–1990, 2000.
- [49] KOLEV, S.D., CATTRALL, R.W., PAIMIN, R., POTTER, I.D., SAKAI, Y., Theoretical and experimental study of palladium (II) extraction into Aliquat 336/PVC membranes, *Anal. Chim. Acta* 413, 241–246, 2000.
- [50] XU, J.Y., WANG, L.J., SHEN, W., PAIMIN, R., WANG, X.G., The influence of the interior structure of Aliquat 336/PVC membranes to their extraction behavior, *Sep. Sci. Technol.* 39 (15) 3527–3539, 2004.
- [51] WALKOWIAK, W. BARTSCH, R. A., KOZLOWSKI, C., GEGA, J., CHAREWICZ, W. A., AMIRI-ELIASI, B., Separation and removal of metal ionic species by polymer inclusion membranes, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 246 (3) : 643–650, 2000.
- [52] KOZLOWSKI, C., ULEWICZ, M., WALKOWIAK, W., Separation of zinc and cadmium ions from aqueous chloride solutions by ion flotation and liquid membranes, *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 34 141–151, 2000.

- [53] HAYASHITA, T., Heavy metal ion separation by functional polymeric membranes, in: A. Bartsch Richard, J.D. Way (Eds.), *Chemical Separations with Liquid Membranes*, American Chemical Society, Washington, DC, 1996.
- [54] KOZLOWSKI, C.A., WALKOWIAK, W., Applicability of liquid membranes in chromium (VI) transport with amines as ion carriers, *J. Membr. Sci.* 266:143–150, 2005.
- [55] KOZLOWSKI, C.A., WALKOWIAK, W., Removal of chromium (VI) from aqueous solutions by polymer inclusion membranes, *Water Research*, 36:4870–4876, 2002.
- [56] B. WIONCZYK, W. APOSTOLUK, K. PROCHASKA, C. KOZLOWSKI, Properties of 4-(1-n-tridecyl)pyridine N-oxide in the extraction and polymer inclusion membrane transport of Cr (VI), *Anal. Chim. Acta* 428 (1) 2001.
- [57] SCINDIA, Y.M., PANDEY, A.K., REDDY, A.V.R., Coupled-diffusion transport of Cr (VI) across anion-exchange membranes prepared by physical and chemical immobilization methods, *J. Membr. Sci.* 249 (1/2) 143–152, 2005.
- [58] WEAST, R.C., ASTLE, M.J., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 60th ed., CRC Press, Boca Raton, FL, 1980.
- [59] MATSUMOTO, M., TAKAGI, T., KONDO, K., Separation of lactic acid using polymeric membrane containing a mobile carrier, *J. Ferment. Bioeng.* 85 (5) 483–487, 1998.
- [60] SALAZAR-ALVAREZ, G., BAUTISTA-FLORES A.N., SAN MIGUEL, E.R., MUHAMMED, M., GYVES, J., Transport characterisation of a PIM system used for the extraction of Pb(II) using D2EHPA as carrier, *J. Membr. Sci.* 250 (1/2) 247–257, 2005.
- [61] AGUILAR, J.C., SANCHEZ-CASTELLANOS, M., SAN MIGUEL, E.R., GYVES, J., Cd (II) and Pb (II) extraction and transport modeling in SLM and PIM systems using Kelex 100 as carrier, *J. Membr. Sci.* 190 (1) 107–118, 2001.
- [62] LEE, S.C., LAMB, J.D., CHO, M.H., RHEE, C.H., KIM, J.S., A lipophilic acyclic polyether dicarboxylic acid as Pb<sup>2+</sup> carrier in polymer inclusion and bulk liquid membranes, *Sep. Sci. Technol.* 35 (5) 767–778, 2000.
- [63] GYVES, J., HERNANDEZ-ANDALUZ, A.M., MIGUEL, E.R., LIX(R)-loaded polymer inclusion membrane for copper (II) transport. 2. Optimization of the efficiency factors (permeability, selectivity, and stability) for LIX(R) 84-I, *J. Membr. Sci.* 268 (2) 142–149, 2006.

- [64] PAUGAM, M., BUFFLE, F. J., Comparison of carrier-facilitated copper(II) ion transport mechanisms in a supported liquid membrane and in a plasticized cellulose triacetate membrane, *J. Membr. Sci.* 147 (2) 207–215, 1998.
- [65] ULEWICZ, M., WALKOWIAK, W., GEGA, J., POSPIECH, B., Zinc (II) selective removal from other transition metal ions by solvent extraction and transport through polymer inclusion membranes with D2EHPA, *ARS Sep. Acta* 2 47–55, 2003.
- [66] FILIPPOU, D., Innovative hydrometallurgical processes for the primary processing of zinc, *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* 25205–252, 2004.
- [67] BABA, Y., HOAKI, K., PERERA, J.M., STEVENS, G.W., CARDWELL, T.J., CATTRALL, R.W., KOLEV, S.D., Separation of palladium (II) from copper (II) acidic solutions using PVC membranes containing D2EHPA, *Chim. Anal.* 54 (1069–72), 2001.
- [68] SUGIURA, M., KIKKAWA, M., URITA, S., Carrier-mediated transport of rare earth ions through cellulose triacetate membranes, *J. Membr. Sci.* 42 (1/2) 47–55, 1989.
- [69] SUGIURA, M., Transport of lanthanide ions through cellulose triacetate membranes containing hinokitiol and flavonol as carriers, *Sep. Sci. Technol.* 25 (11/12) 1189–1199, 1990.
- [70] SUGIURA, M., Effect of quaternary ammonium salts on carrier-mediated transport of lanthanide ions through cellulose triacetate membranes, *Sep. Sci. Technol.* 28 (7) 1453–1463, 1993.
- [71] RAIS, J., MASON, C.V., ABNEY, K.D., Use of PVC plasticized membranes for uptake of radioactive cesium and strontium, *Sep. Sci. Technol.* 32 (5) 951–969, 1997.
- [72] RESINA, M., MACANAS, J., GYVES J., MUNOZ, M., Zn (II), Cd (II) and Cu (II) separation through organic–inorganic hybrid membranes containing di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid or di-(2-ethylhexyl) dithiophosphoric acid as a carrier, *J. Membr. Sci.* 268 (1) 57–64, 2006.
- [73] SAF, A., Kromat iyonlarının transportunun tiyadiazin türevi içeren polimer içerikli membran ile incelenmesi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Ekim-2010.
- [74] BLOCH R., FINKELSTEIN, A., KEDEM, O., VOFSI, D., Metal-ion separation by dialysis through solvent membranes, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 6 (2) 231–237, 1967.

- [75] BLOCH, R., Hydrometallurgical separations by solvent membranes, in: J.E. Flinn (Ed.), *Membrane Science and Technology*, Plenum Press, New York, , pp. 171–187, 1970.
- [76] MATSUOKA, H., AIZAWA, M., SUZUKI, S., Uphill transport of uranium across a liquid membrane, *J. Membr. Sci.* 7 (1) 11–19, 1980.
- [77] KUSUMOCAHYO, S.P., 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), *J. Membr. Sci.* 244 (1/2):251–257, 2004.
- [78] LAMB, J.D., NAZARENKO, A.Y., Lead (II) ion sorption and transport using polymer inclusion membranes containing tri-octylphosphine oxide, *J. Membr. Sci.* 134 (2) 255–259, 1997.
- [79] BALLINAS, M.D., E.R. MIGUEL, D., RODRIGUEZ, M., SILVA, O., MUNOZ, M., GYVES, J., Arsenic (V) removal with polymer inclusion membranes from sulfuric acid media using DBBP as carrier, *Environ. Sci. Technol.* 38 (3) 886–891, 2004.
- [80] LAMBA, J.D., NAZARENKO, A.Y., UENISHIB, J., TSUKUBE, H., Silver (I) ion-selective transport across polymer inclusion membranes containing new pyridino- and bipyridino-podands, *Analytica Chimica Acta*, 373 :167±173, 1998.
- [81] KIM, J.S., YU, S.H., CHO, M.H, SHON, O.J., RIM, J.A, YANG, S.H., LEE, J.K., LEE, S.J, Calix[4]azacrown ethers in polymeric CTA membrane, *Bull. Kor. Chem. Soc.* 22 (5) 519–522, 2001.
- [82] KIM, J., AHN, T.-H., LEE, M., LEONG, A.J., LINDOY, L.F., RUMBEL, B.R., SKELTON, B.W., STRIXNER, T., WEI, G., WHITE, A.H., Metal ion recognition. The interaction of cobalt (II), nickel (II), copper (II), zinc (II), cadmium (II), silver (I) and lead (II) with N-benzylated macrocycles incorporating O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-, O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>- and O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>-donor sets, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (21) 3993–3998, 2002.
- [83] AGUILAR, J.C., MIGUEL, E.R., GYVES, J.D., BARTSCH, R.A., KIM, M., Design, synthesis and evaluation of diazadibenzocrown ethers as Pb<sup>+2</sup> extractants and carriers in plasticized cellulose triacetate membranes, *Talanta* 54 (6) 1195–1204, 2001.
- [84] KOZLOWSKI, C.A., GIREK, T., WALKOWIAK, W., KOZIOL, J.J., Application of hydrophobic β-cyclodextrin polymer in separation of metal ions by plasticized membranes, *Separation and Purification Technology*, 46:136–144, 2005.

- [85] MOHAPATRA, P.K., PATHAK, P.N., KELKAR, A., MANCHANDA, V.K., Novel polymer inclusion membrane containing a macrocyclic ionophore for selective removal of strontium from nuclear waste solution, *New J. Chem.* 28 (8):1004–1009, 2004.
- [86] ELSHANI S., CHUN, S., AMIRI-ELIASI, B., BARTSCH, R.A., Highly selective  $Ba^{+2}$  separations with acyclic, lipophilic di-[N-(X)sulfonyl carbamoyl] polyethers, *Chem. Commun.* (2) 279–281, 2005.
- [87] KIM, J.S., LEE, S.H., YU, S.H., CHO, M.H., KIM, D.W., KWON, S.-G., LEE, E.-H., Calix[6]arene bearing carboxylic acid and amide groups in polymeric CTA membrane, *Bull. Kor. Chem. Soc.* 23 (8) 1085–1088, 2002.
- [88] LEVITSKAIA, T.G., Lamb, J.D., Fox, K.L., Moyer, B.A., Selective carrier-mediated cesium transport through polymer inclusion membranes by calix[4]arene-crown-6 carriers from complex aqueous mixtures, *Radiochim. Acta* 90 (1) 43–52, 2002.
- [89] LEVITSKAIA, T.G., MACDONALD, D.M., LAMB, J.D., MOYER, B.A., Prediction of the carrier-mediated cation flux through polymer inclusion membranes via fundamental thermodynamic quantities: complexation study of bis(dodecyloxy)calix[4]arene-crown-6 with alkali metal cations, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (7) 1481–1491, 2000.
- [90] KIM, J. S., KIM, S. K., KO, J.W., KIM, E.T., YU, S.H., CHO, M. H., KWON, S. G., LEE, E.H., Selective transport of cesium ion in polymeric CTA membrane containing calixcrown ethers, *Talanta*, 52 :1143–1148, 2000.
- [91] LEE, S.C., LAMB, J.D., CAI, M., DAVIS, J.T.,  $Cs^{+}$  and  $Ba^{+2}$  selective transport by a novel self-assembled isoguanosine ionophore through polymer inclusion and bulk liquid membranes, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* 40 (1/2) 51–57, 2001.
- [92] GARDNER, J.S., PETERSON, Q.P., WALKER, J.O., JENSEN, B.D., ADHIKARY, B., HARRISON, R.G., LAMB, J.D., Anion transport through polymer inclusion membranes facilitated by transition metal containing carriers, *J. Membr. Sci.* 277 (1/2) 165–176, 2006.
- [93] BHATTACHARYYA, A., MOHAPATRA, P.K., HASSAN, P.A., MANCHANDA, V.K., Studies on the selective  $Am^{+3}$  transport, irradiation stability and surface morphology of polymer inclusion membranes containing Cyanex-301 as carrier extractant, *Journal of Hazardous Materials* 192:116–123, 2011.

- [94] TOR A., ARSLAN G., MUSLU H., CELIKTAS A., CENGELÖGLU Y., ERSOZ M., Facilitated transport of Cr (III) through polymer inclusion membrane with di (2-ethyhexyl) phosphoric acid (DEHPA), *J.Membr. Sci.*, 329:169-174, 2009.
- [95] SEARS J.K., DARBY J.R., *Technology of Plasticizers*, John Wiley & Sons, New York, 1174, 1982.
- [96] FLORY, P.J., *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, 1953.
- [97] MIGUEL, E. R, AGUILAR, J.C., GYVES, J., Structural effects on metal ion migration across polymer inclusion membranes: dependence of transport profiles on nature of active plasticizer, *J. Membr. Sci.* 307:105–116, 2008.
- [98] LANNON, D.A., HOSKINS, E.J., Effect of plasticizers, fillers, and other additives on physical properties, in: P.D. Ritchie (Ed.), *Physics of Plastics*, Iliffe Books Ltd., London, 1965.
- [99] SUGIURA, M., Effect of polyoxyethylene n-alkyl ethers on carrier-mediated transport of lanthanide ions through cellulose triacetate membranes, *Sep. Sci. Technol.* 27 (2):269–276, 1992.
- [100] GYVES, J. D., HERNANDEZ-ANDALUZ, A.M., MIGUEL, E.R., LIX(R)-loaded polymer inclusion membrane for copper (II) transport. 2. Optimization of the efficiency factors (permeability, selectivity, and stability) for LIX(R) 84-I, *J. Membr. Sci.* 268 (2):142–149, 2006.
- [101] BAYOU, N., AROUS, O., AMARA, M., KERDJOU DJ, H., Elaboration and characterisation of a plasticized cellulose triacetate membrane containing trioctylphosphine oxide (TOPO): Application to the transport of uranium and molybdenum ions, *Comptes Rendus Chimie*, 13:1370–1376, 2010.
- [102] GHERASIM, C.V., BOURCEANU, G., TIMPU, D., Experimental and modeling studies of lead (II) sorption onto a polyvinyl-chloride inclusion membrane, *Chemical Engineering Journal*, 2011.
- [103] 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*, 277:301–307 2011.
- [104] 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, *Monatsh Chem.*, 142:769–772, 2011.

- [105] GHERASIM, C.-V.I., BOURCEANU, G., OLARIU, R.-I., ARSENE, C., Removal of lead (II) from aqueous solutions by a polyvinyl-chloride inclusion membrane without added plasticizer, *Journal of Membrane Science*, 377 : 167–174, 2011.
- [106] KEBICHE-SENHADJI, O., BEY, S., CLARIZIA, G., MANSOURI, L., BENAMOR, M., Gas permeation behavior of CTA polymer inclusion membrane (PIM) containing an acidic carrier for metal recovery (DEHPA), *Separation and Purification Technology*, 80 : 38–44, 2011.
- [107] ZHANG, L. L., CATTRALL, R.W., KOLEV, S.D., The use of a polymer inclusion membrane in flow injection analysis for the on-line separation and determination of zinc, *Talanta*, 84 : 1278–1283, 2011.
- [108] GÜELLA, R., ANTICÓA, E., KOLEV, S.D., BENAVENTEC, J., SALVADÓA, 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. 1 November 2011.
- [109] SEE H.H., AND HAUSER, P.C., electric field-driven extraction of lipophilic anions across a carrier-mediated polymer inclusion membrane, *Anal. Chem.*, 83 (19): 7507–7513, 2011.
- [110] KAGAYA, S., CATTRALL, R.,W. and 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.
- [111] 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*, 372:314–321, 2011.
- [112] CHO, Y., XU, C., CATTRALL, R.W., KOLEV, S.,D., A polymer inclusion membrane for extracting thiocyanate from weakly alkaline solutions, *Journal of Membrane Science*, 367:85–90, 2011.
- [113] BONGGOTGETSAKUL, Y.Y.N., ASHOKKUMAR, M., CATTRALL, R.W., KOLEV, S.D., The use of sonication to increase extraction rate in polymer inclusion membranes. An application to the extraction of gold (III), *Journal of Membrane Science*, 365: 242–247, 2010.
- [114] KONCZYK, J., KOZLOWSKI, C., WALKOWIAK, W., Removal of chromium(III) from acidic aqueous solution by polymer inclusion membranes with D2EHPA and Aliquat 336, *Desalination*, 263:211–216, 2010.



- [115] KEBICHE-SENHADJI, O., TINGR, 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: 59–65, 2010.
- [116] BENOSMANE, N., GUEDIOURA, B., HAMDI, S.M., HAMDI, M., BOUTEMEUR, B., Preparation, characterization and thermal studies of polymer inclusion cellulose acetate membrane with calix[4]resorcinarenes as carriers, *Materials Science and Engineering C*, 30 :860–867, 2010.
- [117] SAKAI, Y., KADOTA, K., HAYASHITA, T., CATTRALL, R.W., KOLEV, S.D., The effect of the counter anion on the transport of thiourea in a PVC-based polymer inclusion membrane using Capriquat as carrier, *Journal of Membrane Science*, 346 : 250–255, 2010.
- [118] ULEWICZ, M., SZCZYGELSKA-TAO, J., BIERNAT, J.F., Selectivity of Pb (II) transport across polymer inclusion membranes doped with imidazole azothiacycrown ethers, *Journal of Membrane Science*, 344:32–38, 2009.
- [119] MOHAPATRA, P.K., LAKSHMI, D.S., BHATTACHARYYA, A., MANCHANDA, V.K., Evaluation of polymer inclusion membranes containing crown ethers for selective cesium separation from nuclear waste solution, *Journal of Hazardous Materials*, 169 :472–479, 2009.
- [120] KUMAR, R., PANDEY, A.K., TYAGI, A.K., DEY, G.K., RAMAGIRI, S.V., BELLARE, J.R., GOSWAMI, A., In situ formation of stable gold nanoparticles in polymer inclusion membranes, *Journal of Colloid and Interface Science*, 337:523–530, 2009.
- [121] BENOSMANE, N., HAMDI, S.M., HAMDI, M., BOUTEMEUR B., Selective transport of metal ions across polymer inclusion membranes (PIMs) containing calix[4]resorcinarenes, *Separation and Purification Technology*, 65:211–219, 2009.
- [122] PEREIRA, N., 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 :327–333, 2009.
- [123] PONT, N., SALVADO, V., FONTAS, C., Selective transport and removal of Cd from chloride solutions by polymer inclusion membranes, *Journal of Membrane Science*, 318 :340–345, 2008.
- [124] MIGUEL, E.R., AGUILAR, J.C., 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: 105–116, 2008.

- [125] KOZŁOWSKA, J., KOZŁOWSKI, C.A., KOZIOL, J. J., Transport of Zn (II), Cd (II), and Pb (II) across CTA plasticized membranes containing organophosphorous acids as an ion carriers, *Separation and Purification Technology*, 57 :430–434, 2007.
- [126] 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: 461–465, 2007.
- [127] BONGGOTGETSAKUL, Y.Y.N., CATTRALL, R.W., KOLEV, S.D., The preparation of a gold nanoparticle monolayer on the surface of a polymer inclusion membrane using EDTA as the reducing agent, *Volume 379:(1–2) 322–329*, 1 September 2011.
- [128] TASAKI, T., OSHIMA, T., BABA, Y., Selective extraction and transport of copper (II) with new alkylated pyridinecarboxylic acid derivatives, *Talanta*, 73 :387–393, 2007.
- [129] 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 :352–364, 2007.
- [130] KOZŁOWSKI, C.A., Kinetics of chromium (VI) transport from mineral acids across cellulose triacetate (CTA) plasticized membranes immobilized by tri-n-octylamine, *Ind. Eng. Chem. Res.*,46: 5420-5428, 2007.
- [131] SODAYE, S., SURESH, G., PANDEY, A.K., GOSWAMI, A., Determination and theoretical evaluation of selectivity coefficients of monovalent anions in anion-exchange polymer inclusion membrane, *Journal of Membrane Science*, 295:108–113, 2007.
- [132] 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: 299–305, 2007.
- [133] KOZŁOWSKI, C.A., Facilitated transport of metal ions through composite and polymer inclusion membranes, *Desalination*, 198:132–140 2006.
- [134] MIGUEL, E.R., HERNÁNDEZ-ANDALUZ, A.M., BARRUELOS, J.G., SANIGER, J.M., AGUILAR, J.C., GYVES, J., LIX®-loaded polymer inclusion membrane for copper (II) transport 1. Composition–performance relationships through membrane characterization and solubility diagrams, *Materials Science and Engineering A*, 434:30–38, 2006.

- [135] 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*, 280:73–81, 2006.
- [136] NUNEZ, M.E., MIGUEL, E.R., MERCADER-TREJO, F. AGUILAR, J.C., GYVESA, J., Selective w-thiocaprolactam-based recovery of Au (III) from chloride media in solvent extraction and polymer inclusion membrane systems, *Separation and Purification Technology*, 51:57–63, 2006.
- [137] GYVES, J., HERNANDEZ- ANDALUZ, A.M., MIGUEL, E.R., LIX®-loaded polymer inclusion membrane for copper (II) transport 2. Optimization of the efficiency factors (permeability, selectivity, and stability) for LIX® 84-I, *Journal of Membrane Science*, 268:142–149, 2006.
- [138] SALAZAR-ALVAREZ, G., BAUTISTA-FLORES, A.N., MIGUEL E.R., MUHAMMED, M., GYVES, J., Transport characterisation of a PIM system used for the extraction of Pb (II) using D2EHPA as carrier, *Journal of Membrane Science*, 250 :247–257, 2005.
- [139] 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*, 229:87–93, 2004.
- [140] WHITE, K.M., SMITH, B.D., DUGGAN, P.J., SHEAHAN, S.L., TYNDALL, E.M., Mechanism of facilitated saccharide transport through plasticized cellulose triacetate membranes, *Journal of Membrane Science*, 194 :165–175, 2001.
- [141] THUNHORST, K.L., NOBLE, R.D., BOWMAN, C.N., Properties of the transport of alkali metal salts through polymeric membranes containing benzo-18-crown-6 crown ether functional groups, *Journal of Membrane Science*, 156:293±302, 1999.
- [142] NAZARENKO A.Y., and LAMB, J.D., Selective transport of lead (II) and strontium (II) through a crown ethe-based polymer inclusion membrane containing dialkyl naphthalenesulfonic acid, *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry*, 29:247-258, 1997.
- [143] GYVES, J., MIGUEL, E.R., Metal ion separations by supported liquid membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (6) 2182–2202, 1999.
- [144] CUSSLER, E.L., Facilitated transport, in: R.W. Baker, et al. (Eds.), *Membrane Separation Systems: Recent Developments and Future Directions*, Noyes Data Corporation, New Jersey, pp. 242–275, 1991.

- [145] CUSSLER, E.L., ARIS, R., BHOWN, A., On the limits of facilitated diffusion, *J. Membr. Sci.* 43 (2/3) 149–164, 1989.
- [146] PLATE, N.A., LEBEDEVA, T.L., SHANDRYUK, G.A., KARDIVARENKO, L.M., BAGREEV, V.V., On the mechanism of metal-ions facilitated transport through pseudo-liquid membranes, *J. Membr. Sci.* 104 (3) 197–203, 1995.
- [147] KOLEV, S.D., ARGIROPOULOS, G., CATTRALL, R.W., HAMILTON, I.C., PAIMIN, R., Mathematical modelling of membrane extraction of gold (III) from hydrochloric acid solutions, *J. Membr. Sci.* 137 (1/2) 261–269, 1997.
- [148] VOORT D., FR., Fourier transform infrared spectroscopy applied to food analysis. *Food Res Int.* 25, 397–403, 1992.
- [149] KIM, J.S., KIM, S.K., CHO, M.H., LEE, S.H., KIM, J.Y., KWON, S.-G., LEE, E.-H., Permeation of silver ion through polymeric CTA membrane containing acyclic polyether bearing amide and amine end-group, *Bull. Kor. Chem. Soc.* 22 (10) 1076–1080, 2001.
- [150] KIM, J.S., KIM, S.K., KO, J.W., KIM, E.T., YU, S.H., CHO, M.H., KWON, S.G., LEE, E.H., Selective transport of cesium ion in polymeric CTA membrane containing calixcrown ethers, *Talanta* 52 (6) 1143–1148, 2000.
- [151] LACAN, P., GUIZARD, C., LE GALL, P., WETTLLING, D., COT, L., Facilitated transport of ions through fixed-site carrier membranes derived from hybrid organic–inorganic materials, *J. Membr. Sci.* 100 (2) 99–109, 1995.
- [152] SOLE, K.C., FEATHER, A.M., COLE P.M., Solvent extraction in southern Africa: an update of some recent hydrometallurgical developments, *Hydrometallurgy* 78 (1/2) 52–78, 2005.
- [153] LLOYD, P.J.D., Principles of industrial solvent extraction, in: J. Rydberg, et al. (Eds.), *Solvent Extraction Principles and Practices*, Marcel Dekker, Inc., New York, 2004.
- [154] KOZLOWSKI, 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, *Sep. Sci. Technol.* 39 (13) 3127–3141, 2004.
- [155] KOZLOWSKI, C.A., JABLONSKA, J., Removal and separation of zinc and cadmium ions by amine solvent extraction and liquid membranes, *Przem. Chem.* 82 (1) 27–34, 2003.

- [156] KOZŁOWSKI, C.A., WALKOWIAK, W., PELLOWSKI, W., KOZIOL, J., Competitive transport of toxic metal ions by polymer inclusion membranes, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 253 (3) 389–394, 2002.
- [157] <http://merkezlab.nku.edu.tr>, Erişim Tarihi 17.02.2014
- [158] MITICHEA, L., TINGRY, S. SETA, P., SAHMOUNE, A., Facilitated transport of copper (II) across supported liquid membrane and polymeric plasticized membrane containing 3-phenyl-4-benzoylisoxazol-5-one as carrier, *Journal of Membrane Science*, 325, 605–611, 2008.
- [159] NAYL A.A., Extraction and separation of Co (II) and Ni (II) from acidic sulfate solutions using Aliquat 336, *Journal of Hazardous Materials* 173 223–230, 2010.
- [160] LIJUAN, W., Extraction study of Cd (II) and Cu (II) using Aliquat 336, tez, Australi, 1998.

## ÖZGEÇMİŞ

Yasemin Yıldız, 12.01.1984'de Samsun' da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Sakarya'da tamamladı. 2006 yılında SAÜ Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümünü bitirdi. 2008 yılında SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizikokimya Anabilim Dalında yüksek lisansını tamamladı. 2009 – 2010 arasında Neutec Ltd. Şti.nde Arge Analisti olarak çalıştı. 2010 yılında SAÜ Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulunda başladığı Öğretim Görevliliği'ne halen devam etmektedir.